République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA
Faculté de Technologie
Département de Génie de Procédés et Environnement

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER

***En vue de l'obtention du Diplôme de Master en Génie des* Procédés**

Option : Génie Chimique

Thème

MODELISATION DE LA MASSE VOLUMIQUE DES MELANGES BINAIRES DE LIQUIDES IONIQUES A L'AIDE DE TECHNIQUES INFORMATIQUES INTELLIGENTES.

Présenté par :

Mohamed Ridha SAID

Zineb TOUATI

Proposé et Dirigé par :

Dr. Cherif SI-MOUSSA

Promotion 2019/2020

Remerciement

Il est agréable d'exprimer notre gratitude premièrement à notre ALLAH, La source de toute connaissance qui nous a offert la volonté et la patience pour accomplir ce travail.

Nous sommes profondément reconnaissants à notre superviseur le **Dr. Cherif SI-MOUSSA**, pour son encadrement, sa disponibilité et son sens de l'écoute et de l'échange. Et pour nous avoir donné des conseils et un feedback tout au long de ce projet.

Nous tenons à exprimer nos plus vifs remerciements au président du jury **Pr. Othmane BENKORTBI** et nous voudrions également remercier les membres du jury le **Dr. Z. FERGANI** et le **Dr. M. LAIDI** pour nous avoir fait l'honneur et le plaisir d'accepter et de juger notre travail.

Nous exprimons également notre plus profonde gratitude à tous nos professeurs pour la formation qu'ils nous ont donnée pendant nos études universitaires et surtout **Dr. Cherif SI-MOUSSA**,

Nous tenons à remercier toutes les personnes qui ont contribué, directement ou indirectement, à la réalisation de cette thèse.

Le grand remerciement nous le gardons pour nos parents qui ont toujours veillés sur nous et sur notre avenir.

Que le Tout-puissant Allah vous bénisse tous abondamment.

Dédicaces

Un tel travail un effort soutenu qui n'aurait fort probablement pas en lieu sans la présence d'être chers que je veux remercier.

Je tien a remercié en premier tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à faire ce travail

Mon enseignant et encadreur : Dr . Chérif si_ moussa

Tous les enseignants du département d'aménagement université yahai feres

Je remercie aussi Dr . Chérif si_ moussa

Pour leur aide et précieux conseils ainsi que tous les enseignants qui ont assuré notre formation en cursus universitaire

A la mémoire de mon père ***said abderrahmane*** *qui rêvait de ce jour*

A ma trecher ***maman***

A mes frères et sur tout ma petite sœur soundous ***aya***

S. Ridha

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

***A** mes chers parents,*

***A** mes sœurs et mes frères*

***A** tout membre de ma famille*

A** mes chères amies surtout Asmàa RAMDANI sans oublier la promotion de génie des procèdes de **2019/20

***A** tous ceux qui m'ont soutenu de près ou de loin.*

T. Zineb

Résumé

نمذجة كثافة الخلائط الثنائية للسوائل الأيونية باستخدام تقنيات الكمبيوتر الذكية.

الخلاصة: تعد كثافة السوائل الأيونية LIالنقية ومخالطها المائية و/او العضوية من الخصائص التي أثارت اهتمام الباحثين حيث تكون معرفة هذه الخاصية مهمة لتطبيقاتها على عمليات مثل نقل الحرارة، نقل الكتلة، التقطير، الذوبان، والامتصاص، إلخ. لذلك، فإن نمذجتها مهمة للغاية من وجهة نظر صناعية. فحصت هذه الدراسة قدرة وجدوى أربع طرق ذكاء حسابي (RNA،ANFIS ، SVM وGWO) واختبارها. تم تطبيق تقنيات النمذجة على البيانات التجريبية لكثافة 33 مزيجًا ثنائيًا (ماء (1) + سائل أيوني (2)، 9 أنظمة؛ مذيب عضوي (1) + سائل أيوني (2)، 20 نظامًا؛ سائل أيوني (1) + سائل أيوني (2)، 4 أنظمة). جميع النماذج المطورة صالحة إحصائيًا مع إجماليERAM يتراوح بين 0.11٪ و0.40٪. أظهرت مقارنة البيانات التجريبية والقيم المتوقعة باستخدام الطرق الأربعة (من حيث العديد من المقاييس الإحصائية) توافقًا جيدًا. ومع ذلك، كان تنبؤ RNA أفضل من الطرق الثلاثة الأخرى. كشف التشخيص بالطرق الإحصائية عن عدد من القيم المتطرفة، مما يجعل من الممكن إنشاء مجال قابلية تطبيق النماذج المحسنة

الكلمات المفتاحية السوائل الأيونية، الكثافة، الذكاء الحسابي،RNA ،ANFIS ،SVM ،GWO

MODELISATION DE LA MASSE VOLUMIQUE DES MELANGES BINAIRES DE LIQUIDES IONIQUES A L'AIDE DE TECHNIQUES INFORMATIQUES INTELLIGENTES.

Résumé : La masse volumique des LI purs et de leurs mélanges aqueux et/ou organiques est l'une des propriétés qui a suscitée l'intérêt des chercheurs. Où la connaissance de cette propriété est importante pour leurs applications à des processus tels que le transfert de chaleur, le transfert de masse, la distillation, la solubilité, l'absorption, etc. Par conséquent, sa modélisation est extrêmement importante d'un point de vue industriel. Cette étude a examiné la capacité et la faisabilité de quatre méthodes d'intelligence computationnelle (RNA, ANFIS, SVM et GWO) pour prédire la masse volumique de systèmes binaires contenant des LI. Pour construire et tester les modèles, les techniques de modélisation ont été appliquées aux données expérimentales de la masse volumique de 33 mélanges binaires (Eau(1) +LI(2), 9 systèmes ; Solvant organique(1) +LI(2), 20 systèmes ; LI(1)+LI(2), 4 systèmes). Les modèles développés sont tous statistiquement valables avec une ERAM globale comprise entre 0.11% et 0.40%. Une comparaison de données expérimentales et de valeurs prédites en utilisant les quatre méthodes (en termes plusieurs métriques statistiques) a montré un bon accord. Cependant, la prédiction par l'RNA était meilleure que les trois autres approches. Un diagnostic par des méthodes statistiques a révélé un certain nombre de données aberrantes, permettant ainsi d'établir le domaine d'applicabilité des modèles optimisés.

Résumé

Mots clés : Liquides ioniques, masse volumique, intelligence computationnelle, RNA, ANFIS, SVM, GWO.

DENSITY MODELLING OF BINARY MIXTURES OF IONIC LIQUIDS USING INTELLIGENT COMPUTER TECHNIQUES.

Abstract: The density of pure IL and their aqueous and/or organic mixtures is one of the properties that has attracted the interest of researchers. Where knowledge of this property is important for their application to processes such as heat transfer, mass transfer, distillation, solubility, absorption, etc. Therefore, its modelling is extremely important from an industrial point of view. This study examined the capability and feasibility of four computational intelligence methods (RNA, ANFIS, SVM and GWO) to predict the density of binary systems containing IL. To build and test the models, modelling techniques were applied to experimental density data of 33 binary mixtures (Water (1) +IL (2), 9 systems; Organic solvent (1) +IL(2), 20 systems; IL(1) +IL(2), 4 systems). The models developed are all statistically valid with an overall ERAM of between 0.11% and 0.40%. A comparison of experimental data and predicted values using the four methods (in terms of several statistical metrics) showed good agreement. However, the prediction by the RNA was better than the other three approaches. A diagnosis by statistical methods revealed a number of outliers, allowing the range of applicability of the optimized models to be established.

Key words: Ionic liquids, density, computational intelligence, ANN, ANFIS, SVM, GWO.

Table des matières

Table des matières.....I
Liste des figures.....V
Liste des tableaux.....VIII
Abréviation.....IX
Nomenclature et symbole.....X
INTRODUCTION GENERALE.....1
Chapitre I : Généralité sur les liquides ioniques.....3
I.1. Introduction.....3
I.2.Définition des liquides ioniques (LI).....4
I.3. Structure des liquides ioniques.....5
I .4. Historique.....8
I.5. Synthèses.....10
I.5.1 Réaction de quaternisation du noyau imidazole.....11
I.5.2. Réaction d'échange de l'anion.....12
I.5.3. Purification et pureté des IL.....13
I.6. Avantages.....13
I.7. propriété à l'état pur et à mélange.....14
I.7.1. Densité.....14
I.7.2. la tension superficielle.....15
I.7.3. Point de fusion.....16
I.7.4.Température de décomposition.....16
I.7.5.viscosité.....16
I.7.6. Toxicité et biodégradabilité.....17
I.7.7. Solubilité.....18
I.7.7.1. Solubilité dans l'eau.....18
I.7.7. 2-Solubilité dans les solvants organiques.....19
I.7.7.3. Solubilité dans l'eau et dans les solvants organiques.....19
I.8. Application.....20
I.8.1. Applications en électrochimie.....21
I.8.2. Applications en synthèse organique et en catalyse.....22
I.8.3. Applications dans le domaine des procédés de séparation.....22
I.8.3.1. Extraction liquide-liquide.....23
I .9. Conclusion.....25
Chapitre II: Méthodes d'intelligence computationnelle.....26

Tabele de matières

II.1 Introduction 26
II.2. Les réseaux de neurones 27
II.2.1.Anatomie d'un neurone biologique 27
II.2.2.Modélisation du cerveau par le réseau de neurones artificiels 29
II.2.4.Les fonctions de transferts 31
II.2.5.Définition du réseau de neurones 31
II.2.5.1.Apprentissage supervisé 32
II.2.5.2.Apprentissage non supervisé 32
II.2.6.Perceptron monocouche 32
II.2.7.Architecture du réseau multicouche 33
II.3.Le Modèle ANFIS 34
II.3.1.Définition 34
II.3.2.Architecture de l'ANFIS : 35
II.3.1.1. La première couche 35
II.3.1.2.La deuxième couche cachée 36
II.3.1.3. La troisième couche cachée 36
II.3.1.4. La quatrième couche cachée 37
II.3.1.5. La couche de sortie 37
II.3.2. Algorithme d'apprentissage de l'ANFIS 39
II.3.3. Avantages de l'ANFIS 41
II.4. Machine à vecteur Support et Kernel Machines (SVM) 41
II.4.2.Apprentissage statistique et SVM 42
II.4.3. SVM principe de fonctionnement général 43
II.4.3.1. Notions de base : Hyperplan, marge et support vecteur 43
II.4.3.2. Pourquoi maximiser la marge ? 45
II.4.3.3. Linéarité et non-linéarité 46
II.4.3.4. Cas non linéaire 47
II.4.4. Fondements mathématiques 48
II.4.4.1. Transformation des entrées 48
II.4.4.2. Le classifieur linéaire 49
II.4.4.3. Le classifieur non-linéaire 52
II.4.4.4. Le classifieur multi-classe 52
II.4.5. Comparaison entre techniques multi classes favorise 54
II.4.6. Les domaines d'applications 54
II.5. Optimiseur de loup gris (GWO) 54
II.5.1.Définition 54
II.5.2 Modèle mathématique et algorithme 56

II.5.3.Paramétrage du SVM à l'aide de l'algorithme GWO 58
II.5.4 Méthodologie 59
II.5.6. Applications GWO 60
II.6.conclusion 60
Chapitre III : Modélisation de la masse volumique des mélanges binaires de liquides ioniques : Résultats et interprétations 61
III.1 Introduction 61
III.2 Elaboration de la base de données 61
III.3 La modélisation par les méthodes d'intelligence computationnelle 63
III.3.1 Choix des variables d'entrée et de sortie 63
III.3.2 Division des données en ensemble d'apprentissage, test et validation 63
III.3.3 Critères statistiques 64
III.3.4 Modélisation par RNA 64
III.3.4.1 Choix des algorithmes d'apprentissage et les fonctions d'activation 64
III.3.4.2 Développement du modèle 64
III.3.4.3 Calcul des métriques statistiques et des erreurs 64
III.3.4.4 Evaluation graphique des modèles optimisés 66
III.3.4.5 Evaluation de la capacité d'interpolation et d'extrapolation du modèle neuronal optimal 69
III.3.4.6 Analyse de sensibilité 70
III.3.4.7 Diagnostic des points aberrants et domaine d'applicabilité du modèle neuronal optimisé 71
III.3.5 Modélisation par Système d'Inférence Neuro Floue Adaptatif 74
III.3.5.1 Développement de modèle 74
III.3.5.2 Métriques statistiques et calcul d'erreurs des modèles ANFIS optimisés 75
III.3.5.3 Evaluation graphiques des modèles ANFIS optimisés 75
III.3.5.4 Evaluation de la capacité d'interpolation et d'extrapolation du modèle optimisé ANFIS 78
III.3.5.5 Analyse de sensibilité du modèle ANFIS optimisé 79
III.3.5.6 Diagnostic des points aberrants et domaine d'applicabilité du modèle optimisé ANFIS 80
III.3.6 : Modélisation par GWO-SVMr 81
III.3.6.1 Développement de modèle 81
III.3.6.2 Métriques statistiques et calcul d'erreurs des modèles optimisés GWO-SVMr 82
III.3.6.3 Evaluation graphiques des modèles optimisé GWO-SVMr 83
III.3.6.4 Evaluation de la capacité d'interpolation et d'extrapolation du modèle optimisé GWO-SVMr 85
III.3.6.5 Analyse de sensibilité du modèle optimisé GWO-SVMr 86

III.3.6.6 Diagnostic des points aberrants et domaine d'applicabilité du modèle optimisé GWO-SVMr. 87
III.4 Comparaison des résultats des modèles optimisés 88
III.4.1 Comparaison des Erreurs Relatives Absolues Moyennes 88
III.4.2 Comparaison de la capacité de généralisation 88
III.5 Conclusion 89
Conclusion générale et perspectives 90
Références bibliographiques 92
Annexe A1 105
Critères statistiques : 105
Annexe A2 109

Liste des figures

Figure	Titre de figure	Page
Chapitre I		
Figure I.1	*Les cations les plus utilisés pour les liquides ioniques*	4
Figure I.2	*Les anions les plus utilisés dans les liquides ioniques*	5
Figure I.3	*Structure chimique des principaux cations LI rencontrés dans la littérature.*	6
Figure I.4	*Structure des liquides ioniques à motif 1-alkyl-3-méthylimidazolium.*	6
Figure I.5	*Représentation du liquide ionique 1-hexyl-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate. Les zones en rouge représentent les zones chargées (cation imidazolium et anion PF_6^-) et celle en vert la chaîne latérale hexyl apolaire.*	7
Figure I.6	*Différentes classes de liquides ioniques.*	8
Figure I.7	*Croissance mondiale en nombre des publications sur les liquides ioniques*	9
Figure I.8	*Données de tension superficielle pour les liquides ioniques purs, de 2001 à 2010*	15
Figure I.9	*Viscosité de différents liquides ioniques et moléculaires à température ambiante*	17
Figure I.10	*Applications des liquides ioniques*	21
Figure I.11	*Electrodéposition de métaux et d'alliages dans du chlorure de choline – IONMET.*	22
Figure I.12	*Réaction avec le [C4min] [hfac] (a) en contact avec une solution de cobalt (b).*	23
Figure I.13	*Structure crystalline de $[C_4min]$ $[Co(hfac)_3]$*	24
Figure I.14	*TOMATS*	24
Figure I.15	*Extraction du cuivre par TOMATS.*	25
Chapitre II		
Figure II.1	*anatomie d'un neurone biologique*	27
Figure II.2	*illustrant une synapse*	28
Figure II.3	*analogie entre le réseau de neurones biologiques et artificiels*	29
Figure II.4	*Modèle d'un neurone formel*	30
Figure II.5	*les fonctions de transfert les plus adoptées(a) l'échelon ; (b) fonction linéaire ; (c) La fonction de base radiale « Gaussienne » ; (d) sigmoïde*	31
Figure II.6	*Perceptron monocouche à n = 4 entrées et p = 3 sorties*	33
Figure II.7	*réseau de neurones multicouche*	34
Figure II.8	*Principe du système Neuro-flou.*	35
Figure II.9	*L'Architecture de l'ANFIS*	36
Figure II.10	*Exemple ANFIS à 2 entées avec 9 règles.*	37

Liste des figures

Figure II.11	*Réseau d'ANFIS*	38
Figure II.12	*Méthode d'apprentissage Hybride*	40
Figure II.13	*Séparation linéaire dans un espace à deux dimensions.*	42
Figure II.14	*Exemple d'un hyperplan séparateur*	43
Figure II.15	*Exemple de vecteurs de support*	44
Figure II.16	*Exemple de marge maximale (hyperplan valide)*	45
Figure II.17	***a)** Hyperplan avec faible marge, **b)** Meilleur hyperplan séparateur*	46
Figure II.18	*Exemple de classification d'un nouvel élément*	46
Figure II.19	***a)** Cas linéairement séparable **b)** Cas non linéairement séparable*	47
Figure II.20	*Exemple de changement de l'espace de données*	47
Figure II.21	*Principe des techniques SVM*	48
Figure II.22	*Exemple de recherche d'un hyperplan optimal*	49
Figure II.23	*Hyperplans séparateurs dans le cas de données linéairement non séparables*	51
Figure II.24	*SVM Multi-classe : la stratégie "un contre le reste"*	53
Figure II.25	*SVM Multi-classe : la stratégie "un contre un"*	53
Figure II.26	*Hiérarchie de leadership des loups gris*	55
Figure II.27	*Comportement de chasse du loup gris : (A) poursuite, approche et traque de la proie (B-D) poursuite, harcèlement et encerclement (E) situation stationnaire et attaque*	56
Figure II.28	*Mise à jour de la position en GWO*	57
Figure II.29	*Pseudo-code de l'algorithme GWO*	58
Figure II.30	*Organigramme du modèle GWO-SVM*	59
Chapitre III		
Figure III.1	*Diagramme de dispersion de la masse volumique calculée en fonction de la masse volumique expérimentale pour la topologie (4 :13 :1) du modèle neuronal optimal « trainbr, logsig ».*	67
Figure III.2	*L'erreur relative (%) de la masse volumique pour la topologie (4 :13 :1) du modèle neuronal optimal « trainbr, logsig »*	68
Figure III.3	*Histogramme de distribution ER [%] pour la topologie (4 :13 :1) du modèle neuronal optimal « trainbr, logsig »*	69
Figure III.4	*Isothermes de la variation de masse volumique en fonction de la composition des mélanges binaires de Acetonitrile(1) + [C2MIm][EtSO4](2) du modèle de RNA (trainbr,logsig)*	70
Figure III.5	*L'importance relative (%) des variables par la méthode des poids pour la topologie (4 :13 :1) du modèle neuronal optimal « trainbr, logsig »*	71
Figure III.6	*L'importance relative (%) des variables par la méthode de Garson pour la topologie (4 :13 :1) du modèle neuronal optimal « trainbr, logsig »*	71
Figure III.7	*Diagnostic des données potentiellement suspectes et domaine d'applicabilité du modèle du modèle neuronal optimal « trainbr, logsig ».*	73
Figure III.8	*Diagramme de dispersion de la masse volumique calculé en fonction de la masse volumique expérimentale obtenu pour le modèle optimisé par la méthode de système d'inférence*	77

	neuro-floue adaptative utilisant la fonction d'appartenance ***gbellmf*** *de MATLAB.*	
Figure III.9	*L'erreur relative (%) de la masse volumique par le modèle de RNA (trainlm, tansig)*	78
Figure III.10	*Histogramme de distribution ER [%] pour le modèle optimisé par la méthode de système ANFIS utilisant la fonction d'appartenance* ***gbellmf*** *de MATLAB.*	78
Figure III.11	*Isothermes de la variation de masse volumique en fonction de la composition des mélanges binaires de [C2MIm] [BTI]-Dimethyl sulfoxide du modèle optimisé par la méthode de système ANFIS utilisant la fonction d'appartenance* ***gbellmf*** *de MATLAB.*	79
Figure III.12	*Résultats de l'analyse de sensibilité réalisée sur le modèle optimisé par la méthode de système ANFIS utilisant la fonction d'appartenance* ***gbellmf*** *de MATLAB.*	80
Figure III.13	*Diagnostic des données potentiellement suspectes et domaine d'applicabilité du modèle optimisé par la méthode de système ANFIS utilisant la fonction d'appartenance* ***gbellmf*** *de MATLAB.*	81
Figure III.14	*Organigramme du nouveau modèle GWO-SVMr proposé.*	82
Figure III.15	*Diagramme de dispersion de la masse volumique calculée en fonction de la masse volumique expérimentale pour le modèle optimisé par la méthode GWO-SVMr utilisant les fonctions Kernel* ***gaussian*** *de MATLAB.*	84
Figure III.16	*Distribution de l'erreur relative moyenne (%) de la masse volumique pour le modèle optimisé par la méthode GWO-SVMr utilisant les fonctions Kernel* ***gaussian*** *de MATLAB*	85
Figure III.17	*Histogramme de distribution ER [%] pour le modèle optimisé par la méthode de GWO-SVMr utilisant les fonctions Kernel* ***gaussian*** *de MATLAB.*	85
Figure III.18	*Isothermes de la variation de masse volumique en fonction de la composition des mélanges binaires de [C2MIm][BTI]-Dimethyl sulfoxide du modèle optimisé par la méthode GWO-SVMr utilisant la fonction Kernel* ***gaussian*** *de MATLAB.*	86
Figure III.19	*Résultats de l'analyse de sensibilité réalisée sur le modèle optimisé par la méthode GWO-SVMr utilisant la fonction Kernel* ***gaussian*** *de MATLAB.*	87
Figure III.20	*Diagnostic des données potentiellement suspectes et domaine d'applicabilité du modèle optimisé par la méthode GWO-SVMr utilisant la fonction Kernel* ***gaussian*** *de MATLAB.*	87
Figure III.21	*Comparaison des ERAM% de base entière.*	88

Liste des tableaux

Tableau	Titre de tableau	Page
Chapitre I		
Tableau I.1	*Solubilité du binaire liquide ionique / eau à 25 °C.*	19
Chapitre II		
Tableau II.1	*les différentes couches d'un système ANFIS.*	38
Tableau	*Les paramètres à ajuster d'un système ANFIS.*	40
Chapitre III		
Tableau III.1	*La liste des cations.*	61
Tableau III.2	*La liste des anions.*	61
Tableau III.3	*Sources et domaines des données expérimentales des systèmes binaires tudiés.*	62
Tableau III.4	*Métriques statistiques pour les topologies utilisant l'algorithme d'apprentissage de retro-propagation de Levenberg-Marqhardt (fonction **trainlm** de MATLAB).*	65
Tableau III.5	*Calcul d'erreurs pour les topologies utilisant l'algorithme d'apprentissage de retro-propagation de Levenberg-Marqhardt (fonction **trainlm** de MATLAB).*	65
Tableau III.6	*Métriques statistiques pour les topologies utilisant l'algorithme de la régularisation Bayisienne (fonction **trainbr** de MATLAB).*	66
Tableau III.7	*Calcul d'erreurs pour les topologies utilisant l'algorithme de la régularisation Bayisienne (fonction **trainbr** de MATLAB).*	66
Tableau III.8	*Détails des paramètres d'apprentissage du système d'inférence floue (FIS).*	75
Tableau III.9	*Métriques statistiques pour les modèles optimisés par la méthode de système d'inférence neuro-floue adaptative utilisant les fonctions d'appartenance **gbellmf** et **gaussmf** de MATLAB.*	76
Tableau III.10	*Calcul d'erreurs pour les modèles optimisés par la méthode de système d'inférence neuro-floue adaptative utilisant les fonctions d'appartenance **gbellmf** et **gaussmf** de MATLAB.*	76
Tableau III.11	*Les paramètres des modèles optimisés par la méthode GWO-SVMr utilisant les fonctions Kernel **rbf** et **gaussian** de MATLAB.*	82
Tableau III.12	*Métriques statistiques pour les modèles optimisés par la méthode GWO-SVMr utilisant les fonctions Kernel **rbf** et **gaussian** de MATLAB.*	83
Tableau III.13	*Calcul d'erreurs pour les modèles optimisés par la méthode GWO-SVMr utilisant les fonctions Kernel **rbf** et **gaussian** de MATLAB.*	83
Tableau III.14	*Comparaison des écarts entre l'ERAM% de l'ensemble de test et de l'ensemble d'apprentissage pour les différents modèles développés.*	89

Abréviation

Abréviation	Signification
AARD	L’écart relatif absolu moyen
ANFIS	Adaptive Network Based Fuzzy Inference System
cal	Calculée
COV	composés organiques volatiles
Eq	équation
ER	erreur relative
EAM	Erreur absolue moyenne
EQM	Erreur quadratique moyenne
ERAM	erreur relative absolue moyenne
Exp	Expérimental
GWO	Grey Wolf Optimizer
HAP	hydrocarbures polyaromatiques
IC	l'Intelligence Computationnelle
IL	ionic Liquids
IONMET	New ionic Liquids solvent Technology to Transform Metal Finishing Products and Process
LI	Liquides ioniques
LSE	moindre carré de l'erreur
MLP	Multi-layer perception
REQM	Racine de l’erreur quadratique moyenne
RNA	Réseaux de neurones artificiels
RTIL	référence temprature ionic liquid
SIF	système d'inférence floue
SOV	solvants organiques volatils
SVM	Machine à vecteur de support
UV	Ultra-violet

Nomenclature et symbole

Symbole	Désignation	Unité
A_f	Facteur de précision	[-]
B_f	Facteur de biais	[-]
K	Fonction de noyau (kernelScale)	[-]
R	Coefficient de corrélation	[-]
R^2	Coefficient de détermination	[-]
T	Température	Kelvin
W	poids	[-]
X_{LI}	Fraction molaire	[-]
ρ	Masse volumique	$g.cm^{-3}$

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'utilisation de solvants organiques dans plusieurs industries expose de nombreux travailleurs à des risques de toxicité aigüe ou chronique, par voie respiratoire ou cutanée. Ces produits chimiques sont polluants, corrosifs ou irritants, neurotoxiques, certains sont cancérogènes, et parfois même à des doses et des durées d'exposition faibles. En bref, ils sont souvent considérés comme des matériaux nocifs à la santé publique et non écologiques. Les règlementations en matière d'utilisation des solvants organiques dans tous les pays du monde sont devenues de plus en plus strictes. C'est pourquoi plusieurs industries sont à la recherche de solvants verts pour substituer les solvants organiques.

Dans ce contexte, durant les deux dernières décennies, les liquides ioniques (LI) ont été le centre d'intérêt de recherches académiques afin d'étudier l'utilisation potentielle de ces composés comme alternative aux solvants organiques. Cet intérêt est reflété par le nombre de brevets et de publications qui ne cessent d'augmenter exponentiellement d'année en année. Ces publications concernent aussi bien les domaines d'application des LI, notamment le génie chimique, le génie pharmaceutique, la biotechnologie, l'énergétique, que la synthèse et la caractérisation physico-chimique, biologique et toxicologique des LI.

La plupart des liquides ioniques sont des sels [A][X] avec généralement un grand cation organique $[A]^+$ et un petit anion organique ou inorganique $[X]^-$, chacun avec une seule charge, de faible point de fusion, généralement liquide à la température ambiante, et certains ont acquis une attention croissante en tant que solvants propres et multifonctionnels pour une variété d'applications. Cette nouvelle classe de solvants présente généralement des propriétés intéressantes, à savoir une pression de vapeur négligeable dans des conditions relativement ambiantes ; stabilité thermique, chimique et électrochimique élevée ; et des propriétés largement ajustables en ce qui concerne la polarité, l'hydrophobicité et la miscibilité des solvants. Ces propriétés résultent d'une combinaison incomparable de caractéristiques moléculaires de leurs ions constitutifs. On estime qu'il existe des centaines de milliers de combinaisons d'ions simples pour fabriquer des liquides ioniques et un nombre presque infini (10^{18}) de mélanges liquides ioniques potentiels.

La connaissance des propriétés physico-chimiques de LI purs et de leurs mélanges aqueux et/ou organiques est à la fois fondamentale et nécessaire pour la conception et l'exploitation des procédés utilisant les LI. Les mesures expérimentales d'une quelconque propriété est en toute évidence le meilleur moyen pour accéder aux valeurs de cette propriété, mais celles-ci sont peu susceptibles d'être disponibles en raison du nombre énorme de composés (plusieurs millions) et des

gammes de températures, pressions et compositions de mélanges pour lesquelles des données sont requises. Il est clair donc que la voie expérimentale pour déterminer les propriétés pour ce nombre de mélanges LI potentiels est non seulement couteuse et laborieuse mais aussi impossible. Par conséquent, la modélisation pour l'estimation de ces propriétés à des fins de corrélation et/ou de prédiction a été et reste toujours intéressante du point de vue académique et industriel.

L'une des propriétés qui a suscitée l'intérêt des chercheurs est la masse volumique des LI purs et de leurs mélanges aqueux et/ou organiques. La connaissance de cette propriété est importante pour leurs applications à des processus tels que le transfert de chaleur, le transfert de masse, la distillation, la solubilité, l'absorption, etc. La masse volumique des liquides est déterminée par les forces de cohésion entre leurs molécules, à la suite de quoi la description théorique de la masse volumique est complexe. Au fil des ans, un certain nombre de modèles théoriques, empiriques et semi-empiriques ont été développés qui ne sont pas toujours applicables à tous les types de mélanges.

Les méthodes d'intelligence computationnelle telles que les Réseaux de Neurones Artificiels (RNA), Système d'Inférence Neuro Floue Adaptatif (ANFIS) et les Machines à Vecteurs de Support (SVM) ont été appliquées avec succès comme outils de régression des données.

L'objectif de ce travail est d'appliquer ces techniques afin de développer des modèles de corrélation et/ou prédiction la masse volumique des mélanges binaires de liquide ioniques.

Pour cela, nous avons organisé le mémoire comme suit :

1. Une introduction générale qui situe le contexte dans lequel s'inscrit ce travail, explicite la problématique et fixe les objectifs du présent travail.
2. Chapitre 1 présente des généralités sur les LI et leurs applications en génie des procédés.
3. Le 2ème chapitre présente l'état de l'art de la modélisation empirique et semi-empirique de la masse volumique des mélanges binaires.
4. Chapitre 3 est consacré aux résultats et interprétations de la modélisation de la masse volumique des mélanges binaires de LI à différentes températures et compositions par les méthodes décrites dans le 2ème chapitre.
5. Conclusion générale et perspectives.

Chapitre I : Généralité sur les liquides ioniques

Chapitre I : Généralité sur les liquides ioniques

I.1. Introduction

Actuellement, l'un des objectifs majeurs de la chimie réside en la recherche, la découverte et l'exploitation de méthodes respectueuses de l'environnement. Cette nouvelle chimie doit viser la prévention. Elle doit concevoir et mettre en œuvre des procédés propres et sûrs, moins coûteux en matières premières, en énergie, et limitant la production de déchets et d'effluents.

Dans les méthodes classiques de séparations, l'utilisation des solvants organiques est parfois une source significative de pollution, et depuis quelques années, les liquides ioniques sont apparus comme une nouvelle classe de solvants alternatifs aux SOV (solvants organiques volatils) dans le contexte de la « chimie verte » et du développement durable. Ces liquides connaissent un intérêt grandissant du fait de leurs remarquables propriétés telles que :

- Volatilité négligeable due à la faible pression de vapeur,
- Stabilité thermique élevée,
- Ininflammabilité,
- Grande capacité à dissoudre de nombreux composés organiques et inorganiques,
- Tolérance aux acides forts,
- Densité ionique élevée.

Ces propriétés sont modulables, il suffit en effet de changer la nature du cation ou de l'anion pour modifier l'une des caractéristiques.

Un grand intérêt se manifeste pour les liquides ioniques utilisés comme de nouveaux solvants non volatils dans différents domaines de recherche comme la synthèse organique ***(Chowdhury, Mohan et al. 2007),*** la catalyse **(*Welton 1999; Wasserscheid and Keim 2000; Olivier-Bourbigou, Magna et al. 2010)*** les matériaux ***(Lu, Yan et al. 2009)***, les techniques de séparations ***(Dietz 2006; Poole and Poole 2010)***, l'électrochimie ***(Wei and Ivaska 2008)*** et la biotechnologie ***(Jain, Kumar et al. 2005)***. Ce chapitre vise à présenter des généralités sur les liquides ioniques (définition, propriétés, avantages et applications)

I.2.Définition des liquides ioniques (LI)

La question de la définition d'un « liquide ionique » fait l'objet de nombreux débats depuis plusieurs années. Les liquides ioniques sont des sels organiques liquides se différenciant de l'ensemble des sels fondus liquides par une température de fusion inférieure à 100°C (arbitrairement fixée en référence à la température d'ébullition de l'eau) ***(Hagiwara and Ito 2000)*** mais un grand nombre d'entre eux sont liquides à température ambiante. Les liquides ioniques sont constitués d'un cation organique, associé à un anion organique ou inorganique de taille Variable. Les cations les plus couramment utilisés sont généralement volumineux et dissymétriques. Les plus classiques sont des ammoniums ou phosphoniums quaternaires mais de nombreux liquides ioniques sont à base de systèmes hétéroaromatiques comme les alkylpyridiniums, les tiazoliums, les thiazoliums ou encore des alkylpyrrolidiniums. Les plus étudiés sont les sels d'imidazoliums diversement substitués sur les atomes d'azote et de carbone (Figure 1.1).

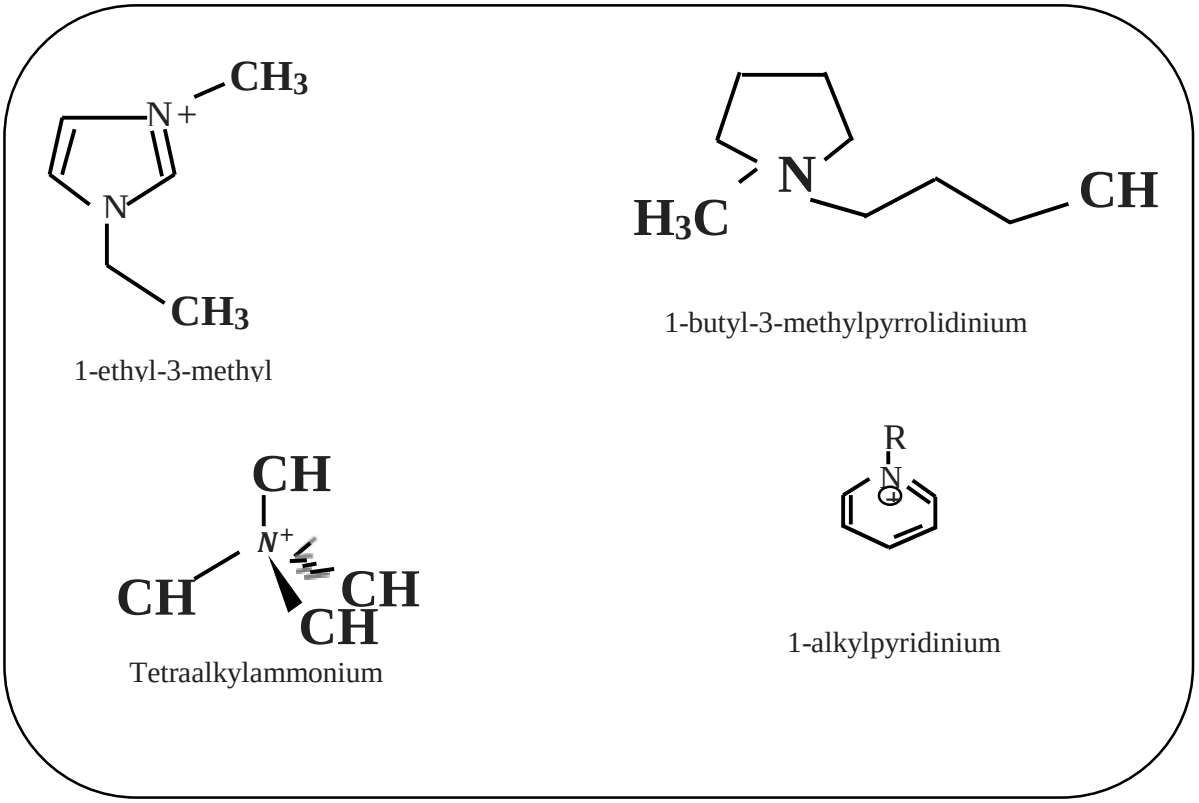


Figure II.1: *Les cations les plus utilisés pour les LI*

Les contres-ions mis en œuvre sont des anions inorganiques ou organiques. Les anions inorganiques tels que BF_4^-, PF_6^-, Cl^-,$AlCl_4^-$ sont les plus couramment utilisés en chimie organique ou organométallique pour conférer une solubilité recherchée aux espèces ioniques. Pour

ce qui est des anions organiques volumineux à charge délocalisée, les anions fluorocarboxylates ($CF_3CO_2^-$) et les dérivés sulfoniques ($CF_3SO_3^-$, $C_4F_9SO_3^-$, $N(CF_3SO_2)_2^-$) sont également très étudiés (Figure1. 2).

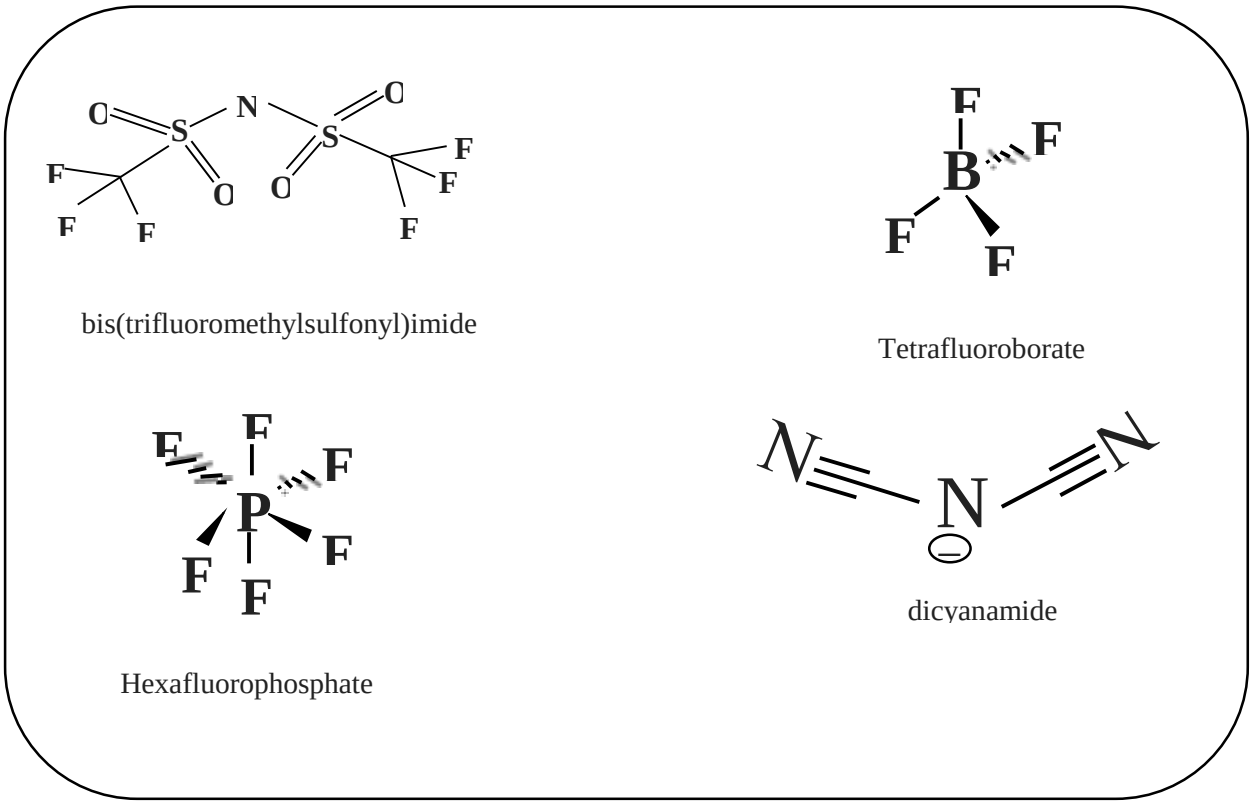


***Figure I.2** : Les anions les plus utilisés dans les LI*

I.3. Structure des liquides ioniques

Les liquides ioniques sont des sels organiques liquides se différenciant de l'ensemble des sels fondus par une température de fusion inférieure à 100°C (arbitrairement fixée en référence à la température d'ébullition de l'eau) mais un grand nombre d'entre eux sont liquides à température ambiante, appelée RTIL ***(Chowdhury, Mohan et al. 2007)***. Ces solvants sont formés par l'association de cations organiques et d'anions ; avec des variations presque infinies de structures aussi bien au niveau des anions que des cations. Parmi les cations les plus étudiés, on peut citer les ammoniums quaternaires et des composés aromatiques polycycliques tels que les noyaux imidazolium et pyrrolidinium, tandis que Les contres-ions les plus couramment utilisés sont soient des anions inorganiques tels que BF_4^-, PF_6^-, Cl^-, NO_3^-, $AlCl_4^-$, SbF_6^- etc…soient des anions organiques($CF_3SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$,$CF_3CO_2^-$ et $CH_3CO_2^-$ etc…). Les anions tétrafluoroborate

(BF_4^-) et hexafluorophosphate (PF_6^-) sont très utilisés en chimie organique ou organométallique car ils confèrent une solubilité recherchée aux espèces ioniques qui sont à la base de très nombreux sels liquides.

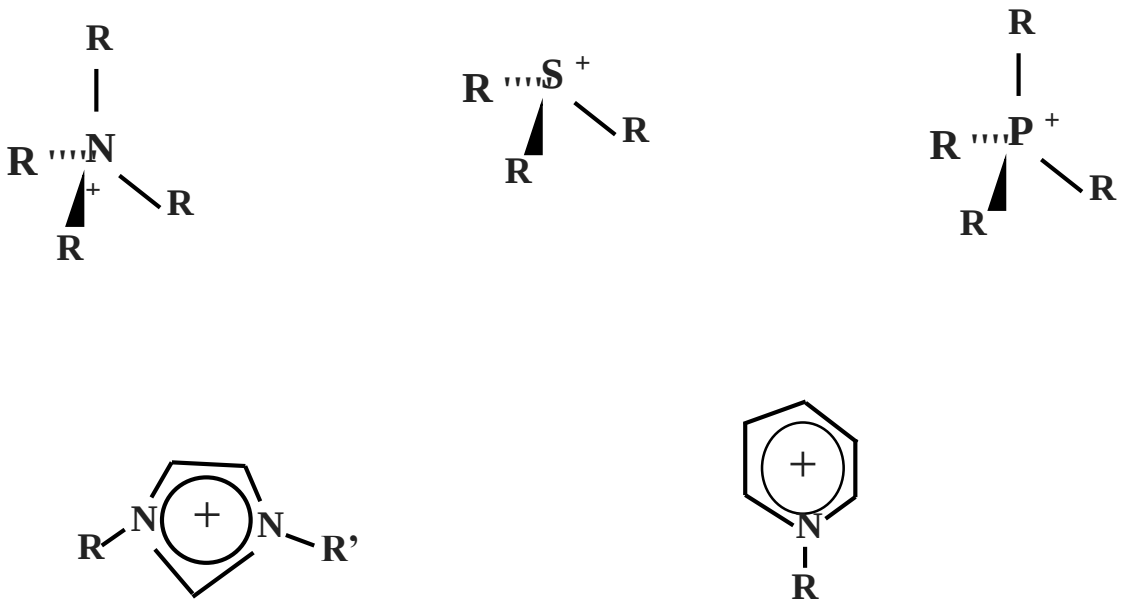


***Figure I.3** : Structure chimique des principaux cations LI rencontrés dans la littérature.*

Les liquides ioniques à base d'imidazolium (**Figures 1.4 & 1.5**) ont de fortes stabilités thermiques (> 400°C) et de faibles points de fusion, qui sont dues principalement à l'inefficacité de l'arrangement résultant du désordre de la position des cations dans leur structure cristalline.

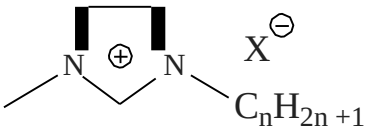


***Figure I.4**: Structure des liquides ioniques à motif 1-alkyl-3-méthylimidazolium.*

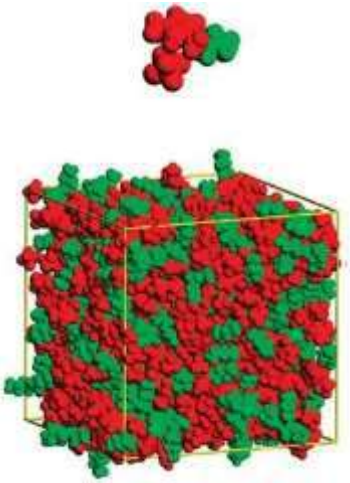


***Figure I.5**:Représentation du liquide ionique 1-hexyl-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate. Les zones en rouge représentent les zones chargées (cation imidazolium et anion PF6-) et celle en vert la chaîne latérale hexyl apolaire.*

Les LI sont regroupés en trois familles : les LI de première génération, de deuxième génération et les LI à tâche spécifique ou de troisième génération (**Figure 1.6**). Dans la littérature, les liquides ioniques de première génération sont caractérisés par la nature de leurs anions qui sont des chloroaluminates ***(Wilkes 2002),(Sun, Forsyth et al. 1998)***. En général, les liquides ioniques à anion halogénure sont désignés comme étant ceux de première génération ***(Cravotto, Gaudino et al. 2008),(El Seoud, Koschella et al. 2007)***. Quant aux liquides ioniques de deuxième génération appelés également liquides ioniques stables à l'air et dans l'eau, ils possèdent des anions qui sont inorganiques ou organiques. L'appartenance à la famille des liquides ioniques de troisième génération correspond à une utilisation pour une tâche spécifique plus qu'à la nature des ions qui constituent ces liquides ioniques.

En effet, les liquides ioniques à tâche spécifique sont caractérisés par le fait que le cation et/ou l'anion comportent un groupe fonctionnel.

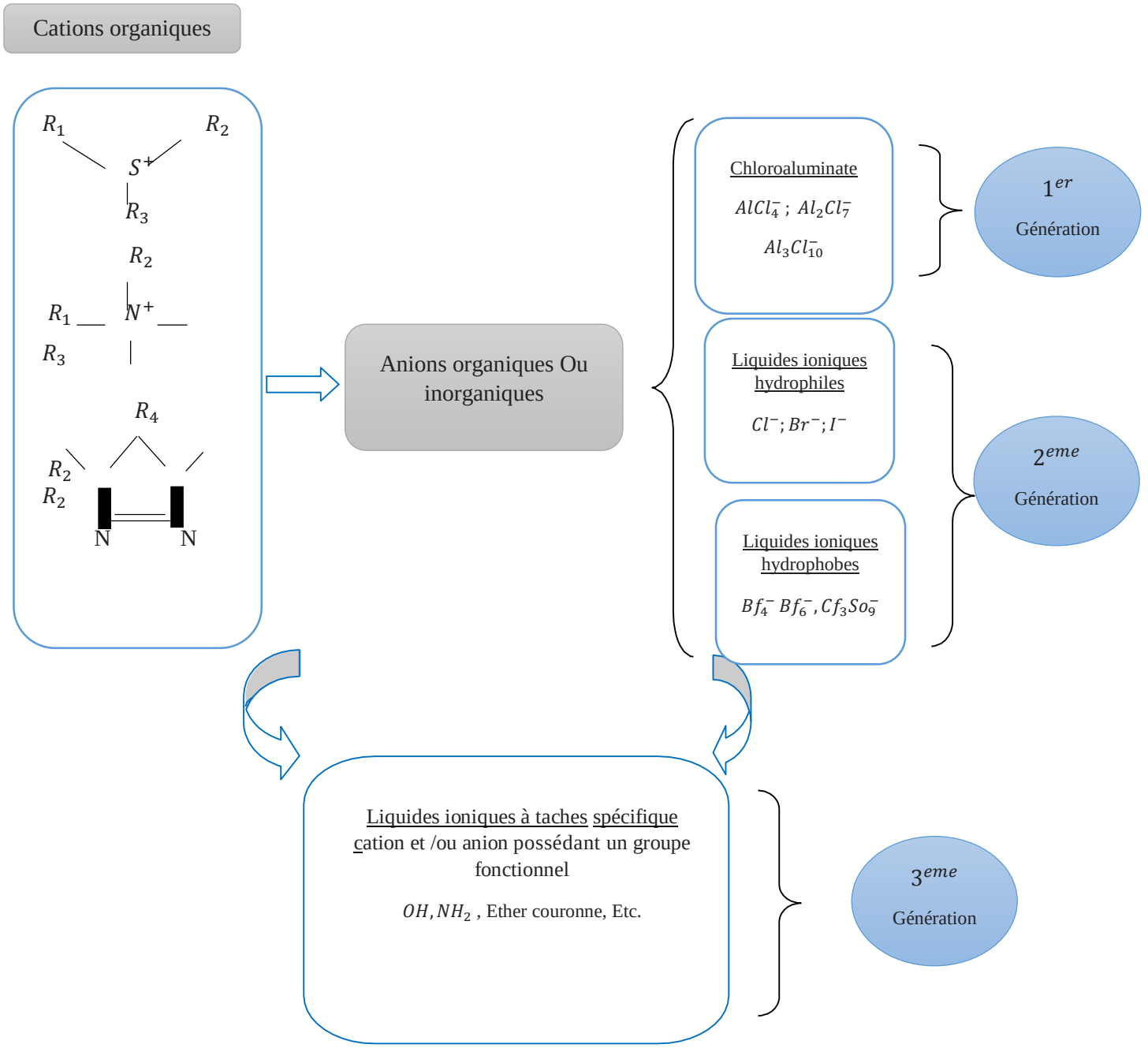


Figure I.6: *Différentes classes de liquides ioniques.*

I .4. Historique

Le nombre de publications portant sur les liquides ioniques a augmenté de façon quasi exponentielle (***Figure 1.7***) ***(Zhang, Lu et al. 2009)***. L'engouement que suscitent ces produits, sortis de l'ombre depuis les années 70 va plus loin que la simple curiosité scientifique. Ces sels ont la

particularité d'être à l'état liquide à température ambiante. De fait, ils constituent une nouvelle classe de solvants dont les propriétés intéressent de plus en plus les industriels.

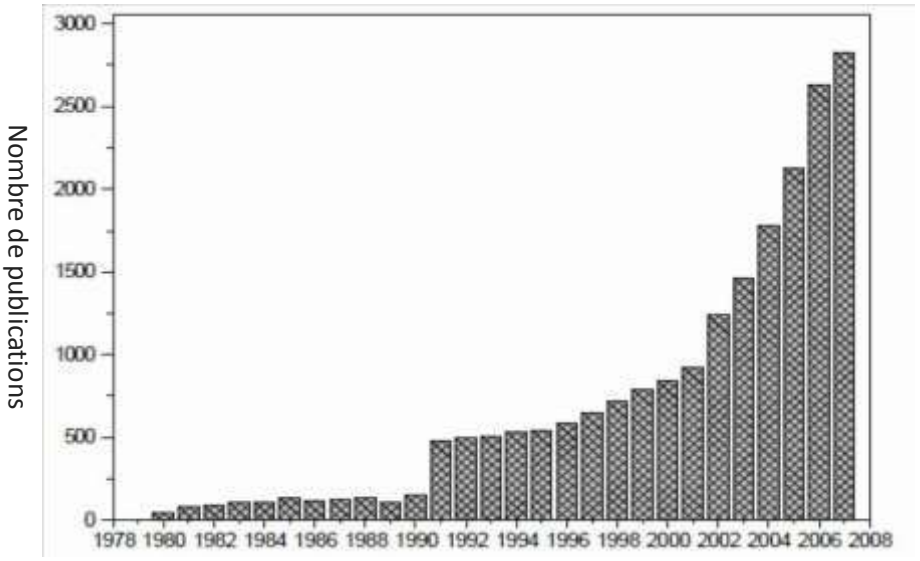


***Figure I.7**: Croissance mondiale en nombre des publications sur les liquides ioniques*

Le premier liquide ionique a été rapporté il y a presque un siècle par Walden (1914) ***(Walden 1914)***, qui a protoné l'éthylamine avec de l'acide nitrique pour conduire au nitrate d'ethylalmmonium $EtNH_3^+, NO_3^-$ qui a un point de fusion de 14°C. Un programme sera lancé pour développer ce type de composé dans des applications comme les liquides de propulsion des fusils marins et de l'artillerie navale et débouchera sur la découverte de nitrates plus complexes et la prise de nombreux brevets ***(Wilkes 2002)***.

Dans les années soixante, le développement des LI sera relancé par le Pr.John Yoke de l'Université d'Etat de l'Oregon quant à la formation d'un liquide résultant du mélange de deux solides, le chlorure de cuivre et le chlorure d'alkylammonium selon l'éq : éthylammonium

$$CuCl_{(s)} + Et_3NHCl_{(s)} \rightarrow Et_3NHCuCl_2 \qquad \textbf{(1. 1)}$$

Ce n'est qu'à la fin des années 70 que des liquides ioniques composés d'anions comme les chloroaluminates ou de cations tels que les alkylphosphoniums furent synthétisés. Ils représentent la « première génération » de liquides ioniques, basés sur le contre-ion $AlCl_4^-$ ou $Al_2Cl_7^-$, mais comportent un inconvénient majeur du fait de ne pas être stables à l'air.

Depuis, de nombreux développements ont permis de résoudre ce point sensible de la stabilité chimique des LI, ce qui a permis d'élargir leur champ d'application à tous les domaines de chimie.

L'intérêt des liquides ioniques n'est apparu qu'après la découverte des liquides ioniques binaires formés à partir de mélanges de chlorure d'aluminium et de N- alkylpyridinium ***(Chum, Koch et al. 1975)*** ou chlorure de 1,3-dialkylimidazolium ***(Wilkes, Levisky et al. 1982)***.

En 1992, des liquides ioniques stables à l'humidité et à l'air, basés sur le cation 1- éthyl-3-méthylimidazolium avec le tétrafluoroborate ou l'hexafluorophosphate comme anions ont été synthétisés par Wilkes et Zaworotko ***(Wilkes and Zaworotko 1992)***.

D'autres liquides ioniques basés sur des anions plus hydrophobes tels que PF_6 trifluorométhanesulfonate ($CF_3SO_3^-$), bis (trifluorométhanesulfonyl) amide [$(CF_3SO_2)_2N^-$] et tris (trifluorométhanesulfonyl) méthide [$(CF_3SO_2)_3C^-$] ont été développés ***(Bonhote, Dias et al. 1996; Macfarlane, Meakin et al. 1999; BENDIAB 2014)***. Ces liquides ioniques ont reçu une attention intense, non seulement en raison de leur faible réactivité avec l'eau, mais aussi pour leurs larges fenêtres de stabilité électrochimique.

Ces dernières années, le remplacement des solvants organiques nocifs et volatils traditionnellement utilisés dans l'industrie par les liquides ioniques est devenu d'un intérêt important, comme partie de la chimie verte. Par conséquent, les nouveaux composés LI sont examinés de manière approfondie. La modification de cation et le choix d'anion aussi bien que l'énorme nombre de leurs combinaisons possibles ont laissé améliorer leurs propriétés physiques et chimiques.

Beaucoup de travaux ont été effectués récemment afin d'estimer leur toxicité. Certaines questions importantes telles que le cycle de vie d'un liquide ionique : la pureté, la stabilité, la biodégradabilité et la régénération ont été intensément étudiées. De plus en plus, les liquides ioniques devenant disponibles dans le commerce, montrent les perspectives prometteuses dans des applications diverses comprenant la catalyse, la science des matériaux, et la technologie de séparation, etc... ***(Wu, Zhang et al. 2004)***.

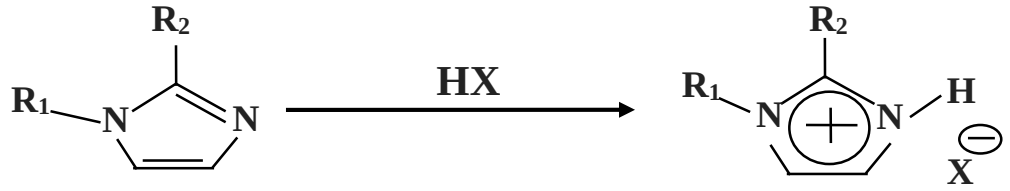
I.5. Synthèses

Ces dix dernières années connaissent une croissance importante du nombre de liquides ioniques synthétisés. Cependant, ils sont constitués pour la plupart d'un cation imidazolium, d'autres sont des sels de phosphonium ou de sulfonium mais leurs synthèses sont semblables. La première étape est l'alkylation d'une amine / phosphine ou d'un sulfure pour former intermédiairement un sel. Cette étape de quaternisation de l'hétéroatome consiste en une substitution nucléophile S_N2 sur un halogénoalcane. Puis, le sel subit une métathèse d'anions

I.5.1 Réaction de quaternisation du noyau imidazole

La préparation du cation peut être effectuée soit par protonation en milieu acide soit par quaternisation d'une amine par un halogénure d'alcane.

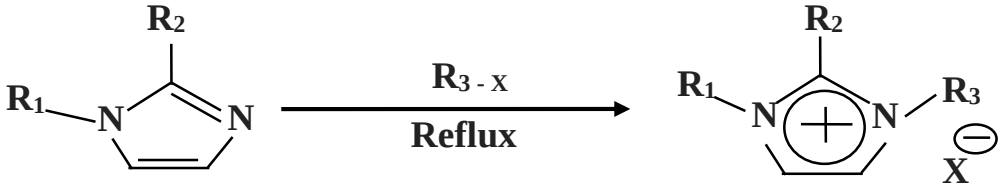
- La protonation des imidazoles par un acide conduit directement aux sels d'imidazoliums désirés. Cette technique ne permet pas la préparation de sels d'imidazoliums alkylés en position 3 ***(Wasserscheid and Welton 2008), (Wasserscheid and Welton 2003)***.



R_1 et R_2 = alkyl, H . X = Cl, NO_3, BF_4, PF_6

(1.2)

- La substitution nucléophile d'halogénures d'alcanes par les imidazoles conduit avec de bons rendements aux halogénures d'imidazoliums correspondants ***(Wasserscheid and Welton 2003).*** Cette méthode a l'avantage d'utiliser des réactifs commerciaux et bon marché mais nécessite souvent la distillation des réactifs et des temps de réaction importants (plusieurs jours avec les chloroalcanes) même s'ils peuvent être réduits par utilisation des micro-ondes ***(Deetlefs and Seddon 2003), (Namboodiri and Varma 2002)***, des ultrasons ***(Lévêque, Luche et al. 2002)*** ou en opérant sous pression



$R_1, R_2\ et\ R_3 = alkyl$ X = Cl, Br,I

(1.3)

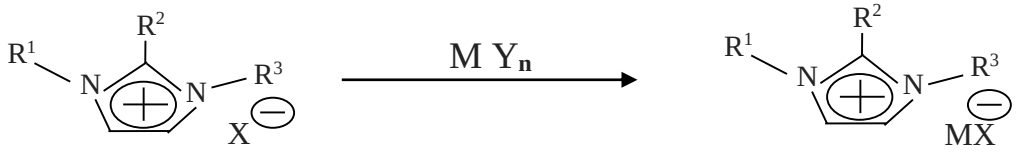
La réactivité des halogénures d'alcanes croit dans l'ordre : Cl > Br > I, les fluorures ne pouvant être préparés de cette manière. La réaction de quaternisation d'amine par des triflates ou des tosylates est également possible du fait de la présence d'un très bon groupe partant et peut être réalisée à température ambiante. Ces réactions peuvent être effectuées sans solvant mais dans tous les cas, cette étape est réalisée sous atmosphère inerte du fait du caractère extrêmement hygroscopique voir hydrolysable des réactifs et des produits.

La décantation en fin de réaction permet d'éliminer l'excès de solvant et de réactifs, les sels d'imidazolium étant généralement plus denses que les solvants organiques mais par précaution, le produit est généralement traité sous vide avant usage pour éviter toutes traces d'eau ou de produits volatils. Le cation, une fois préparé, peut être également purifié par recristallisation ou lavé avec un solvant non-miscible ***(Wasserscheid and Welton 2003)***.

I.5.2. Réaction d'échange de l'anion

La réaction d'échange de l'anion peut se diviser en deux catégories : traitement direct du sel d'imidazolium par un acide de Lewis ou réaction d'échange par métathèse d'anions.

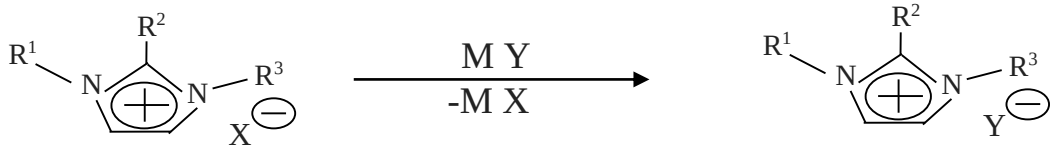
- Le traitement d'un halogénure d'imidazolium avec un acide de Lewis MXn conduit à la formation d'un contre-ion métallique ***(Lecocq, Graille et al. 2005), (Abbott 1993)***.



M = Al, Cu, Sn, Fe,Zn. **(1.4)**

Cette réaction est relativement exothermique et doit être réalisée en conditions anhydres.

- Il est possible de réaliser l'échange de l'anion des sels d'imidazoliums avec un autre sel inorganique ***(Wasserscheid and Welton 2008),(Wasserscheid and Welton 2003)***.



MY=LiNTf2, NaOTf , NaPF6, NaBF4 **(1.5)**

Cette réaction conduit aux LI avec de hauts rendements et une très bonne pureté. L'inconvénient de cette technique est lié à l'échange incomplet des halogénures qui peut conduire à la contamination du LI. Par conséquent, un grand soin doit être apporté lors de la phase de lavage du LI.

I.5.3. Purification et pureté des IL

La pureté des LI est un paramètre important pour la plupart des applications car la présence d'impuretés peut gravement affecter les propriétés physico-chimiques des LI.

Comme les LI sont très peu volatils, la purification par distillation n'est pas envisageable excepté dans des conditions sévères ***(Earle, Esperança et al. 2006)***. La purification par chromatographie est également délicate dans la mesure où les LI ont tendance à s'absorber sur les phases stationnaires ***(Stepnowski, Nichthauser et al. 2006)***. Par conséquent, un grand soin doit être apporté lors de la synthèse des LI afin de limiter tant que possible les impuretés présentes dans le produit final notamment les traces d'eau, d'halogénures et d'imidazole de départ ***(Cornils, Herrmann et al. 2008)***.

Il est possible de mesurer la quantité d'eau présente dans les LI par dosage Karl- Fischer, par spectroscopie infra-rouge, par spectroscopie UV ou par spectrométrie de masse ***(Cammarata, Kazarian et al. 2001),(Alfassi, Huie et al. 2003)***. La détection de traces d'halogénures est généralement réalisée par un test au nitrate d'argent mais ces impuretés peuvent être quantifiées par analyse élémentaire, par chromatographie ionique, ou par électrophorèse capillaire ***(Billard, Moutiers et al. 2003),(Berthier, Varenne et al. 2004)***. La présence d'imidazole de départ peut être détectée par un test colorimétrique au chlorure de cuivre(II) ***(Berthier, Varenne et al. 2004)***.

I.6. Avantages

- On peut optimiser leurs caractéristiques pour une application donnée en modifiant la nature du couple anion/cation.
- La vitesse des réactions, la sélectivité et le rendement sont souvent meilleurs dans les liquides ioniques.
- Leur non volatilité est mise à profit dans de nombreux processus chimiques, car elle garantit notamment une non-exposition des opérateurs aux vapeurs de solvant.

Les liquides ioniques possèdent une pression de vapeur nulle aux conditions ambiantes et sont donc non-volatils et permettent d'éviter les problèmes de sécurité et de pollution lié à l'évaporation du solvant. Les liquides ioniques sont des bons solvants pour les sels et sont miscibles dans d'autres solvants. Le produit organique de la réaction peut facilement être extrait des liquides ioniques dans lesquels sont présents les catalyseurs. Le catalyseur peut être ainsi être séparé des produits et réutilisé.

Bien que l'extraction nécessite l'utilisation d'un solvant organique, le procédé de réutilisation du catalyseur et du solvant reste bénéfique pour l'environnement. De plus, une distillation peut aussi permettre de recueillir le produit.

Cependant la totalité des effets des liquides ioniques sur l'environnement n'a pas été complètement étudié.

Les liquides ioniques peuvent être fonctionnalisés. L'ajout d'un groupement peut augmenter le caractère recyclable d'un liquide ionique **(1)**

I.7. propriété à l'état pur et à mélange

Les liquides ioniques présentent un certain nombre de propriétés physico- chimiques qui font d'eux une classe de solvants très convoitée: leur facilité de préparation, leur haute stabilité thermique (qui les placent avantageusement en solvant de choix pour les réactions à haute température) ainsi qu'une pression de vapeur saturante négligeable qui les rend non inflammables ***(Liu, Jiang et al. 2005)***. Cela présente l'inconvénient d'empêcher une purification par distillation, mais en revanche il est possible de séparer rapidement les produits de réactions du solvant par cette même opération de distillation.

Les propriétés des LI sont principalement liées à leur possibilité d'agir en tant que donneur ou accepteur de liaison d'hydrogène ***(Berthier, Varenne et al. 2004)***. Les interactions de Van Der Walls sont un des paramètres important qui dépendent fortement du type d'anion mis en jeu. On peut ainsi noter que les liquides ioniques ayant un anion tétrafluoroborate (BF4) ont une viscosité plus faible que ceux possédant un contre-ion hexafluorophophate ($PF6^-$).

I.7.1. Densité

La grande majorité des liquides ioniques possèdent une densité plus importante que l'eau et comprise entre 1 et 1,6 $g.cm^{-3}$. Il a été montré que la densité diminuait avec l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle pour un cation de type imidazolium ***(Zahn, Bruns et al. 2008)*** ainsi que pour les sels de type ammonium ou sulfonium. Généralement, la densité diminue dans l'ordre suivant***(Ohno 2008)***

pyridinium > imidazolium > ammonium > piperidinium

La densité est également affectée par l'anion et devient plus lourde par l'introduction d'éléments lourds tels que les chaînes fluoroalkyles***(Ohno 2008)***.

I.7.2. la tension superficielle

La tension superficielle est l'une des principales propriétés des liquides révèle des informations utiles sur leur surface, les interactions intermoléculaires et le transfert d'énergie où la masse à travers l'interface ***(Bagheri and Moradian 2014)***. Dans les processus industriels tels que les transitions de phase, l'ébullition, la condensation, l'absorption et la distillation, l'écoulement des canaux à micro-échelle et les détergents, la tension superficielle joue un rôle fondamental. En raison des applications répandues des mélanges liquides dans divers industriels, la prédiction de leur tension superficielle revêt une importance particulière. Les principaux facteurs pouvant affecter la tension superficielle de la solution sont température et concentration. A une température donnée, la tension superficielle n'est souvent pas une fonction linéaire de la composition. De nombreuses études suggèrent que cette non-linéarité est associée à la surface enrichissement d'une espèce dans la couche superficielle. À cet égard, les molécules ayant une tension superficielle plus faible sont généralement enrichies (ou préférentiellement adsorbé) en surface. Ce processus pourrait conduire à une différence substantielle de compositions entre le liquide en vrac et les régions de surface. Plusieurs facteurs affectent ce phénomène d'enrichissement de surface complexe, comme l'interaction entre les molécules.

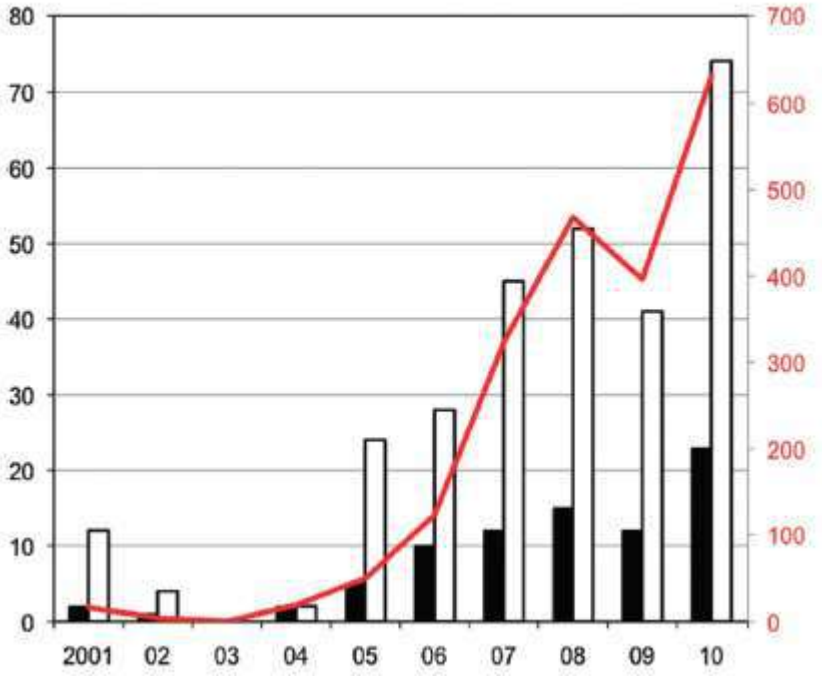


Figure I.8: *Données de tension superficielle pour les liquides ioniques purs, de 2001 à 2010 (Tariq, Freire et al. 2012)*

I.7.3. Point de fusion

D'après la définition d'un liquide ionique, un sel fondu est considéré comme liquide ionique lorsque son point de fusion est inférieur à 100 °C. La température de fusion est influencée entre autre par la structure des ions (symétrie) et les interactions entre eux (formation de liaisons hydrogène et interactions de Van der Waals). Pour exemple, l'influence de la symétrie du cation 1,3-dialkylimidazolium sur la valeur du point de fusion des liquides ioniques a été étudiée par Ngo et al***(Ngo, LeCompte et al. 2000)***.Ils observent une diminution du point de fusion lorsqu'il y a une forte asymétrie des substituants du cation imidazolium. Le point de fusion dépend également de la longueur de la chaîne alkyle greffée sur le cation.***(Holbrey, Seddon et al. 1999; Dzyuba and Bartsch 2001; Visser, Holbrey et al. 2001)*** Concernant l'effet de l'anion sur le point de fusion, les résultats indiquent que dans le cas des liquides ioniques constitués de cations imidazolium combinés avec des anions TfO^- ou NTf_2^-, de faibles valeurs de points de fusion sont mesurées. Ce constat est probablement attribué à une importante délocalisation de la charge sur l'anion, et à une faible interaction par liaisons hydrogène.***(Pringle, Golding et al. 2003)***

I.7.4.Température de décomposition

Etant donné que les liquides ioniques présentent une faible tension de vapeur, leur température maximale d'utilisation est fixée par la température de décomposition. Généralement, les cations imidazolium ont des températures de décomposition supérieures à celles des cations ammonium, permettant leur utilisation à des températures supérieures à 250°C et dans certains cas à 400 °C ***(Rousseau, Palacín et al. 1996)***.Mais la nature de l'anion a aussi une influence sur la température de dégradation des liquides ioniques. En effet, les températures de décomposition les plus élevées sont observées pour des anions engendrant les plus faibles interactions intermoléculaires selon l'ordre : $PF_6^- > NTf_2^- > BF_4^- > I^- > Br^- > Cl^-$.

I.7.5.viscosité

La viscosité des liquides ioniques est généralement supérieure à celle des solvants organiques conventionnels. Les valeurs de viscosité des liquides ioniques de type 1,3-dialkylimidazolium sont comprises entre 40 à 1000 mPa.s à température ambiante. Elles sont plus élevées que les viscosités de l'eau, de l'éthylène glycol et du glycérol à 25 °C qui sont respectivement : 0,89 16,1 et 934 mPa.s. La viscosité est évaluée essentiellement par leur capacité à former des liaisons hydrogène et par la force des interactions de Van der Waals ***(Rousseau, Palacín et al. 1996).*** Une élongation de la chaîne alkyle entraine une augmentation de la viscosité. Pour un même cation, la viscosité diminue dans le sens : $Cl^- > PF_6^- > BF_4^- > NTf_2^-$. Une viscosité plus faible est observée dans le cas des

liquides ioniques constitués de l'anion NTf_2^- en raison d'une délocalisation importante de la charge sur l'anion et d'un affaiblissement des liaisons hydrogène.

D'autre part, la viscosité se trouve également fortement affectée par la nature du cation et les longueurs des chaînes alkyles. On observe sur certain anions que l'augmentation de la longueur de chaîne alkyle (cation imidazolium) augmente la viscosité du liquide ionique (Figure 1.6).

		η / cP	Ref.		η / cP
$[EMIM]^+$	$[BF_4]^-$	43	7	water	0.89
	$[PF_6]^-$	15 (80 °C)	7	methanol	0.54
	$[(CF_3SO_2)_2N]^-$	28	7	acetic acid	1.13
	$[(CF_3CF_2SO_2)_2N]^-$	61	7	acetone	0.30
	$[CF_3CO_2]^-$	35	6	acetonitrile	0.34
	$[CF_3SO_3]^-$	45 (30 °C)	54	*N,N*-dimethylformamide	0.80
$[BMIM]^+$	$[BF_4]^-$	219	30	ethylene glycol	16.1
	$[PF_6]^-$	450	30	propylene glycol	40.4
	$[(CF_3SO_2)_2N]^-$	69	30	glycerol	934
	$[(CF_3CF_2SO_2)_2N]^-$	77	54		
	$[CF_3CO_2]^-$	70	35		
	$[CF_3SO_3]^-$	93	55		
$[HMIM]^+$	$[BF_4]^-$	314 (20 °C)	56		
	$[PF_6]^-$	585	30		
	$[(CF_3SO_2)_2N]^-$	68	35		
$[OMIM]^+$	$[BF_4]^-$	439	57		
	$[PF_6]^-$	682	30		
	$[(CF_3SO_2)_2N]^-$	93	58		
	$[(CF_3CF_2SO_2)_2N]^-$	492	59		

$[HMIM]^+$: 1-hexyl-3-methylimidazolium, $[OMIM]^+$: 1-octyl-3-methylimidazolium.

Figure I.9*: Viscosité de différents liquides ioniques et moléculaires à température ambiante (Ohno 2008)*

I.7.6. Toxicité et biodégradabilité

Les liquides ioniques sont souvent présentés comme des solvants de la chimie verte. Jusqu'à aujourd'hui la toxicité des LI est mal connue ; ainsi certaines études ont été entreprises pour évaluer quelques propriétés toxicologiques. Des études systématiques, s'intéressant principalement aux LI à base imidazolium, ont été entreprises assez récemment.

Ranke et coll. ***(Ranke, Mölter et al. 2004)***démontrent que plus la chaîne alkyle latérale du cation est longue, plus la toxicité du LI est grande. L'introduction d'une chaine polaire réduit leur toxicité et augmente leur biodégradabilité. En revanche, aucune tendance n'a pu être dégagée quant à l'influence de la nature du cation: imidazolium, pyridinium, ou ammonium quaternaire,

même si les cations non-aromatiques paraissent moins toxiques que les cations aromatiques ***(Stolte, Matzke et al. 2007)***.

I.7.7. Solubilité

Les LI possèdent un grand pouvoir savatant, qui leur permet de solubiliser une large gamme de composés organiques, inorganiques et également organométalliques, et sont liquides dans une large gamme de température. Ces deux dernières propriétés permettent de les envisager facilement comme solvants de réaction.

I.7.7.1. Solubilité dans l'eau

Les LI à base d'imidazolium sont généralement hygroscopiques mais ils peuvent être soit totalement miscibles avec l'eau (LI hydrophile) soit partiellement (LI hydrophobe). Ce comportement est principalement gouverné par la nature de l'anion qui forme des liaisons hydrogène avec l'eau ***[(Cammarata, Kazarian et al. 2001)***. Des travaux, pour prévoir la solubilité mutuelle des liquides ioniques et l'eau, ont été suggérés par Seddon et col. ***(Seddon, Stark et al. 2000);*** Les sels de 1,3-Dialkylimidazolium avec des anions d'halogénure, d'éthanoate, de nitrate et de trifluoroacétate sont en général complètement miscibles à l'eau. Les sels formés avec les anions d'hexafluorophosphate et de bis (trifluoromethylsulfonyl) imide sont généralement non-miscibles à l'eau, alors que les sels formés avec le tétrafluoroborate et le trifluoromethylsulfonate ont une solubilité à l'eau qui change jusqu'à la non-miscibilité selon la longueur des chaînes alkyls du cation.

Une collection utile de données de solubilité pour les liquides ioniques dans l'eau a été préparée par Ranke et col (***Ranke, Othman et al. 2009)***. Des données représentatives pour la solubilité mutuelle des liquides ioniques avec l'eau et à température ambiante sont récapitulées dans le **Tableau 1.1**.

Liquide ionique	Solubilité de LI dans l'eau		Solubilité de l'eau dans le LI	
	Fraction molaire	Pourcentage massique (%)	Fraction molaire	Pourcentage massique (%)
l-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide Tetracyanoborate	$8{,}38 \times 10^{-4}$	1,81 4,2	0,298	1,94 11,7
l-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate Tricyanomethane Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	$1{,}21 \times 10^{-3}$ $6{,}22 \times 10^{-3}$ $3{,}07 \times 10^{-4}$	2,0 0,72	0,272 0,857 0,257	2,3 1,48
1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium Hexafluorophosphate Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	$8{,}17 \times 10^{-4}$	1,60 0,61		
l-Hexyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	$4{,}34 \times 10^{-4}$ $9{,}58 \times 10^{-5}$	0,24	0,229 0,208	1,05
l-Octyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate Tetrafluoroborate Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	$1{,}27 \times l0^{-4}$ $1{,}17 \times l0^{-3}$ $3{,}36 \times l0^{-5}$	0,7 1,8 0,09	0,205 0,63 0,187	1,3 10,8 0,87
1-Methyl-3-propylpyridinium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	$3{,}75 \times 10^{-4}$		0,236	

Tableau I.1: *Solubilité du binaire liquide ionique / eau à 25 °C.*

I.7.7. 2-Solubilité dans les solvants organiques

La plupart des liquides ioniques sont entièrement ou partiellement miscibles avec des solvants organiques polaires (par exemple, méthanol, acétonitrile, tétrahydrofurane, dichlorométhane, acétone, etc.). Des systèmes biphasés sont généralement formés avec des solvants organiques de la basse polarité (par exemple, hexane, toluène, éthers alkyliques).

I.7.7.3. Solubilité dans l'eau et dans les solvants organiques

Le caractère hydrophile ou hydrophobe des liquides ioniques est gouverné par la nature de l'anion et la longueur de la chaîne alkyle greffée sur le cation.En règle générale, les liquides ioniques sont miscibles avec les solvants organiques polaires (Alcools à courte chaîne, acétonitrile, THF, acétone, dichlorométhane et chloroforme). En revanche, la plupart des liquides ioniques sont non-miscibles avec les alcanes, le dioxane, le toluène et l'éther.

De plus, les liquides ioniques ont la propriété d'être hygroscopiques. Cammarata *et al*. ont établi que les molécules d'eau absorbées dans les liquides ioniques sont à l'état « libre » en interaction par liaisons hydrogène avec les anions***(Cammarata, Kazarian et al. 2001)****La* force des liaisons hydrogène entre l'anion et l'eau augmente suivant l'ordre : PF_6^- <BF_4^- < NTf_2^- < TfO^- < NO_3^-.

Du fait de leur riche variabilité, les liquides ioniques peuvent être utilisés dans divers domaines d'application

I.8. Application

Le fait de pouvoir adapter les propriétés physico-chimiques des liquides ioniques en fonction du couple cation/anion est un excellent avantage. Si les premières applications des liquides ioniques concernaient le domaine de l'électrochimie organique ou les procédés d'extraction liquide-liquide, c'est en tant que solvants que ces composés ont fait leurs preuves avec les travaux précurseurs d'Yves Chauvin***(Chauvin, Mussmann et al. 1996)***. Depuis, les liquides ioniques sont utilisés comme solvants dans de nombreuses réactions en synthèse et en catalyse (les réactions catalytiques d'hydrogénation, d'oxydation, de couplages pallado-catalysées et aussi des réactions d'acylation de Friedel-Craft, de cycloaddtion de type Diels-Alder, etc)**(Song 2004)** L'exploitation de ces nouveaux solvants ont permis dans de nombreux cas, d'augmenter les vitesses, les sélectivités et les rendements de réaction. Les liquides ioniques se sont révélés avantageux dans d'autres domaines tels que les techniques séparatives***(Wasserscheid and Jess 2004; Predel, Schlücker et al. 2007)*** les matériaux***(Kawano, Matsui et al. 2004)*** l'analyse (Figure I.10)***(Koel 2005).***

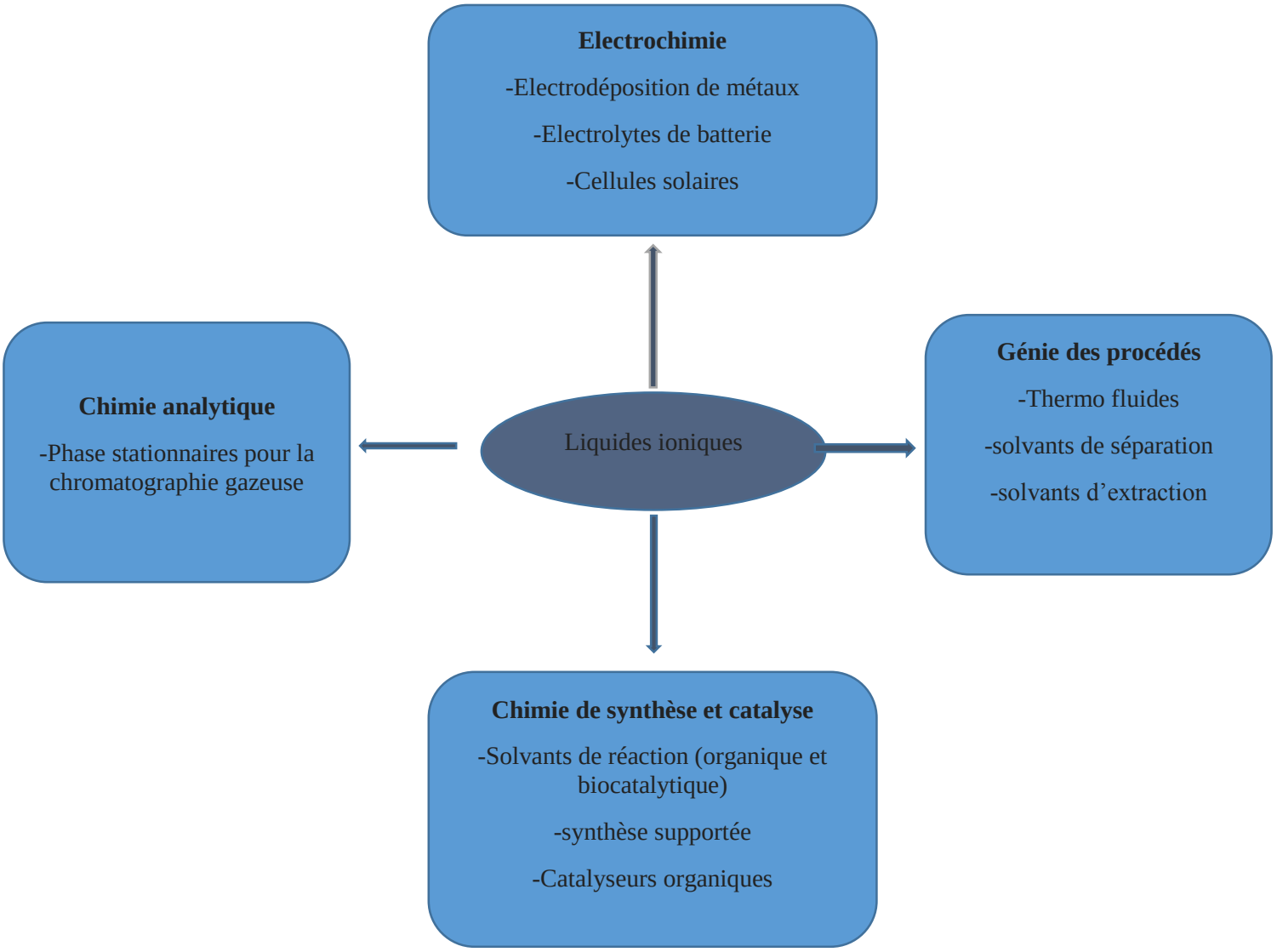


Figure I.10: *Applications des liquides ioniques*

I.8.1. Applications en électrochimie

IONMET (New ionic Liquids solvent Technology to Transform Metal Finishing Products and Process) est un réseau composé de 33 entreprises créé en 2005, et dont l'objectif vise à p romouvoir les applications des liquides ioniques dans les procédés de revêtement de surfaces par les métaux. Déjà deux projets d'IONMET sont en cours d'expérimentation et bientôt prêts à être transposés à l'échelle industrielle.

L'un de ces projets concerne l'électrodéposition d'aluminium sur surface d'acier dans un liquide ionique de type imidazolium. Ce projet, actuellement en cours de développement permet l'obtention de revêtements d'aluminium adhérents, uniformes et résistants à la corrosion ***(Abbott, Ryder et al. 2008)***. IONMET veut étendre l'application des liquides ioniques à d'autres procédés de revêtement de surfaces (**Figure 1.11**)



***Figure I.11**: Electrodéposition de métaux et d'alliages dans du chlorure de choline – IONMET.*

De nombreux travaux de recherche décrits dans la littérature traitent l'électrodéposition de nombreux métaux dans les liquides ioniques y compris l'électrodéposition des métaux réactifs comme l'aluminium, le tantale, le silicium, le sélénium, le lithium etc. ***(Legeai, Diliberto et al. 2008)-(Abbott and McKenzie 2006)-(Zein El Abedin, Moustafa et al. 2006)***

I.8.2. Applications en synthèse organique et en catalyse

La synthèse organique et la catalyse sont certainement les deux domaines en expansion dans l'utilisation des liquides ioniques. Il existe de nombreuses applications des liquides ioniques dans ces domaines ***(Olivier-Bourbigou and Magna 2002),(Baudequin, Baudoux et al. 2003)***. D'un point de vue chimique, le principal potentiel des liquides ioniques est d'augmenter le rendement et la cinétique de la réaction. D'un point de vue pratique et économique, la grande variété de liquides ioniques permet d'améliorer les réactions selon les propriétés propres à chaque liquide. De plus, il est possible de séparer plus facilement le produit de la réaction et le catalyseur utilisé, permettant ainsi un possible recyclage des liquides ionique.

I.8.3. Applications dans le domaine des procédés de séparation

Les liquides ioniques présentent un très grand intérêt dans le domaine des procédés de séparation et de l'analyse chimique. Leurs capacités à dissoudre des composés organiques apolaires aussi bien que des composés inorganiques ioniques en ont fait des milieux de choix pour les sciences séparatives. L'extraction liquide – liquide est certainement le domaine dans lequel l'évaluation des liquides ioniques est la plus avancée. L'étude des liquides ioniques dans le domaine des techniques chromatographiques et électrocinétiques est encore peu investiguée, toutefois un grand intérêt lui est porté ces dernières années.

I.8.3.1. Extraction liquide-liquide

L'évaluation des liquides ioniques comme alternative aux solvants organiques classiques, a porté dans un premier temps sur l'étude de l'extraction de composés inorganiques ioniques. Dai et coll. ont été les premiers à rapporter la très grande efficacité de l'utilisation du [BMIM,PF6] et [BMIM,NTf2] dans l'extraction du Sr^{2+} avec l'utilisation de l'éther18-couronne6-dicyclohexano comme agent extractant ***(Dai, Ju et al. 1999)*.** De nombreuses études similaires ont ensuite été réalisées selon la nature du liquide ionique (longueur de la chaîne alkyle, nature de l'anion…) ***(Visser, Swatloski et al. 2000) ;(Chun, Dzyuba et al. 2001; Villemin and Didi 2014).*** Wei et coll. ont réalisé l'extraction des composés Ag+, Hg^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+} et Zn^{2+} dans du [BMIM,PF6] avec de la dithizone comme agent chélatant ***(Wei, Yang et al. 2003)*.** Mehdi et Coll. ***(Mehdi, Binnemans et al. 2010)***, ont étudiés la réaction à l'interface entre [C4min] [hfac] et d'une solution de cobalt. Ils ont observé deux phases et un changement de couleur pour le liquide ionique instantanément après l'addition du complexe de cobalt. (**Figure 1.12**).

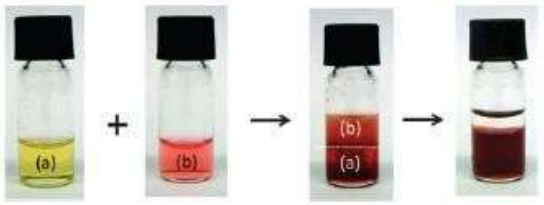


Figure I.12*: Réaction avec le [C4min] [hfac] (a) en contact avec une solution de cobalt (b)*

Une structure cristalline a été formée, montrant que l'ion cobalt (II) est octaédrique entouré de trois anions hexafluoroacétylacétonate: (**Figure 1.13**).

Des résultats de meilleures qualités ont été trouvés avec l'extraction des métaux lourds par Le thiosalicylate de trioctylméthylammonium (TOMATS) (**Figure 1.14**).

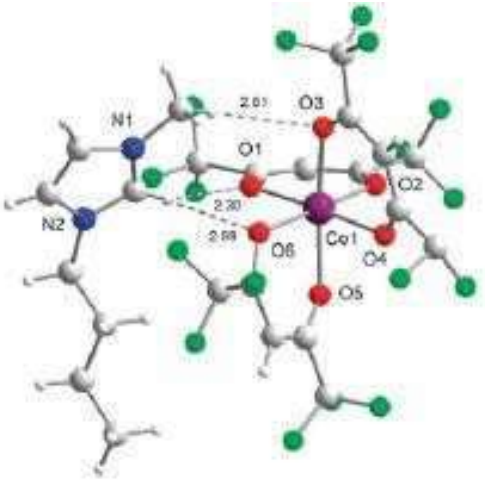


***Figure I.13**: Structure crystalline de [C4min] [Co(hfac)3]*

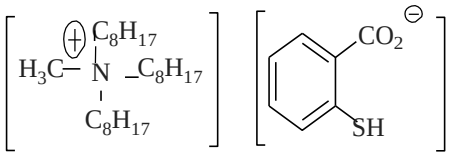


***Figure I.14**: TOMATS*

La première application est l'extraction du cuivre à partir d'une phase aqueuse de Cu^{2+} tétramine ***(Villemin and Didi 2014)***. Après l'addition de TOMATS, deux phases sont considérées (**Figure 1.15**) : avec formation de deux phases, une sans cuivre et l'autre supérieure contenant du cuivre foncé. Après agitation et séparation des phases, tout le cuivre est extrait dans la phase supérieure (troisième tube de test)

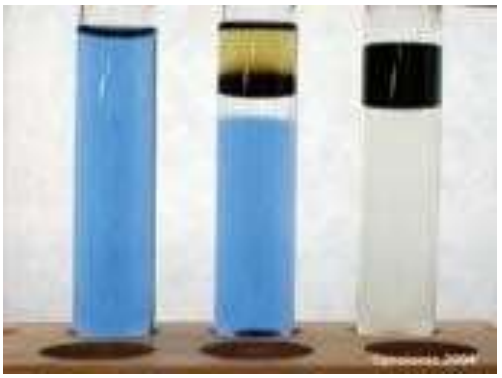


***Figure I.15**: Extraction du cuivre par TOMATS.*

Les liquides ioniques ont aussi été appliqués à de nombreuses extractions de composés organiques comme les dérivés de benzène substitués ***(Huddleston, Willauer et al. 1998)*** ou les hydrocarbures polyaromatiques (HAP) ***(Liu, Chi et al. 2004)***. Carda-Broch et coll. ont évalué en détail les propriétés du [BMIM,PF6] et ont déterminé le coefficient de distribution [BMIM,PF6]/eau et [BMIM,PF6]/heptane de quarante composés à différents pH ***(Carda–Broch, Berthod et al. 2003)***. Une comparaison faite avec le coefficient de partage octanol/eau a montré une meilleure affinité des composés aromatiques basiques (amines aromatiques) pour la phase liquide ionique et une moins bonne affinité des composés acides (dérivés d'acides aromatiques et phénols) pour la phase liquide ionique.

I .9. Conclusion

Les LI sont des liquides formés généralement par un cation organique volumineux et un anion organique ou inorganique et ayant une température de fusion inférieure à 100°C.

Dans ce chapitre nous avons présenté une étude bibliographique sur les LI .Nous avons exposé la définition, l'historique des LI, leurs synthèses, leur avantages, et leurs principales propriétés physico-chimiques et. Leurs propriétés remarquables ont éveillé un grand intérêt dû à leurs applications potentielles dans de nombreux domaines industriels. En particulier, il est envisageable de créer des LI sur mesure pour des applications particulières en combinant des cations et anion spécifiques.

Grâce à leurs propriétés les LI font actuellement l'objet de plusieurs études et un nombre important de publications apparaît chaque année .D'après la littérature les LI sont les futures remplaçants des composés organiques volatiles (COV).

Chapitre II : Méthodes d'intelligence computationnelle

Chapitre II: Méthodes d'intelligence computationnelle

II.1 Introduction

L'informatique est la science du traitement automatique de l'information. Son développement est souvent confondu avec celui des machines de traitement : les ordinateurs. Depuis les débuts d'années 1946 jusqu'à aujourd'hui, les ordinateurs sont devenus de plus en plus puissants.

Cependant, cette augmentation de puissance ne permet pas de toujours résoudre les problèmes d'une application informatique dans un domaine particulier. L'idée s'est donc installée que ce n'était peut-être pas tant le matériel que le logiciel qui pêchait par manque de puissance. La construction de logiciels s'appuie sur plusieurs approches. Deux parmi les plus utilisées sont l'approche algorithmique et l'approche basée sur la connaissance.

Une approche algorithmique nécessite l'écriture du processus à suivre pour résoudre le problème. Lorsque le problème est complexe, ce peut être une étape coûteuse ou impossible. D'autre part, l'Intelligence Computationnelle (IC) est un successeur de l'intelligence artificielle. Elles sont des nouvelles techniques discriminantes dans la théorie de l'apprentissage statistique. Elles permettent d'aborder plusieurs problèmes divers et variés comme la régression, la classification, la fusion etc., comme les systèmes flous, les réseaux de neurones et les algorithmes évolutionnistes.

Par ailleurs, l'intelligence computationnelle embrasse aussi les techniques utilisant l'Intelligence collective, la Fractale, la Théorie du chaos, le Système immunitaire artificiel, les ondelettes, etc.

L'intelligence computationnelle combine divers domaines : l'adaptation, l'apprentissage, l'évolution et la logique floue pour créer des programmes qui sont, dans un certain sens, intelligent. La recherche dans le domaine de l'intelligence computationnelle ne rejette pas les méthodes statistiques, mais offre souvent une vue complémentaire (comme dans le cas des systèmes flous). Les réseaux de neurones artificiels sont une branche de l'intelligence computationnelle qui est très proche du domaine de l'apprentissage automatique.

Dans ce chapitre on va laisser tomber la lumière sur les méthodes d'intelligence computationnelle tel que :

- Réseaux de neurones artificiels (RNA)
- Système adaptif a inférence neuro-flou (ANFIS)

- Machine à vecteur de support (SVM)
- Optimiseur de loup gris (GWO)

II.2. Les réseaux de neurones

Certains des premiers travaux en intelligence artificielle se sont inspirés des résultats fondamentaux des neurosciences, en particulier de l'hypothèse que l'activité mentale consiste principalement en l'activité électrochimique du réseau de cellules du cerveau, les neurones. Ces travaux se sont donné pour but de créer des réseaux de neurones artificiels. Nicolas Rashvsky (1936, 1938) a été le premier à appliquer des modèles mathématiques à l'étude du système nerveux. ***(Marek 2013)***

II.2.1.Anatomie d'un neurone biologique

Le neurone, ou cellule nerveuse, est l'unité fonctionnelle du système nerveux. Rien que dans le cerveau humain, on trouve 10 milliards d'unités de traitement de l'information de base, appelées neurones, et 60 trillions de connexions, les synapses. Sa configuration cellulaire spécifique le rend capable de générer, de transmettre et/ou de recevoir des informations sous forme de signaux électriques (influx nerveux) ***(Marek 2013) ;(Yedri, Slimani et al. 2018).***

Une cellule nerveuse biologique ou un neurone typique représente trois régions distinctes : le corps cellulaire, ou *soma*, les dendrites et les axones. Chacune de ces différentes régions joue un rôle bien défini dans le transport de l'information.

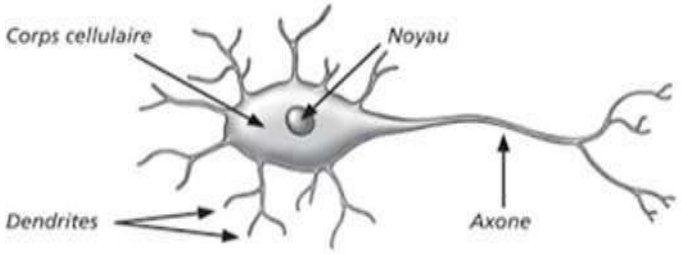


Figure II.1: *anatomie d'un neurone biologique*

Le corps cellulaire : contient le noyau de la cellule et le cytoplasme, là où sont produites les molécules qui servent au fonctionnement de la cellule. La forme du corps cellulaire est variable suivant le type de neurone ; elle peut être pyramidale, ovoïde ou sphérique. Les impulsions électriques arrivent sur les dendrites, s'y propagent et sont intégrées au niveau du soma. Ce dernier génère une réponse qui se propage dans l'axone jusqu'au neurone suivant.

Les dendrites : Ce sont des fibres issues du corps cellulaire qui se divisent comme les branches d'un arbre, recueillent l'information en provenance d'autres neurones et l'acheminement vers le corps de la cellule. C'est la somme de ces courants électriques, positifs et négatifs, transmise au

niveau des dendrites qui déterminera si un potentiel d'action (courant électrique positif) sera amorcé au niveau du segment initial.

L'axone : Généralement très long et unique, 100 fois le diamètre d'un corps cellulaire. Cet axone conduit l'information du corps cellulaire vers d'autres neurones, avec qui il fait des connexions appelées synapses. Un neurone est connecté avec 10 à 100 000 autres neurones par des synapses, c'est à leur niveau que les informations, ou les signaux sont transmis par une réaction électrochimique complexe.

Chaque neurone effectue un traitement local. Il collecte les signaux issus des dendrites et leur fait la somme. Si l'amplitude résultante dépasse un certain seuil interne, un signal est envoyé à travers l'axone vers d'autres neurones.

La notion de synapse explique la transmission des signaux entre un axone et une dendrite. Au niveau de la jonction (c'est à dire de la synapse), il existe un espace vide à travers lequel le signal électrique ne peut pas se propager.

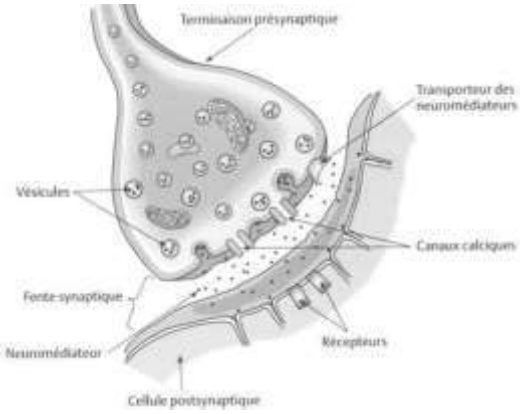


Figure II.2 : illustrant une synapse

La transmission se fait alors par l'intermédiaire de substances chimiques, les neuromédiateurs. Quand un signal arrive au niveau de la synapse, il provoque l'émission de ces neuromédiateurs qui vont se fixer sur des récepteurs de l'autre côté de l'espace inter-synaptique. Quand suffisamment de molécules se sont fixées, des signaux électriques sont émis de l'autre côté et on a donc une transmission ***(Marek 2013).*** Ces derniers contrôlent l'activité du cerveau ***(Pal and Peters 2010).*** En réponse à la configuration de stimulation, les neurones montrent des changements à long terme dans la force de leurs connexions. Neurones peuvent également former de nouvelles connexions avec d'autres neurones. Même des collections entières de neurones peuvent parfois migrer d'un endroit à l'autre. Ces mécanismes forment la base de l'apprentissage

dans le cerveau ***(Negnevitsky 2005)***. L'essentiel du traitement des informations à eu lieu dans le cortex cérébral.

Un réseau de neurones peut être défini comme un modèle de raisonnement basé sur le cerveau humain, car en utilisant plusieurs neurones simultanément, celui-ci peut exercer ses fonctions beaucoup plus rapide que les ordinateurs les plus rapides qui existent aujourd'hui ***(Negnevitsky 2005).***

Les informations sont traitées et stockées dans le réseau de neurones à travers l'ensemble du réseau global (il y a des parties dans cerveau qui sont souvent stimulées plus que d'autres parties, ce qui fait que certaines connexions entre les neurones conduisant à la bonne réponse sont renforcées, tandis que celles qui conduisent à la mauvaise réponse, affaiblissent). L'apprentissage est une caractéristique fondamentale et essentielle des réseaux de neurones biologiques, car ces derniers ont la capacité d'apprendre par l'expérience pour améliorer les performances, en conséquence, toutes ces caractéristiques ont conduits à des tentatives pour émuler un réseau neuronale biologique dans un ordinateur.

II.2.2.Modélisation du cerveau par le réseau de neurones artificiels

Les réseaux neuronaux artificiels (RNA ou en Anglais ANN) sont analogues électriques des réseaux neuronaux biologiques. Un réseau neuronal artificiel comprend un certain nombre de processeurs très simples et très fortement interconnectés, également appelés neurones qui sont reliés par des liens pondérés passant des signaux d'un neurone à l'autre. Chaque neurone reçoit un certain nombre de signaux d'entrée par l'intermédiaire de ses connexions ; cependant, elle ne produit jamais plus d'un seul signal de sortie. Le signal de sortie est transmis à travers la connexion sortant. Celle-ci, à son tour, se divise en un certain nombre de branches qui transmettent le même signal (le signal n'est pas divisé entre les branches). Les branches sortantes terminent les connexions entrantes d'autres neurones dans le réseau. La figure II.3 montre l'analogie entre le réseau de neurones biologiques et artificiels.

Biological neural network	Artificial neural network
Soma	Neuron
Dendrite	Input
Axon	Output
Synapse	Weight

***Figure II.3** : analogie entre le réseau de neurones biologiques et artificielsII.2.3.Le neurone formel*

En 1943, deux chercheurs américains, Mac Culloch et Pitts, ont donné naissance au premier modèle mathématique de neurone biologique, qu'ils ont appelé : *neurone formel*.

Un neurone est essentiellement constitué d'un intégrateur qui effectue la somme pondérée de ses entrées. Le résultat n de cette somme est ensuite transformé par une fonction de transfert f qui produit la sortie a du neurone.

Un poids d'un neurone artificiel représente l'efficacité d'une connexion synaptique. Un poids négatif vient inhiber une entrée, alors qu'un poids positif vient l'accentuer.

La structure de base d'un neurone peut être théoriquement modélisée comme le montre la figure ci-dessous.

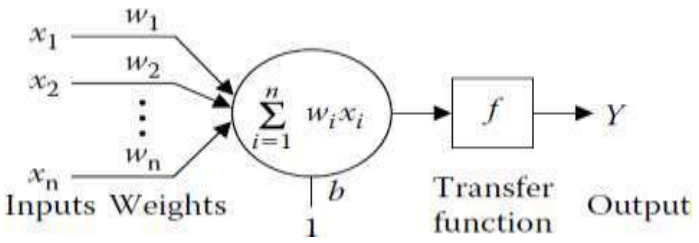


Figure II.4 *: Modèle d'un neurone formel*

La figure II.4 nous montre le modèle d'un seul neurone, où $X = \{x_i, i = 1, 2, \dots, N$ représente les entrées du neurone qui peuvent être binaire ou réelles **[(Moussa, Lyazid et al. 2007)]** et Y représente la sortie. Chaque entrée est multiplié par son poids w_i, un biais b est associé à chaque neurone, et leur somme passe par une fonction de transfert f. Par conséquent, la relation entre l'entrée et la sortie peut être décrit comme suit.

$$Y = f(\sum_{i=1}^{n} w_i x_i + b) \qquad \textbf{(II.1)}$$

Son principe général est de retourner une information en sortie à partir de plusieurs informations en entrée. Le rôle d'un neurone est de fournir une réponse y entre 0 et 1 à partir de Y. Lorsque la réponse est proche de 1, nous dirons que le neurone est actif et pour une réponse proche de 0, le neurone est dit inactif.

En gros, le neurone est déclenché lorsqu'une combinaison linéaire des valeurs d'entrées qu'il reçoit dépasse un certain seuil à partir duquel la sortie commute entre les deux classes : il

implémente donc un classificateur linéaire ***(Yedri, Slimani et al. 2018)*** car il divise l'espace d'entrée linéairement en deux sous-espaces : négatifs et positifs ***(Schaefer, Hassanien et al. 2009)***.

II.2.4.Les fonctions de transferts

Une gamme de fonctions de transfert ont été développés pour traiter les entrées pondérées et biaisés. Quatre des fonctions de transfert de base largement adoptées pour le traitement d'images médicales sont illustrés à la figure II.5.

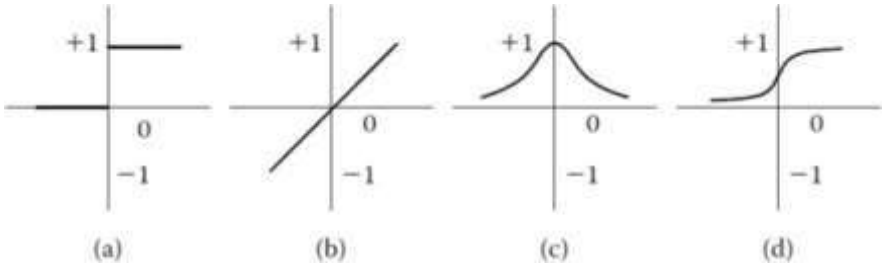


Figure II.5 *: les fonctions de transfert les plus adoptées (a) l'échelon ; (b) fonction linéaire ; (c) La fonction de base radiale « Gaussienne » ; (d) sigmoïde*

La fonction échelon est souvent utilisée dans les neurones de prise de décision pour les tâches de classification et de reconnaissance des formes.

La fonction sigmoïde transforme l'entrée, ce qui peut avoir une valeur comprise entreplus et moins l'infini, en une valeur raisonnable dans la gamme entre 0 et 1. Les neurones avec cette fonction sont utilisés dans les réseaux de back-propagation.

La fonction d'activation linéaire fournit une sortie égale au neurone d'entrée pondéré. Neurones avec la fonction linéaire sont souvent utilisés pour linéaire approximation ***(Negnevitsky 2005)***.

Par sélection de la fonction de transfert et la connexion des neurones, les différents réseaux de neurones peuvent être construits de manière à être formés pour produire des sorties spécifiées.

II.2.5.Définition du réseau de neurones

Un réseau de neurones artificiel est un maillage de plusieurs neurones, généralement organisé en couches, autrement, c'est une collection de tels neurones électriques connectés entre elles, de ***(Samia 2005)*** sorte que les signaux de sortie des neurones deviennent des signaux d'entrées dans d'autres neurones, et les propriétés du réseau sont déterminées par sa topologie et

les propriétés des neurones. L'application la plus courante d'un réseau neuronal artificiel est dans l'apprentissage de la machine. Dans un problème d'apprentissage, les poids et / ou non-linéarités dans un réseau neuronal artificiel sont soumis à un cycle d'adaptation. Le cycle d'adaptation est nécessaire pour mettre à jour les paramètres du réseau, jusqu'à ce qu'un état d'équilibre soit atteint. L'apprentissage est une phase du développement d'un réseau de neurones durant laquelle le comportement du réseau est modifié jusqu'à l'obtention du comportement désiré. Le RNA supporte les deux classes d'algorithme d'apprentissage supervisé et non supervisé ***(Jang, Sun et al. 1997)***

II.2.5.1.Apprentissage supervisé

Dans l'apprentissage supervisé on veut qu'à une entrée, corresponde une sortie préalablement définie. Une erreur est calculée entre le vecteur des sorties désirées et le vecteur des sorties calculées par le réseau. L'algorithme d'apprentissage modifie les poids du réseau de façon que cette distance soit réduite jusqu'à une valeur acceptable. Cette approche n'est donc possible que quand la conduite désirée est connue *a priori.* Il consiste en l'existence d'un échantillon sur lequel

le réseau apprend (s'entraîne) à reconnaître les formes ***(Pal and Peters 2010)***. Le perceptron multicouche est un exemple de réseau à apprentissage supervisé.

II.2.5.2.Apprentissage non supervisé

Dans cet apprentissage on veut construire un réseau dont on ne connaît pas a priori la sortie correspondant à des entrées données. On dispose d'un ensemble de données, représentées par des vecteurs, et on cherche à les regrouper, selon des critères de ressemblance qui sont inconnus *a priori.* C'est au réseau de découvrir ces ressemblances entre ces données ***(Moussa, Lyazid et al. 2007)***. Par voie de conséquence, le réseau s'auto organise, en vue d'être capable de découvrir la forme à partir des données fournies et sans aide extérieure ***(Bouchal and Alliche 2016).***

II.2.6.Perceptron monocouche

Le perceptron monocouche est la forme la plus simple du perceptron, et est composé de p neurones disposés en une seule couche, en parallèle, chacun des *p* neurones étant connecté aux *n* variables d'entrée. Globalement, ce réseau dispose donc de n entrées et de p sorties, chaque neurone renvoyant sa sortie. Le perceptron est En théorie, chacun des neurones du réseau peut avoir une fonction d'activation différente. En pratique, ce n'est généralement pas le cas ***(Schaefer, Hassanien et al. 2009)***.

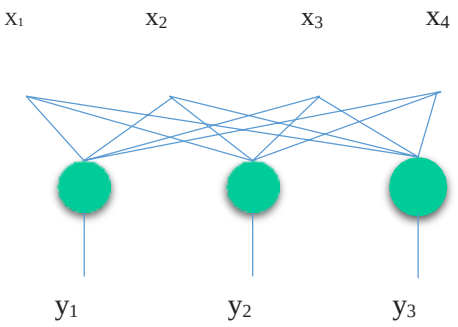


***Figure II.6** : Perceptron monocouche à n = 4 entrées et p = 3 sorties*

II.2.7.Architecture du réseau multicouche

Les capacités d'un seul neurone sont limitées. L'implantation de fonctions complexes nécessite l'intégration de plusieurs neurones sous forme d'un réseau à topologie spécifique. Le réseau à multicouche est organisé, comme son nom l'indique, en couches. Chaque couche comporte plusieurs neurones. Chaque neurone représente une unité de calcul autonome reliée aux neurones de la ou les couches précédentes.

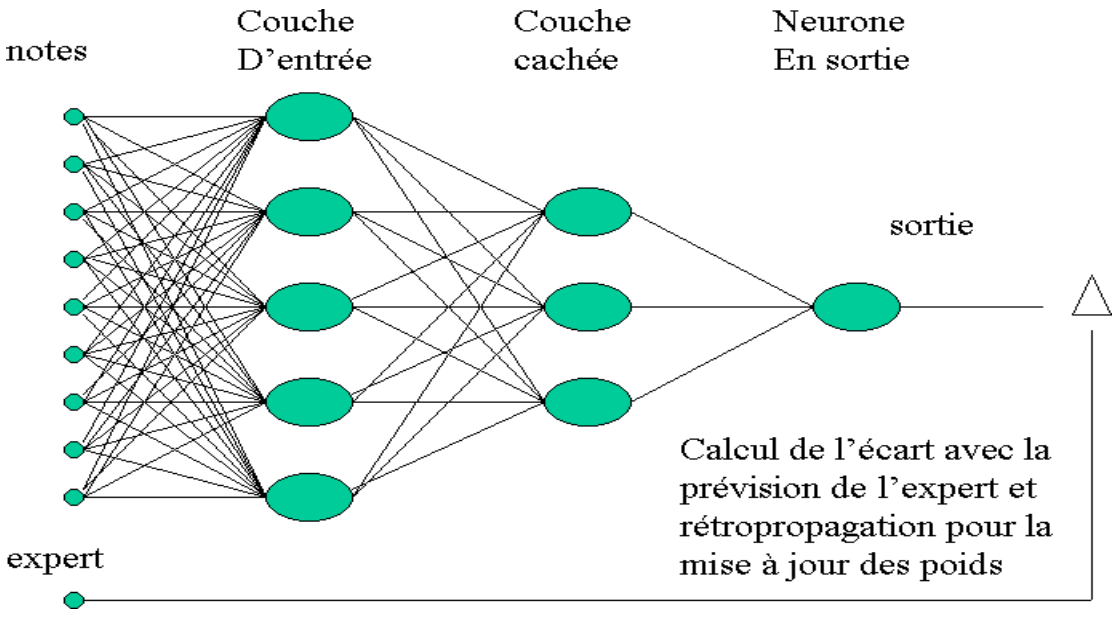


***Figure II.7** : réseau de neurones multicouche*

Le réseau que représente la figure-ci dessus comporte trois couches. La couche d'entrée (inputs), une couche de sortie comportant un seul neurone et donnant le résultat de tous les calculs internes. Il existe entre ces deux couches une couche non visible de l'extérieur (hidden) appelée

couche « cachée», qui est, en fait, une boite noir. Là où tous les calculs intermédiaires et transformations s'effectuent.

Depuis 1943, des modèles beaucoup plus détaillés et réalistes pour des systèmes plus vastes du cerveau ont été développés, ce qui a amené à la nouvelle discipline, les neurosciences algorithmiques. Ces réseaux de neurones ont aussi la capacité à faire du calcul distribué, à toléré du bruit dans les entrées et à apprendre ***(Schaefer, Hassanien et al. 2009)***. Enfin, il est à noter que le réseau neuronal est privilégié pour traiter des non linéarités, et de la complexité en travaillant sur des données caractérisées par l'incomplétude et l'imprécision. De même, les réseaux de neurones sont utilisés pour **la segmentation** et **la classification** (Collins & Clark, 1993).

II.3.Le Modèle ANFIS

II.3.1.Définition

Les systèmes neuro-flous (Adaptive Network Based Fuzzy Inference System -ANFIS-) sont des systèmes flous formés par un algorithme d'apprentissage inspiré de la théorie des réseaux de neurones. La technique d'apprentissage opère en fonction de l'information locale et produit uniquement des changements locaux dans le système flou d'origine. Les règles floues codées dans le système neuro-flou représentent les échantillons imprécis et peuvent être vues en tant que prototypes imprécis des données d'apprentissage ***(Nauck and Kruse 1997)-(Chaiba 2010)***.

Un système neuro-flou ne devrait par contre pas être vu comme un système expert (flou), et il n'a rien à voir avec la logique floue dans le sens stricte du terme. On peut aussi noter que les systèmes neuro-flous peuvent être utilisés comme des approximateurs universels ***(Chaiba 2010)***.

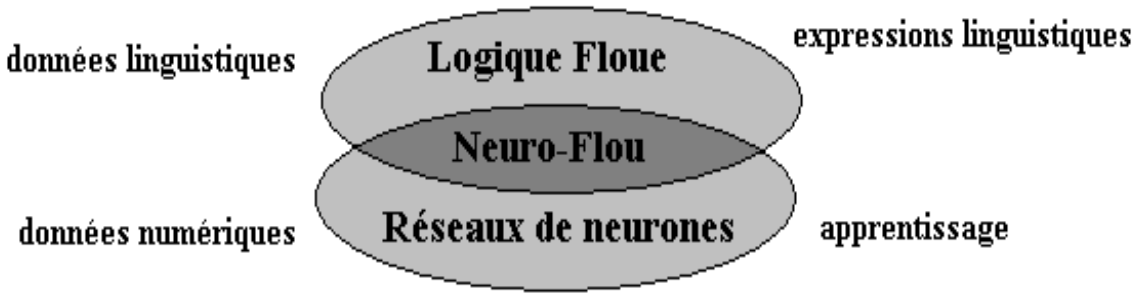


Figure II.8 : *Principe du système Neuro-flou.*

II.3.2.Architecture de l'ANFIS :

ANFIS c'est un système d'inférence adaptatif neuro-flou qui consiste à utiliser un réseau neurone de type MLP à 5 couches pour lequel chaque couche correspond à la réalisation d'une étape d'un système d'inférence floue de type Takagi Sugeno. Pour la simplicité, nous supposons que le système d'inférence flou à deux entrées *x* et *y*, et à comme une sortie **f**. Supposer que la base de règle contient deux règles floues de type Takagi-Sugeno.

Règle 01 : Si x est A_1et y est B_1 alors $f_1 = p_1x + q_1y + r_1$ **(II.2)**

Règle 02 : Si x est A_2 et y est B_2 alors $f_2 = p_2x + q_2y + r_2$ **(II.3)**

L'ANFIS à une architecture posée par cinq couches comme représenté sur la figure II.9.

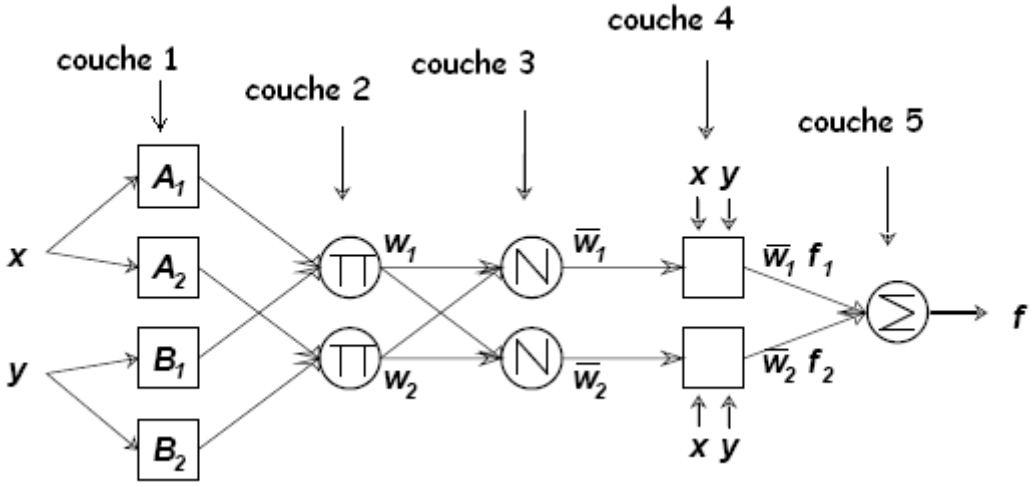


***Figure II.9** : L'Architecture de l' ANFIS*

Une architecture classique peut être décrite de la manière suivante :

II.3.1.1. La première couche

D'une architecture de type ANFIS comporte autant de neurones qu'il y'a de sous-ensembles flous dans le système d'inférence représenté. Chaque neurone calcule le degré de vérité d'un sous ensemble flou particulier par sa fonction de transfert. La seule restriction sur le choix de cette fonction concerne sa dérivabilité. En retrouve dans la littérature, l'utilisation, de fonctions gaussiennes et les paramètres modifiables sont le centre et la pente de la gaussienne (variance). La fonction d'activation des neurones *i* de la première couche :

$$f_i^1 = \mu_{Ai}(x) \quad \textbf{(II.4)}$$

Tel que *x* est l'entrée au neurone ***i***, et *Ai* est un sous ensemble floue correspondant au variable *x.* En d'autres termes, f_i^1 est la fonction d'appartenance du *Ai* et il indique le degré auquel donné *x* satisfait le quantifier *Ai.* On choisit $\mu_{Ai}(x)$ pour être en forme de (Gaussien, triangle, trapézoïdal) avec le maximum égal à 1 et le minimum égal à 0, tel que les fonctions généralisée de ces formes sont :

Triangle: $$\mu(x) = max\left(min\left(\frac{x-a}{b-a}, \frac{c-x}{c-b}\right), 0\right) \quad \textbf{(II.5)}$$

Trapézoïdale : $$\mu(x) = max\left(min\left(\frac{x-a}{b-a}, 1, \frac{d-x}{d-c}\right), 0\right) \quad \textbf{(II.6)}$$

Gaussienne : $$\mu(x) = exp\left(-\frac{(x-c)^2}{\sigma^2}\right) \quad \textbf{(II.7)}$$

Où {a, b, c, σ} est l'ensemble des paramètres. Pendant que les valeurs de ces paramètres changent, les fonctions en forme précédente changent en conséquence, de ce fait présenter de diverses formes de fonction d'appartenance sur la variable linguistiqueA_i. Les paramètres dans cette couche désigner sous le nom des paramètres de fonction d'appartenance ***(Suparta and Alhasa 2016)***.

II.3.1.2.La deuxième couche cachée

Sert à calculer le degré d'activation des prémisses. Les neurones de la cet couche représentent chacun la prémisse d'une règle ***(Suparta and Alhasa 2016)***. Ils reçoivent en entrée le degré de vérité des différents sous-ensembles flous composant cette prémisse et ont en charge le calcul de son propre degré de vérité. Les fonctions d'activation utilisées pour ces neurones dépendant des opérateurs présents dans les règles (ET ou OU). La fonction d'activation des neurones ***i*** de la première couche : $W_k = \mu_{Ai}(x) * \mu_{Bj}(y)$ **(II.8)**

Ou k : représente le nombre de règle, i : représente le nombre de partition de x, et j : le nombre de partition de y.

II.3.1.3. La troisième couche cachée

Normalise de degré d'activation des règles. Chaque neurone dans cette couche est un neurone de cercle noté N. le i^{emme} neurone calcule le rapport entre i^{emme} poids de règles et la somme de toutes les poids des règles. Cette opération est appelée **la normalisation des poids**

$$\bar{W}_k = \frac{W_k}{\sum W_i} \quad \textbf{(II.9)}$$

L'ensemble des sorties de cette couche seront appelées les poids normalisé

II.3.1.4. La quatrième couche cachée

Sert à déterminer les paramètres la partie conséquence des règles (p, q, r). La fonction de chaque neurone dans cette couche est la suivante

$$f_k^4 = \overline{w}_k * f_k = \overline{w}_k(p_k x + q_k y + r_k) \quad \textbf{(II.10)}$$

Où W_k est la sortie de la troisième couche, et $\{p_i , q_i, r_i \}$ est l'ensemble des paramètres. Ces paramètres désigné sous le nom les paramètres conséquents**. *(Suparta and Alhasa 2016)***

II.3.1.5. La couche de sortie

Contient un seul neurone dans cette couche, est un neurone de cercle noté S qui calcule la sortie globale comme addition de tous les signaux entrants, c'est-à-dire :

$$f^5 = \sum_k \overline{w}_k * f_k^4 \quad \textbf{(II.11)}$$

La figure II.10 représente un système ANFIS, à 2 entrées chaque entrée repartie en trois sous ensemble floue et 9 règles.

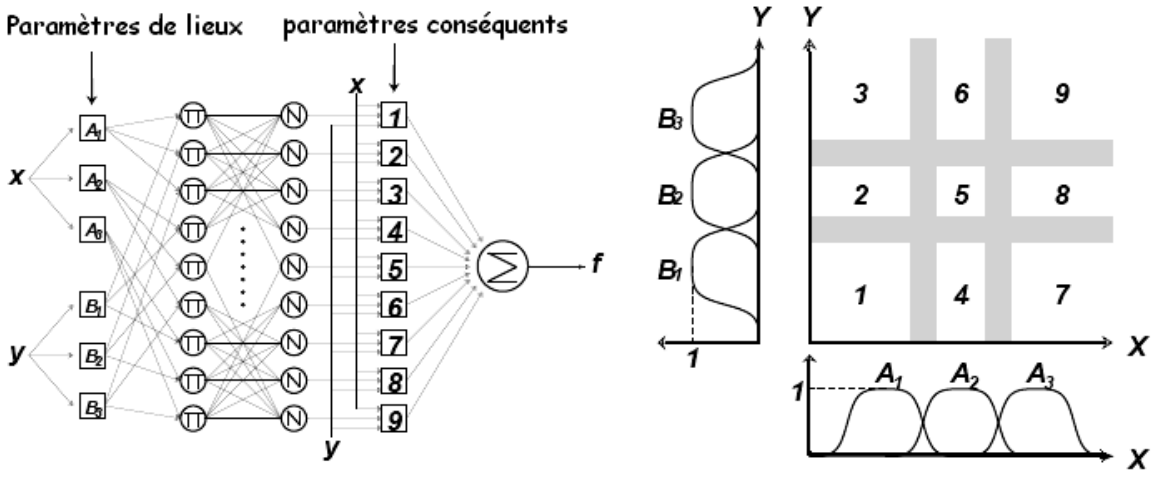


***Figure II.10** : Exemple ANFIS à 2 entées avec 9 règles.*

Les différentes couches	Type des couches	Le nombre de neurone dans la couche
Couche 0	Les entrées	n
Couche 1	Les valeurs	(p, n)
Couche 2	Les règles	p^n
Couche 3	La normalisation	p^n
Couche 4	Linéarisation des fonctions	p^n
Couche 5	Somme	1

Tableau II.1 *:les différentes couches d'un système ANFIS*

Tel que

n : le nombre des entrées.

p : le nombre des sous-ensembles flous d'entrée (partition flou).

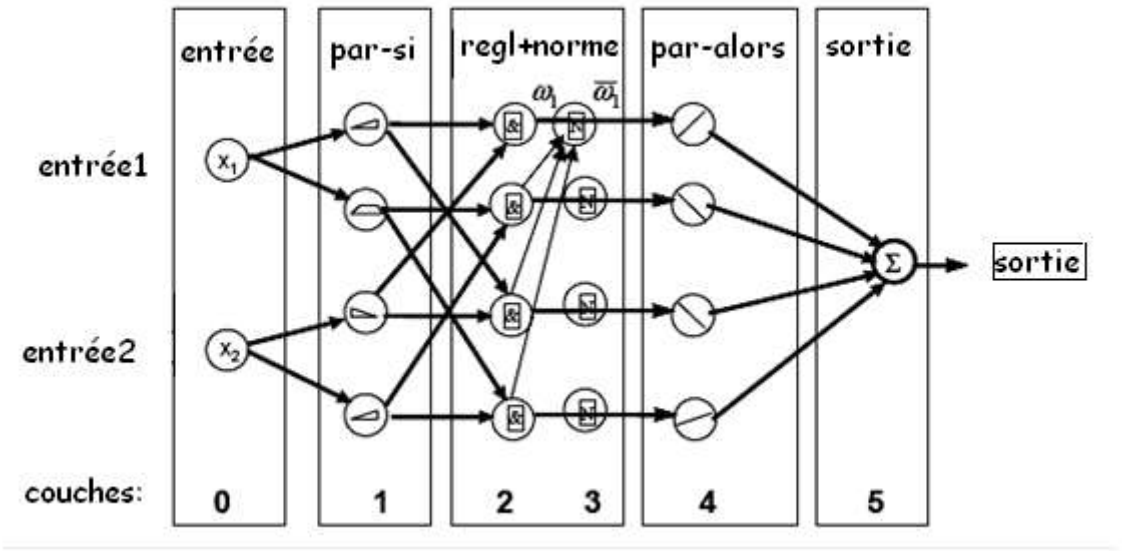


Figure II.11 *: Réseau d'ANFIS*

Noter que les neurones dans ANFIS ont différentes structures :

- Valeurs [fonction d'appartenance définie par différentes formes].
- Règles [habituellement produit].

- Normalisation [division de somme et d'arithmétique].
- Fonctions [régressions linéaires et multiplication avec *w*, tel que *w* est la normalisation du poids w].
- la sortie [Somme Algébrique].

II.3.2. Algorithme d'apprentissage de l'ANFIS

Le système ANFIS applique le mécanisme d'apprentissage des réseaux neurone sur des techniques d'inférence floues. D'un autre terme L'ANFIS est un système d'inférence floue (SIF) dont les paramètres des fonctions d'appartenances sont ajustés en utilisant l'algorithme d'apprentissage rétro propagation, ou en combinaison avec un autre type d'algorithmes comme le moindre carré.

Dans l'architecture ANFIS proposée dans la figure II.9, la sortie globale peuvent être exprimé en tant que des combinaisons linéaires des paramètres **conséquents.** Avec plus précision, la conclusion (la sortie) sur la figure II.9 peut être récrit comme :

$$f = \frac{w_1}{w_1+w_2} f_1 + \frac{w_2}{w_1+w_2} f_2$$

$$= (\overline{w}_1 x)p_1 + (\overline{w}_1 y)q_1 + (\overline{w}_1)r_1 + (\overline{w}_2 x)p_2 + (\overline{w}_2 y)q_2 + (\overline{w}_2)r_2 \qquad \textbf{(II.12)}$$

La sortie est une fonction linéaire des paramètres conséquences (p, q, r). ANFIS est représentation paramétrique deux ensembles de paramètres : S1 et S2 tel que :

- ***S1*** représente les paramètres des ensembles flous utilisés pour la fuzzification dans la première couche de système ANFIS

$$\boldsymbol{S1} = \left\{\{a_{11}, b_{11}, c_{11}\}, \{a_{12}, b_{12}, b_{12}\}, \dots, \{a_{1p}, b_{1p,}, c_{1p}\}, \dots, \{a_{np}, b_{np}, c_{np}\}\right\} \qquad \textbf{(II.13)}$$

Ou p est le nombre de partition floue de chacun des variables d'entrées et n est le nombre de variables d'entrées.

- ***S2*** représente les coefficients des fonctions linéaires (les paramètres conséquentes)

$$\boldsymbol{S2} = \{p_1, p_2, p_3, \dots, q_1, q_2, q_3, \dots, r_1, r_2, r_3, \dots\} \qquad \textbf{(II.14)}$$

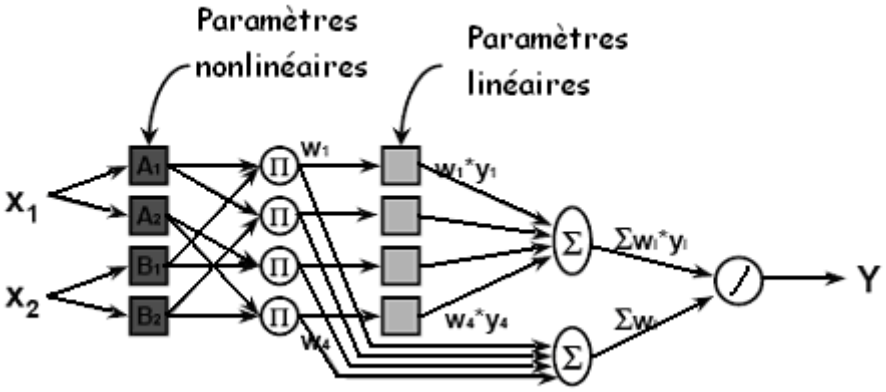


***Figure II.12** : Méthode d'apprentissage Hybride*

	Passage vers l'avant	Passage en arrière
Paramètre de fonction d'appartenance (non linéaire, a_i, b_i, c_i)	Fixe	Rétro propagation
Paramètre de coefficient (linéaire p, q, r)	Moindre carrés	Fixe

***Tableau I.2 :** Les paramètres à ajuster d'un système ANFIS*

ANFIS utilise un cycle d'apprentissage de deux passages :

- **le passage en avant** : S1 est fixe et S2 est calculé en utilisant l'algorithme de **moindre carré** de l'erreur (LSE). (Le LSE est appliqué seulement une fois lorsque commencer à obtenir les valeurs initiales des paramètres conséquents)
- **le passage en arrière** : S2 est fixe et S1 est calculé en utilisant l'algorithme de **RétroPropagation *(Jang and Sun 1995)*.**

Rétro Propagation de l'ANFIS

Mesure d'erreur E_k pour l'entrée K^{iemme}donnée d'apprentissage :

$$E_k = \sum_{i=1}^{N(L)} \left(d_i - x_{L,i}\right)^2 \qquad \textbf{(II.15)}$$

(N) **:** Nombre de neurones dans la couche L

d_i : i^{emme} Composant de vecteur de sortie désiré

$x_{L,i}$: i^{emme} Composant de vecteur de sortie de réel (de l'ANFIS)

Mesure d'erreur globale E :

$$E = \sum_{k=1}^{k} E_k \quad \textbf{(II.16)}$$

Pour chaque paramètre α_i ($\alpha_i \in$ S1) sont modifiés en suivant l'équation :

$$\Delta\alpha_i = -\eta \frac{dE}{\partial \alpha_i} \quad \textbf{(II.17)}$$

Où η est une constante positive appelée ***pas d'apprentissage***)

II.3.3. Avantages de l'ANFIS

Les avantages de cette technique stratégie sont :

- Exploitation de la connaissance disponible, grâce à la base de règles.
- Réduction de la taille de la base de règles : il suffit d'avoir des règles générales, les détails seront fournis par le RN.
- Réduction de la complexité de l'apprentissage : le RN doit simplement apprendre les cas particuliers ou les exceptions, pas le problème complet.
- Efficacité immédiate dès le début de l'apprentissage et possibilité d'éviter des comportements initiaux erratiques. ***(Salem 2015)***

II.4. Machine à vecteur Support et Kernel Machines (SVM)

Les *SVM* sont des classifieurs binaires et statistique. C'est à dire qu'ils permettent de créer une surface de décision entre deux classes définies dans un même espace. Pour cela, ils construisent une frontière de décision par projection des caractéristiques provenant d'un espace d'origine dans un espace de caractéristiques de dimension supérieure (voir infini) dans le but de rendre les classes linéairement séparables.

L'hyperplan choisi est celui qui maximise la marge de séparabilité entre les deux ensembles de données. La sélection de l'hyperplan dans un espace de caractéristiques nécessite d'évaluer un produit scalaire dans cet espace. Ce qui peut être très coûteux en temps et en complexité si l'espace est de très grande dimension. Heureusement, ce calcul n'est pas obligatoire grâce à une opération mathématique appelé kernel. Le kernel calcule le produit scalaire de deux points dans l'espace de dimension supérieur sans avoir à les projeter.

De plus, cette technique n'est pas appliquée seulement au *SVM*, mais aux groupes des machines à apprentissage appelés kernel machines. Toutes utilisent des kernels pour appliquer les données d'un espace d'entrée en un espace de caractéristiques de dimension supérieur. Ils sont capables de créer une séparation non linéaire d'un espace d'entrée. Il existe de nombreuses kernel machines, les plus connues *Relevant Vector Machines, Bayes Point Machine, Gaussian processes, Least Squares SVM,* méthodes de *Boosting* et *Kernel Fisher Discriminant* ***(Dide 2007).***

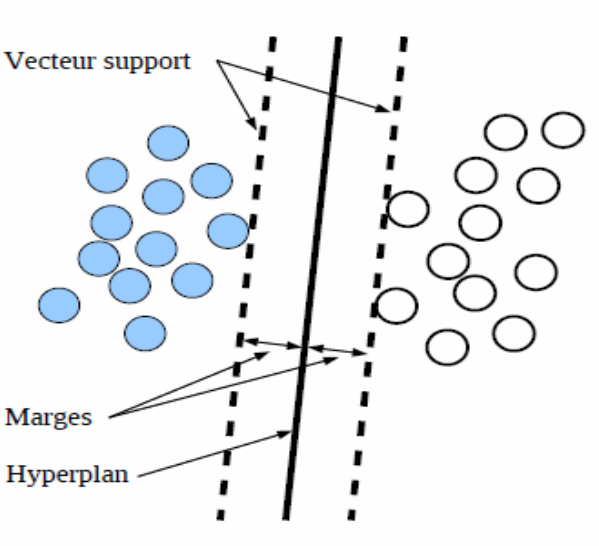


Figure II.13 *: Séparation linéaire dans un espace à deux dimensions.*

II.4.2.Apprentissage statistique et SVM

Les *SVM* sont des classifieurs qui réalisent un apprentissage statistique. Comme il est dit plus haut, les *SVM* sont des méthodes de résolutions de problèmes de classification binaires. Les performances de ces classifieurs sont calculées en fonction de l'erreur de classification. Si l'échantillon est correctement classé, son erreur vaut 0 sinon elle vaut 1.

Pour l'apprentissage, on cherche donc à minimiser empiriquement l'erreur (*Empirical Risk Minimisation* : *EMP*), c'est à dire on minimise la somme des erreurs de classifications pour chaque échantillon. Cependant, un des problèmes avec cette méthode d'apprentissage est que si la complexité du classifieur est élevée, il y a un risque de sur apprentissage des données.

Pour en prendre en compte la complexité du système d'apprentissage, on minimise le risque structurel (*Structural Risk Minimisation* : *SRM*). Dans cette approche, on prend en compte la probabilité de classer correctement un échantillon : P(x,y). Cependant, cette probabilité est la plupart du temps, inconnue. Dans ce cas, le risque structurel est exprimé par le risque empirique additionné à la dimension Vapnik-Chervonenkis (*VC*) du système d'apprentissage ***(Vapnik and Vapnik 1998).*** En généralisation, la dimension, VC est une borne supérieure de l'erreur commise

par le système. Elle représente la dimension, dans laquelle tous les échantillons sont correctement assignés.

De plus, l'algorithme d'apprentissage *SMO* détermine les vecteurs supports de manière optimale.

II.4.3. SVM principe de fonctionnement général

II.4.3.1. Notions de base : Hyperplan, marge et support vecteur

Pour deux classes d'exemples donnés, le but de SVM est de trouver un classificateur qui va séparer les données et maximiser la distance entre ces deux classes. Avec SVM, ce classificateur est un classificateur linéaire appelé hyperplan.

Dans le schéma qui suit, on détermine un hyperplan qui sépare les deux ensembles de points ***(Hasan and Boris 2006)*.**

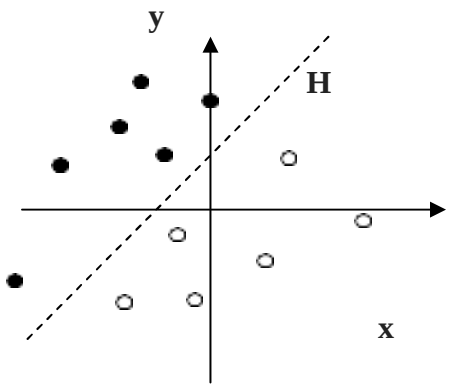


Figure II.14 *: Exemple d'un hyperplan séparateur (Hasan and Boris 2006).*

Les points les plus proches, qui seuls sont utilisés pour la détermination de l'hyperplan, sont appelés vecteurs de support.

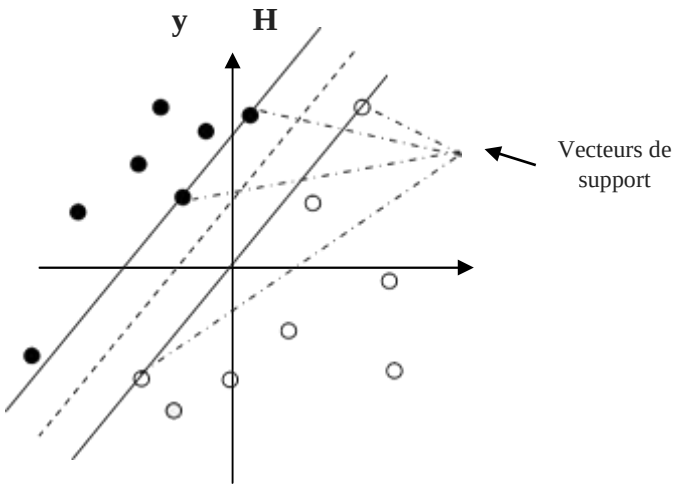


***Figure II.15** : Exemple de vecteurs de support (Hasan and Boris 2006).*

Il est évident qu'il existe une multitude d'hyperplan valide mais la propriété remarquable des SVM est que cet hyperplan doit être optimal. Nous allons donc en plus chercher parmi les hyperplans valides, celui qui passe « au milieu » des points des deux classes d'exemples. Intuitivement, cela revient à chercher l'hyperplan le « plus sûr ». En effet, supposons qu'un exemple n'ait pas été décrit parfaitement, une petite variation ne modifiera pas sa classification si sa distance à l'hyperplan est grande. Formellement, cela revient à chercher un hyperplan dont la distance minimale aux exemples d'apprentissage est maximale ***(Cornuéjols 2002)***.

On appelle cette distance « marge » entre l'hyperplan et les exemples. L'hyperplan séparateur optimal est celui qui maximise la marge. Comme on cherche à maximiser cette marge, on parlera de séparateurs à vaste marge.

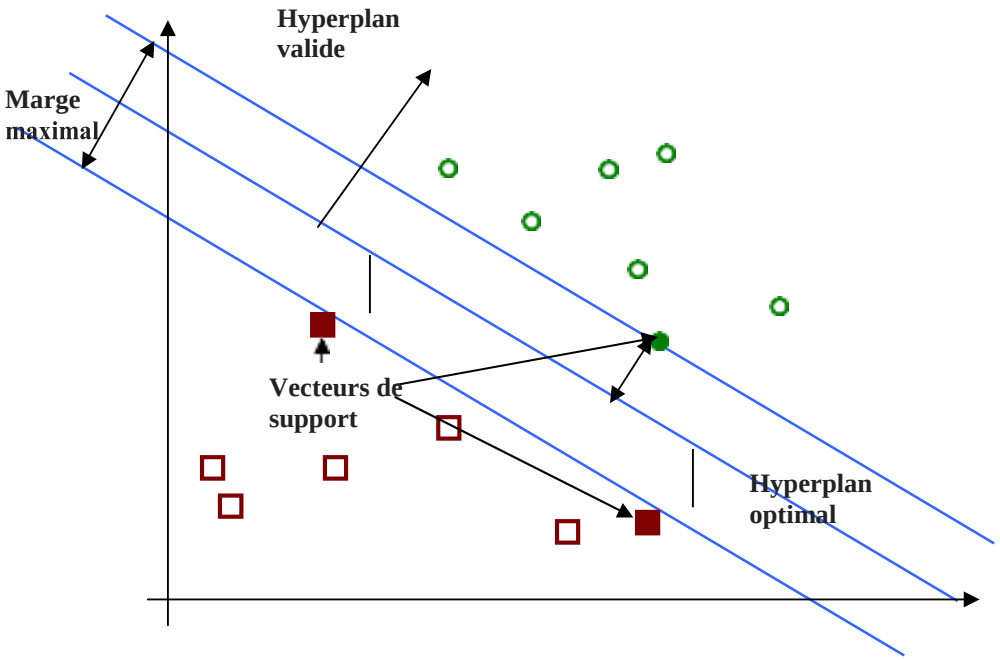


***Figure II.16** : Exemple de marge maximale (hyperplan valide) (Cornuéjols 2002).*

II.4.3.2. Pourquoi maximiser la marge ?

Intuitivement, le fait d'avoir une marge plus large procure plus de sécurité lorsque l'on classe un nouvel exemple. De plus, si l'on trouve le classificateur qui se comporte le mieux vis-à-vis des données d'apprentissage, il est clair qu'il sera aussi celui qui permettra au mieux de classer les nouveaux exemples. Dans le schéma qui suit, la partie droite nous montre qu'avec un hyperplan optimal, un nouvel exemple reste bien classé alors qu'il tombe dans la marge. On constate sur la partie gauche qu'avec une plus petite marge, l'exemple se voit mal classé ***(Hasan and Boris 2006)***.

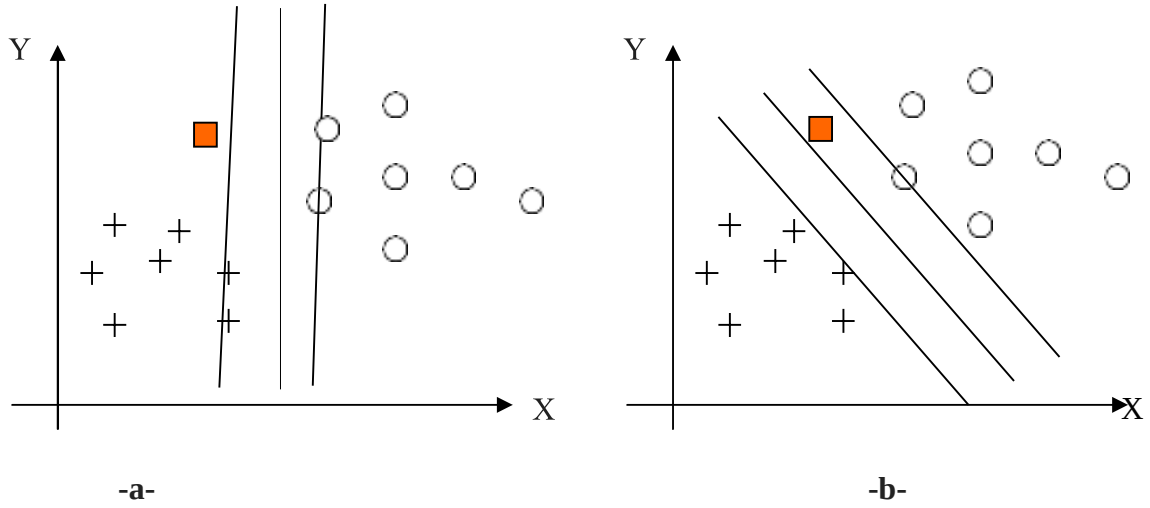


***Figure II.17** : a) Hyperplan avec faible marge, b) Meilleur hyperplan séparateur (Hasan and Boris 2006).*

En général, la classification d'un nouvel exemple inconnu est donnée par sa position par rapport à l'hyperplan optimal. Dans le schéma suivant, le nouvel élément sera classé dans la catégorie des «+».

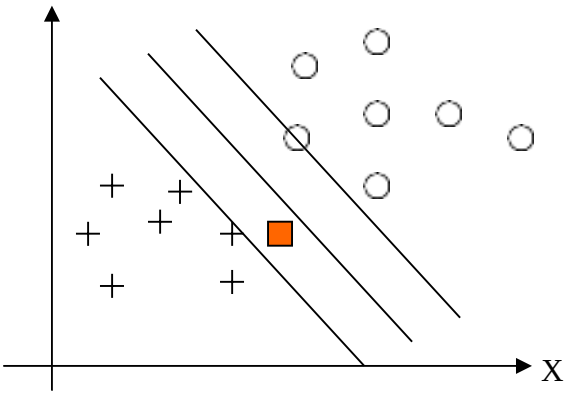


***Figure II.18** : Exemple de classification d'un nouvel élément (Hasan and Boris 2006).*

II.4.3.3. Linéarité et non-linéarité

Parmi les modèles des SVM, on constate les cas linéairement séparable et les cas non linéairement séparable. Les premiers sont les plus simples de SVM car ils permettent de trouver facilement le classificateur linéaire. Dans la plupart des problèmes réels il n'y a pas de séparation linéaire possible entre les données, le classificateur de marge maximale ne peut pas être utilisé car il fonctionne seulement si les classes de données d'apprentissage sont linéairement séparables ***(Hasan and Boris 2006).***

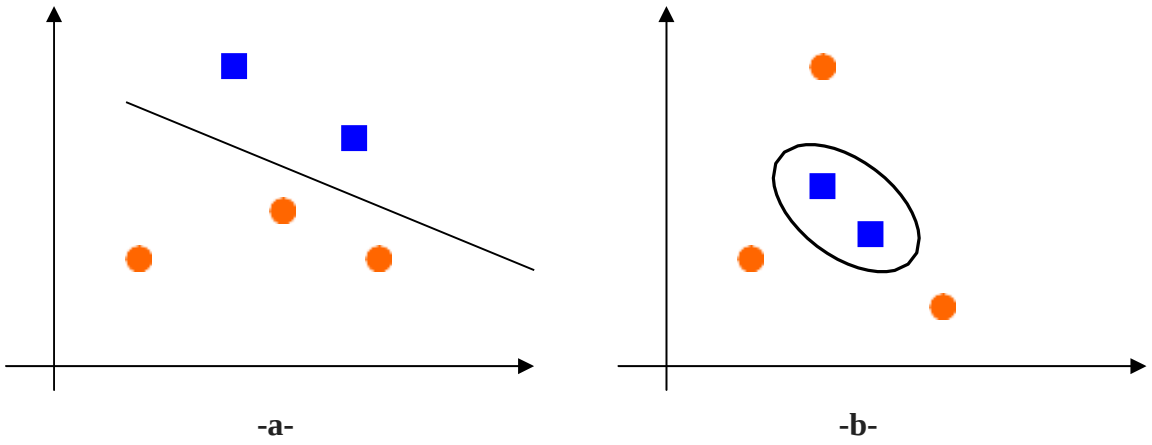


Figure II.19 *: a) Cas linéairement séparable b) Cas non linéairement séparable (Hasan and Boris 2006).*

II.4.3.4. Cas non linéaire

Pour surmonter les inconvénients des cas non linéairement séparable, l'idée des SVM est de changer l'espace des données. La transformation non linéaire des données peut permettre une séparation linéaire des exemples dans un nouvel espace. On va donc avoir un changement de dimension. Cette nouvelle dimension est appelé « espace de re-description». En effet, intuitivement, plus la dimension de l'espace de re-description est grande, plus la probabilité de pouvoir trouver un hyperplan séparateur entre les exemples est élevée. Ceci est illustré par le schéma suivant

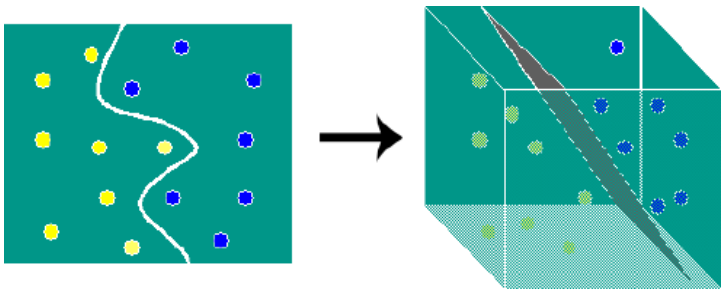


Figure II.20 *: Exemple de changement de l'espace de données***(Hasan and Boris 2006).**

On a donc une transformation d'un problème de séparation non linéaire dans l'espace de représentation en un problème de séparation linéaire dans un espace de re-description de plus grande dimension. Cette transformation non linéaire est réalisée via une fonction noyau. En pratique, quelques familles de fonctions noyau paramétrables sont connues et il revient à

l'utilisateur de SVM d'effectuer des tests pour déterminer celle qui convient le mieux pour son application. On peut citer les exemples de noyaux suivants : polynomiale, gaussien, sigmoïde et laplacien ***(Hasan and Boris 2006).***

II.4.4. Fondements mathématiques

Nous allons détailler dans les paragraphes ci-dessous les principes mathématiques sur lesquels repose SVM.

II.4.4.1. Transformation des entrées

Le principe des SVM consiste à projeter les données de l'espace d'entrée X (appartenant à deux classes différentes) non-linéairement séparables dans un espace Ψ de plus grande dimension appelé espace de caractéristiques de façon à ce que les données deviennent linéairement séparables. Dans cet espace, on construit, un hyperplan optimal séparant les classes tel que :

- Les vecteurs appartenant aux différentes classes se trouvent de différents côtés de l'hyperplan.
- La plus petite distance entre les vecteurs et l'hyperplan (la marge) soit maximale ***(Kharroubi 2002)***

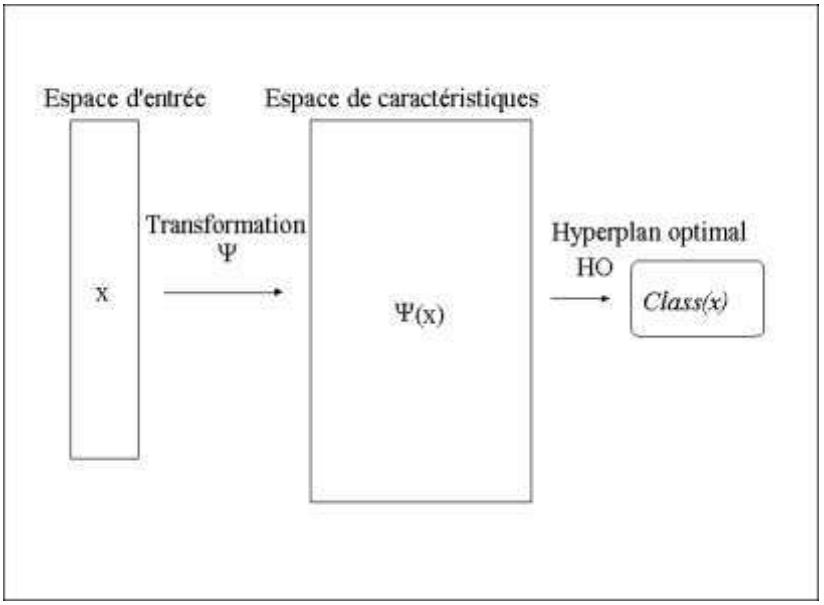


Figure II.21 : *Principe des techniques SVM(Kharroubi 2002).*

La figure II.21 représente le principe de la technique SVM.

Dès lors, il s'agit de choisir l'hyperplan optimal qui classifie correctement les données (Lorsque c'est possible) et qui se trouve le plus loin possible de tous les points à classer.

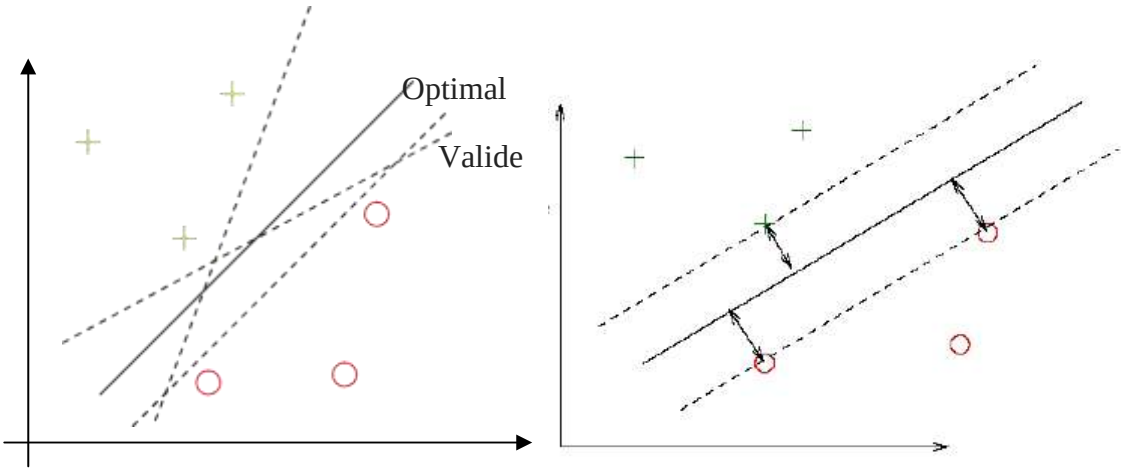


Figure II.22** : Exemple de recherche d'un hyperplan optimal(Bousquet 2001)**.

Mais l'hyperplan séparateur choisi devra avoir une marge maximale.

II.4.4.2. Le classifieur linéaire

Les SVM font partie de la famille d'algorithmes de classification supervisée : étant donné un ensemble d'échantillons d'entraînement, chacun appartenant à une classe, le SVM cherche la fonction qui assigne chaque échantillon à sa classe correspondante. L'objectif de la théorie d'apprentissage statistique est de chercher une certaine fonction qui classifie de façon satisfaisante les échantillons qui n'ont pas étés utilisés pour l'entraînement, c'est-à-dire, que l'erreur de classification soit minimal ***(Mercade Medina 2008)***.

Pour le cas de la classification linéaire, on considère un ensemble d'entraînement de N vecteurs dans un espace de caractéristiques de **d** dimensions $x_i \in R^d$ (i=1,.., N) avec $y_i \in$ {-1,1 associé à chaque vecteur x_i. Si les deux classes sont linéairement séparables, on peut trouver un hyperplan (une surface linéaire) définie par le vecteur $w \in R^d$ (vecteur normal à l'hyperplan) et un biais **b** ∈ R capable de séparer les deux classes sans erreur figure II.23.

On définit, une fonction de décision linéaire, *f*, associée à l'hyperplan :

$$f(x) = \langle w, x \rangle + b \qquad \textbf{(II.18)}$$

Pour décider à quelle classe appartient un échantillon, il suffit d'évaluer le signe de cette fonction sgn [*f(x)*].

L'objectif, donc, est d'estimer w et b pour que

$y_i(\langle w, x_i\rangle + b) \geq 1 \qquad i = 1, \dots, N$ **(II.19)**

Plusieurs solutions sont en général possibles, un critère permettant de choisir la meilleure est la marge géométrique, qui est la distance entre deux classes et vaut $2/\|w\|$ La grandeur de cette marge est proportionnelle à la capacité de généralisation des SVM. Le plus large est la marge, plus performant sera le classifieur : l'erreur de classification sera minimal.

Ainsi, il faut maximiser $2/\|w\|$ |, ou ce qui est équivalent, minimiser$\|w\|/2$. Cela nous amène au problème d'optimisation quadratique suivant :

Minimiser $\frac{\|w\|^2}{2}$

(II.20)

Sous la contrainte $y_i(\langle w, x_i\rangle + b) \geq 1 \qquad i = 1, \dots, N$

Cette optimisation peut se transformer, grâce aux multiplieurs de Lagrange, en cette autre formulation ***(Bousquet 2001)***

Minimiser $\sum_{i=1}^{N} \alpha_i - \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} \alpha_i \alpha_j y_i y_j \langle x_i, x_j\rangle$

(II.21)

Sous la contrainte $\sum_{i=1}^{N} \alpha_i y_i = 0$ et $\alpha_i \geq 0$, $i = 1, \dots, N$

La résolution de ce problème d'optimisation se fait par méthodes de programmation quadratique. Des détails sur ce sujet peuvent se trouver dans ***(Benediktsson and Kanellopoulos 1999)*** et ***(Chanussot 1998).***

Finalement, la fonction de discrimination associée à l'hyperplan optimal devient une équation dépendante des multiplieurs de Lagrange et des échantillons d'entraînement :

$f(x) = \sum_{i \in S} \alpha_i y_i \langle x_i, x\rangle + b$ **(II.22)**

Où *S* est le sous-ensemble d'échantillons d'entraînement correspondant aux multiplieurs de Lagrange α_i's non nuls.

Les contraintes supposent que les données sont linéairement séparables, mais pour des applications réelles, cela n'est pas toujours vrai. Pour traiter les données non-linéairement

séparables, l'introduction d'une certaine marge d'erreur est nécessaire, ce qui change l'équation (II.19) :

$$y_i(\langle w, x_i\rangle + b) \geq 1 - \xi_i, \quad i = 1, \dots, N \qquad \textbf{(II.23)}$$
$$\xi_i \geq 0 \quad i = 1, \dots, N$$

Où les ξ_i sont les variables introduites pour neutraliser l'effet de la non-séparabilité des données. Le nouveau problème d'optimisation change légèrement et dévient :

Minimiser $\left[\frac{\|w\|^2}{2} + C\sum_{i=1}^{N}\xi_i\right]$

sous la contrainte $y_i(\langle w, x_i\rangle + b) \geq 1 - \xi_i, \qquad \xi_i \geq 0$ **(II.24)**

Où la constante *C* contrôle le taux de pénalité et devient un paramètre du classifieur. De nouveau, ce problème d'optimisation se résout par programmation quadratique après la transformation par méthodes de Lagrange ***(Bousquet 2001)***.

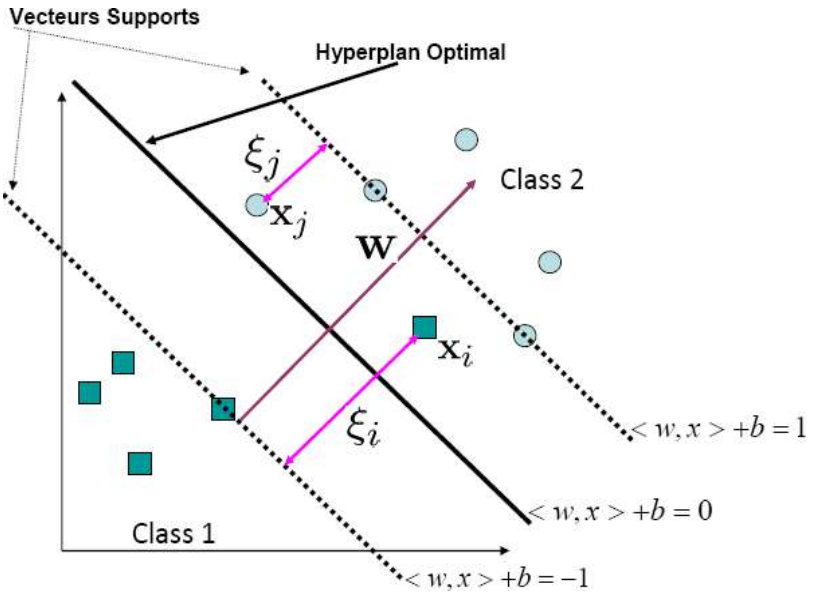


Figure II.23 *: Hyperplans séparateurs dans le cas de données linéairement non séparables*

II.4.4.3. Le classifieur non-linéaire

Pour améliorer les performances de classifications présentées ci-dessus il faut faire appel aux SVM non-linéaires. La base des SVM non-linéaires est l'utilisation des fonctions noyaux afin de projeter les données d'entrée sur un plus grand espace des caractéristiques pour pouvoir séparer les nouvelles variables par des hyperplans. Le choix du noyau ce fait à priori et a de l'influence sur les résultats de classification ***(Bousquet 2001)***.

On peut penser la transformation comme une fonction Ψ(*x*), non-linéaire qui projette les données sur un espace $R^{d'}$ (avec *d' > d).* Alors, la formulation faite pour l'espace à dimension *d*, doit se faire pour l'espace à dimension *d',* c'est-à-dire, que le produit scalaire

$<x_i, x_j>$ se transforme en$\langle \Psi\ (xi), \Psi\ (xj) \rangle$. A ce point-là, le problème principal consiste en le calcul de la fonction Ψ(x), qui peut supposer un coût calculatoire très grand et qui parfois est incalculable ***(Bousquet 2001)***

L'utilisation des fonctions noyau résout ce problème, car elles s'expriment selon :

$$K(x_i, x_j) = \langle \Psi(x_i), \Psi(x_j) \rangle \qquad \textbf{(II.25)}$$

Ainsi, le problème est simplifié, car on évite le calcul du produit scalaire dans l'espace transformé $\langle \Psi\ (xi), \Psi\ (xj) \rangle$.Le problème d'optimisation s'exprime

Minimiser $\sum_{i=1}^{N} \alpha_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \alpha_i \alpha_j y_i y_j K(x_i, x_j)$

(II.26)

Sous la contrainte $\sum_{j=1}^{N} \alpha_i y_i = 0$ et $0 \leq \alpha_i \leq C$

Le résultat final est la fonction *f(x)* discriminante exprimée en fonction des données originales dans l'espace de caractéristiques de dimension d

Pour plus de détails sur les fonctions noyau se trouvent dans ***(Shawe-Taylor and Cristianini 2004).***

II.4.4.4. Le classifieur multi-classe

Les SVM étant des classificateurs binaires, c'es-tà-dire, un problème à deux classes, la résolution d'un problème multiclasses est réalisée en le transformant en une combinaison de problèmes binaires, ceci restant cependant un domaine de recherche très ouvert. Jusqu'à

maintenant la meilleure méthode de construire SVM multiclasse n'est pas claire ***(Clarkson and Moreno 1999)***. Schölkopf et al ***(Fauvel 2007)*** ont proposé un classificateur de type « un contre tous ». Clarkson et Moreno ***(Clarkson and Moreno 1999)*** ont proposé un classifieur de type «un contre un". Leurs structures sont présentées dans les figures II.24 et II.25.

Les deux types de classifieurs sont au fait de combinaisons des classifieurs binaires à base des sous-classifieurs SVM. Quand une entrée x vecteur de données pénètre le classifieur, un vecteur de K dimensions valeurs …. (Une dimension pour chaque classe) est généré. Le classifieur classe ensuite x par le critère de classification suivant :

$$x \in classe\ i \text{ si } f(x)^{(i)} = max_{j=1..k} f(x)^{(j)} \qquad \textbf{(II.27)}$$

L'échantillon d'entrée x, est assigné à la classe qui a la plus grande valeur de la fonction de décision des *K* classifieurs antérieurs.

Où *K* est le nombre de classes, $f(x)^{(j)}$ est la sortie du j^{eme}*SVM.*

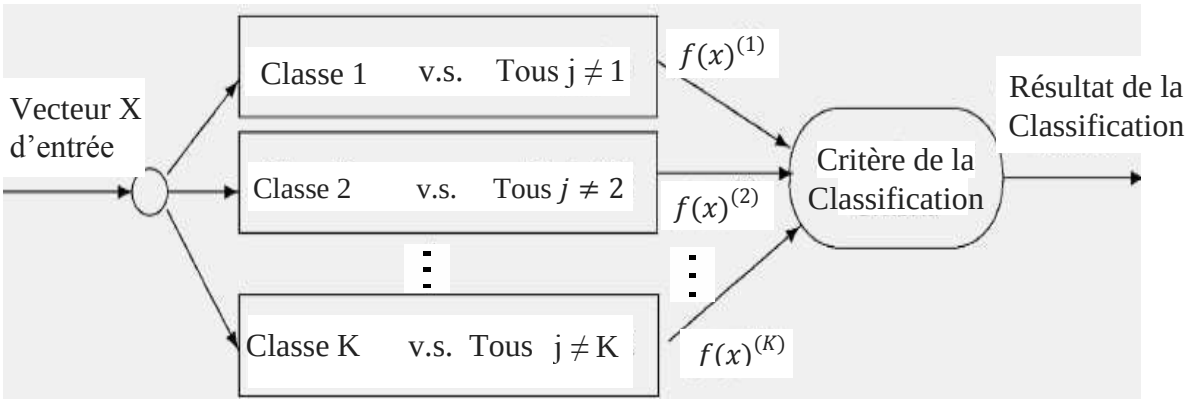


Figure II.24*: SVM Multi-classe : la stratégie "un contre le reste"*

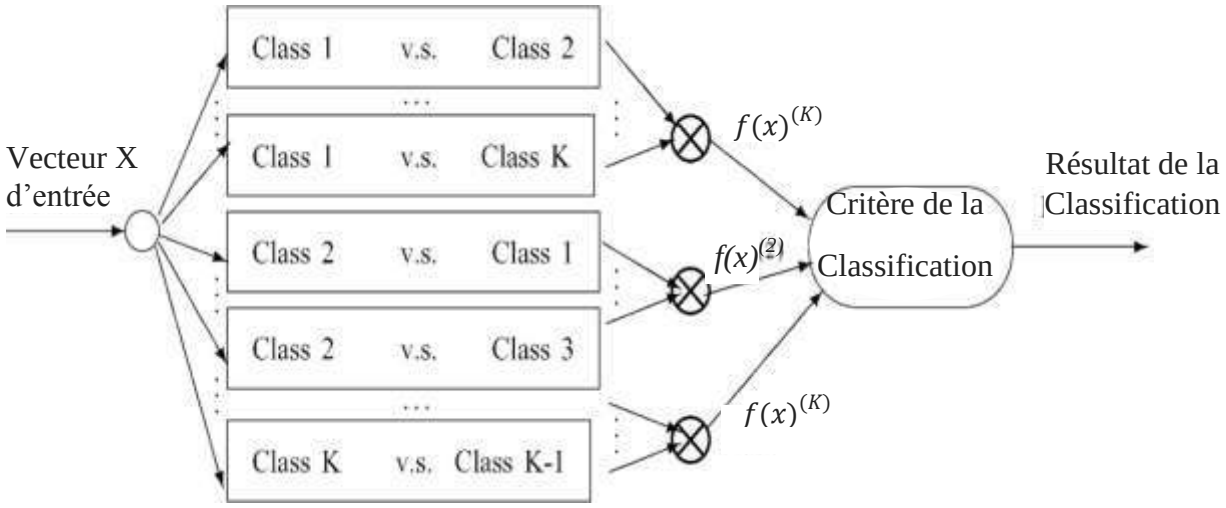


Figure II.25 *: SVM Multi-classe : la stratégie "un contre un"*

II.4.5. Comparaison entre techniques multi classes favorise

Une récente comparaison entre plusieurs techniques multi classes favorise l'approche *une contre toutes* vu sa simplicité et ses bonnes performances de classification. Concernant l'apprentissage, il est préférable d'avoir K *SVMs* que d'avoir K (K-1)/2 *SVMs* et le temps d'exécution des deux stratégies est similaire ***(Heisele, Ho et al. 2003*)**.

II.4.6. Les domaines d'applications

SVM est une méthode de classification qui montre de bonnes performances dans la résolution de problèmes variés. Cette méthode a montré son efficacité dans de nombreux domaines d'applications tels que le traitement d'image, la catégorisation de textes ou le diagnostiques médicales et ce même sur des ensembles de données de très grandes dimensions La réalisation d'un programme d'apprentissage par SVM se ramène à résoudre un problème d'optimisation impliquant un système de résolution dans un espace de dimension conséquente. L'utilisation de ces programmes revient surtout à sélectionner une bonne famille de fonctions noyau et à régler les paramètres de ces fonctions. Ces choix sont le plus souvent faits par une technique de validation croisée, dans laquelle on estime la performance du système en la mesurant sur des exemples n'ayant pas été utilisés en cours d'apprentissage. L'idée est de chercher les paramètres permettant d'obtenir la performance maximale. Si la mise en œuvre d'un algorithme de SVM est en général peu coûteuse en temps, il faut cependant compter que la recherche des meilleurs paramètres peut requérir des phases de test assez longues ***(Hasan and Boris 2006)*.**

II.5. Optimiseur de loup gris (GWO)

II.5.1.Définition

Le Grey Wolf Optimizer (GWO) est un nouveau méta-heuristique ***(Mirjalili, Mirjalili et al. 2014)*** il a été proposé par Mirjalili et al. (2014) ***(Bian, Zhang et al. 2017)*.** Cette méthode s'inspire des loups gris (Canis lupus). L'algorithme GWO imite la hiérarchie et le mécanisme de chasse des loups gris dans la nature. Quatre types de loups gris tels qu'alpha, bêta, delta et oméga sont utilisés pour simuler la hiérarchie de leadership ***(Mirjalili, Mirjalili et al. 2014)***, les loups leaders étant représentés par Alpha (α). Les loups alpha sont constitués d'un mâle et d'une femelle. Ils ont l'autorité de décider du lieu de repos, du moment de la chasse, etc. pour le groupe. Ils ne sont peut-être pas les plus forts, mais ils sont les mieux placés pour gérer le groupe. Les ordres des loups chefs sont suivis par la meute. Les bêtas (β) sont les suivants dans le rang des alpha et aident le chef à prendre des décisions. Le bêta est le conseiller de l'alpha et le disciplinateur du groupe. Ils sont les meilleurs loups après l'alpha pour prendre leur position en cas de décès ou de retraite d'un

loup alpha. Les loups Oméga (ω) sont les moins bien classés. Ils doivent suivre les ordres de tous les autres loups dominants et sont enfin autorisés à manger. Si un loup n'appartient à aucune des catégories ci-dessus, il est alors appelé delta (δ). Les loups delta dominent les omégas et suivent les ordres des alphas et des bêtas***(Panda and Das 2019)*** figure II.26.

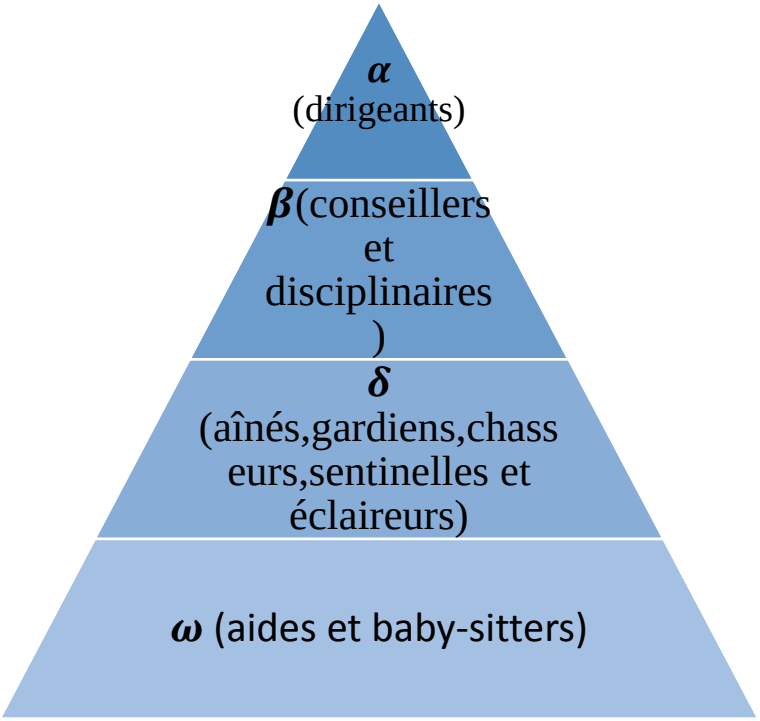


***Figure II.26** : Hiérarchie de leadership des loups gris*

En plus de la hiérarchie sociale des loups, la chasse en groupe est un autre comportement social intéressant des loups gris. Selon Muro et al, les principales phases de la chasse au loup gris sont les suivantes :

- Poursuivre, chasser et approcher la proie.
- Poursuivre, encercler et harceler la proie jusqu'à ce qu'elle cesse de se déplacer.
- Attaquer vers la proie. ***(Mirjalili, Mirjalili et al. 2014)***

Ces étapes sont illustrées dans la Figure II.27.

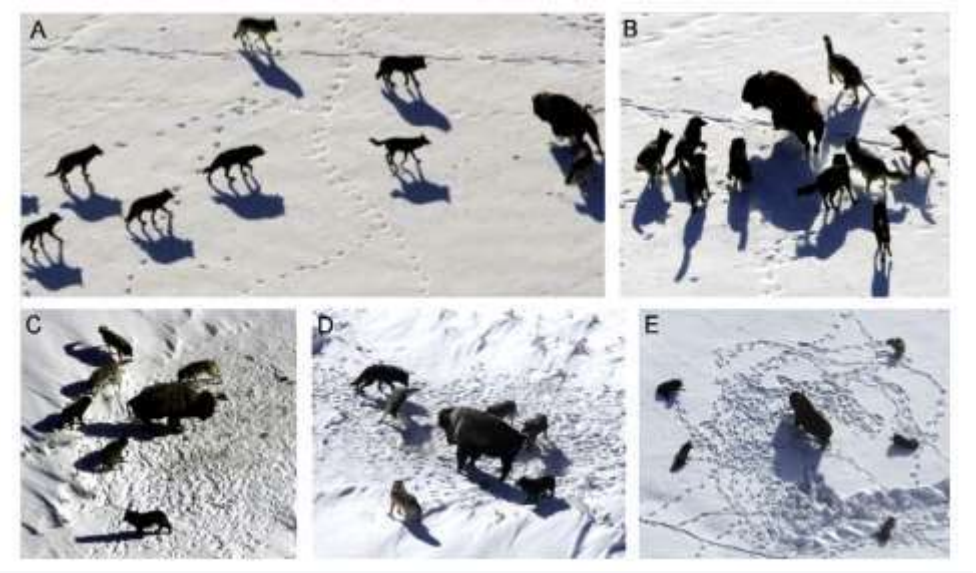


Figure II.27** : Comportement de chasse du loup gris : (A) poursuite, approche et traque de la proie (B-D) poursuite, harcèlement et encerclement (E) situation stationnaire et attaque.(Mirjalili, Mirjalili et al. 2014)**

Cette technique de chasse et la hiérarchie sociale des loups gris sont modélisées mathématiquement afin de concevoir le GWO et d'effectuer l'optimisation.

II.5.2 Modèle mathématique et algorithme

Les sites α, β, δ et ω désignent respectivement la solution la plus adaptée, la deuxième meilleure solution, la troisième meilleure solution et la dernière meilleure solution restante. En ce qui concerne l'encerclement de proies, le comportement de la proie encerclée peut être mathématiquement modélisé par les équations suivantes :

$$\vec{D} = \left|\vec{C}.\vec{X}_P(t) - \vec{X}(t)\right| \quad \textbf{(II.28)}$$

$$\vec{X}(t+1) = \vec{X}_P(t) - \vec{A}.\vec{D} \quad \textbf{(II.29)}$$

Où t indique l'itération en cours, $\vec{A}$ et$\vec{C}$ sont des vecteurs de coefficient, $\vec{X}_P$ est le vecteur de position de la proie, et X indique le vecteur de position d'un loup gris. Les vecteurs$\vec{A}$ et $\vec{C}$ sont calculés comme suit :

$$\vec{A} = 2\vec{a}.\vec{r_1} - \vec{a} \quad \textbf{(II.30)}$$

$$\vec{C} = 2.\vec{r_2} \quad \textbf{(II.31)}$$

Où a est diminué linéairement de 2 à 0 r_1 et r_2 sont des vecteurs aléatoires entre 0 et 1. Ainsi, A est une valeur aléatoire entre -a et a. Afin de simuler la proie qui attaque, lorsque les valeurs aléatoires de A sont dans [-1, +1], si A 1, les loups vont attaquer la proie et obtenir la position

actuelle de la proie. Le vecteur C peut être vu comme l'effet des obstacles à l'approche des proies dans la nature. Les loups gris peuvent rechercher la position des proies et les chasser, ce qui est généralement guidé par le site α loups. On peut obtenir les α, β et δ loups à chaque itération et obliger les autres agents de recherche (y compris le ω) à mettre à jour leur position. Les formules suivantes sont proposées comme :

$$\vec{D}_i = \left|\vec{C}_j.\vec{X}_i - \vec{X}\right|(i = \alpha, \beta, \delta; j = 1,2,3) \quad \textbf{(II.32)}$$

$$\vec{X}_j = \vec{X}_i - \vec{A}_j.\vec{D}_i(i = \alpha, \beta, \delta; j = 1,2,3) \quad \textbf{(II.33)}$$

$$\vec{X}(t+1) = \frac{\vec{X}_1+\vec{X}_2+\vec{X}_3}{3} \quad \textbf{(II.34)}$$

La figure II.28 montre comment un agent de recherche met à jour sa position en fonction des valeurs alpha, bêta et delta dans un espace de recherche 2D. On peut observer que la position finale se trouve à un endroit aléatoire dans un cercle défini par les positions alpha, bêta et delta dans l'espace de recherche. En d'autres termes, alpha, bêta et delta estiment la position de la proie, et d'autres loups mettent à jour leurs positions de façon aléatoire autour de la proie.

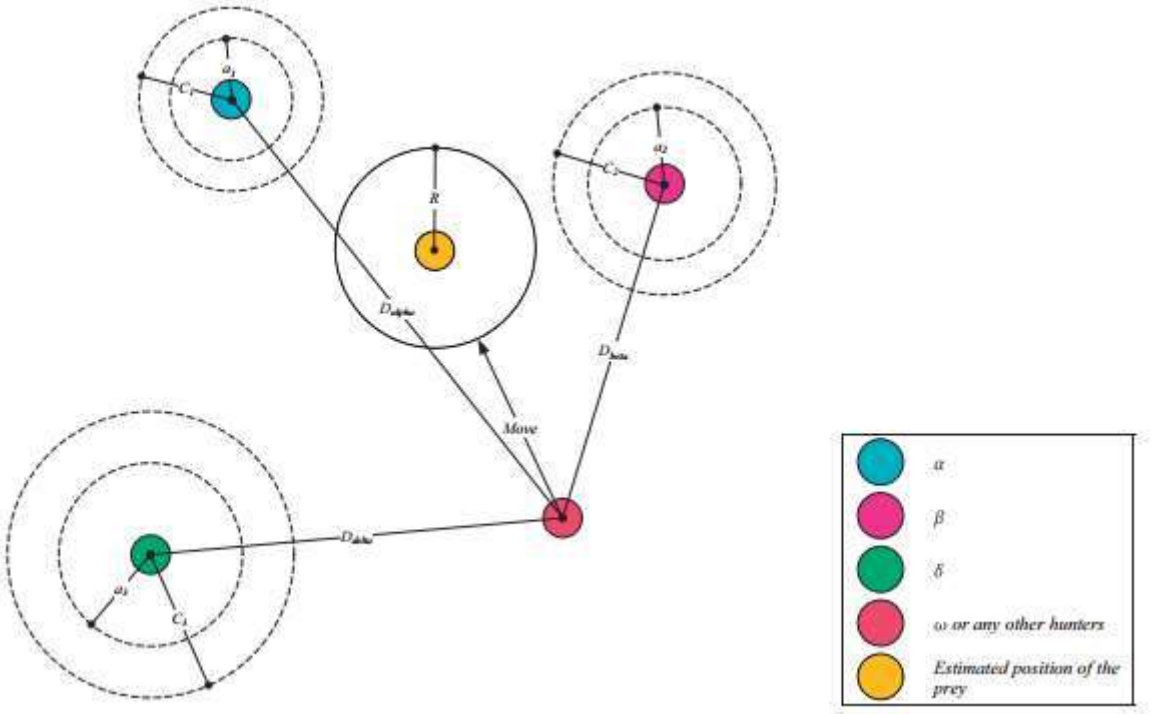


Figure II.28 *: Mise à jour de la position en GWO.*(**Mirjalili, Mirjalili et al. 2014**)

L'algorithme

Le pseudocode de l'algorithme GWO est présenté ici (figure II.29).

Initialize the grey wolf population X_i (i = 1, 2, ..., n)
Initialize a, A, and C
Calculate the fitness of each search agent
X_α=the best search agent
X_β=the second best search agent
X_δ=the third best search agent
while *(t < Max number of iterations)*
    for *each search agent*
        Update the position of the current search agent by equation (3.7)
    end for
    Update a, A, and C
    Calculate the fitness of all search agents
    Update X_α, X_β, and X_δ
    t=t+1
end while
return X_α

Figure II.29 *: Pseudo-code de l'algorithme GWO.***(Mirjalili, Mirjalili et al. 2014)**

II.5.3.Paramétrage du SVM à l'aide de l'algorithme GWO

Comme mentionné précédemment, la précision du modèle SVM est particulièrement liée à C, ε et γ. L'algorithme GWO est utilisé pour optimiser les paramètres du SVM (C, ε et γ). L'organigramme du modèle GWO-SVM est présenté à la figure II.30. Le processus d'optimisation et de prédiction du modèle hybride GWO-SVM peut être renvoyé à ***(Bian, Han et al. 2016)*** pour plus de détails.

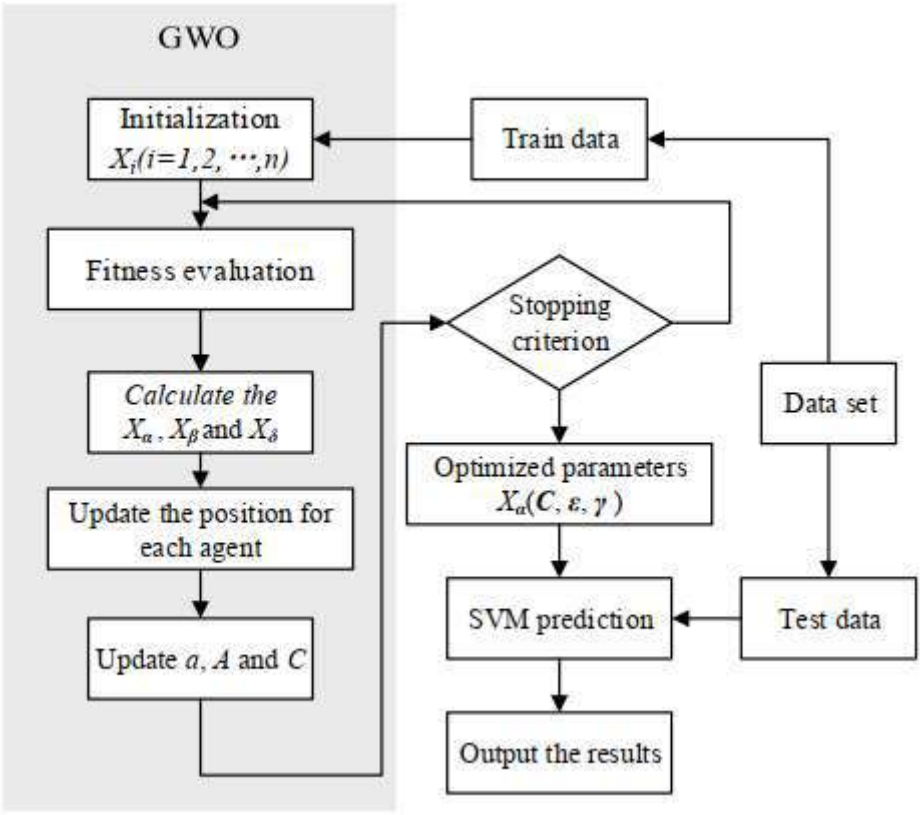


***Figure II.30** : Organigramme du modèle GWO-SVM.*

II.5.4 Méthodologie

Le pourcentage d'écart relatif absolu moyen (AARD%) et le coefficient de détermination (R^2) ont été déterminés pour chaque composé avec chaque modèle. L'AARD(%) et le R^2 peuvent respectivement s'écrire comme :

$$AARD = \frac{100}{N}\sum_{i=1}^{N}\left|\frac{y_i^{cal}-y_i^{exp}}{y_i^{exp}}\right| \quad \textbf{(II.35)}$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{N}(y_i^{cal}-y_i^{exp})^2}{\sum_{i=1}^{N}(y_i^{cal}-y_{ave}^{exp})^2} \quad \textbf{(II.36)}$$

Où N est le nombre de points de données expérimentales, $\boldsymbol{y_i^{cal}}$ et $\boldsymbol{y_i^{exp}}$ la solubilité calculée et expérimentale correspondant au point i, respectivement, et $\boldsymbol{y_{ave}^{exp}}$ est la valeur moyenne de toutes les solubilités expérimentales. Les paramètres de chaque modèle empirique ont été déterminés à l'aide du logiciel Matalab R2014a par minimisation de la fonction objective suivante :

$$OF = \sum_{i=1}^{N}\left|\frac{y_i^{cal}-y_i^{exp}}{y_i^{exp}}\right| \quad \textbf{(II.37)}$$

(Bian, Zhang et al. 2017)

II.5.6. Applications GWO

GWO est un algorithme simple, flexible et robuste. Il est très facile à mettre en œuvre. Ainsi, il peut être appliqué dans divers domaines d'application. Il existe de nombreuses applications de GWO proposées dans la littérature dans divers domaines scientifiques qui peuvent être résumées comme suit :

- Réseau de neurones
- Système de pouvoir
- Courbe de dispersion des ondes de surface
- Programmation et acheminement des demandes
- Problèmes d'optimisation
- Classification des caractéristiques
- Réglage des paramètres du contrôleur
- Classification des machines à vecteurs de soutien (SVM)
- Réseaux de capteurs sans fil (WSNs)
- Planification de la trajectoire
- Recherche biomédicale
- Le problème du sac à dos

Pour plus de détails, voir ***(Panda and Das 2019)***

II.6.conclusion

Dans ce chapitre, nous avons tenté de présenter de manière simple et résumé le concept de système d'apprentissage. Nous avons donné une vision générale et une vision purement mathématique sur les méthodes d'intelligence computationnelle qui sont des méthodes alternatives et complémentaires à l'expérimental et qui nous permet de facilité la résolution d'un problème mathématique.

Dans cette étude, quatre catégories des méthodes d'apprentissage de l'intelligence, à savoir RNA, ANFIS, SVM et GWO ont été utilisées pour estimer la masse volumique de différents liquides ioniques.

Nous également présenté les critères et métriques statistiques que nous allons utiliser pour test la validité des modèles développés.

Chapitre III : Modélisation de la masse volumique des mélanges binaires de liquides ioniques : Résultats et interprétations

Chapitre III : Modélisation de la masse volumique des mélanges binaires de liquides ioniques : Résultats et interprétations

III.1 Introduction

Les techniques de modélisation décrites dans le chapitre 2 ont été appliquées aux données expérimentales de la masse volumique de 33 mélanges binaires (Eau(1)+LI(2), 9 systèmes ; Solvant organique(1)+LI(2), 20 systèmes ; LI(1)+LI(2), 4 systèmes). Dans ce chapitre on présente la base de données élaborée ainsi que les résultats de modélisation par les méthodes de RNA, ANFIS, SVM.

III.2 Elaboration de la base de données

Les données expérimentales de la masse volumique des mélanges binaires sont publiées à différentes températures et compositions du mélange. Les cations et les anions constituant les Lis considérés dans ce travail sont représentés dans les tableaux III.1 et III.2 respectivement. Les sources et les domaines de température et de compostions des données et des 33 mélanges binaires examinés sont résumés dans le tableau III.3.

Tableau III.1 : *La liste des cations.*

N°	Abréviation	Nom du cation	Famille
1	[C1MIm]	1,3-dimethylimidazolium	Imidazolium
2	[C2MIm]	1-ethyl-3-methyl imidazolium	
3	[C6MIm]	1-hexyl-3-methylimidazolium	
4	[C4MIm]	1-butyl-3-methyl imidazolium	
5	[C8MIm]	(1-methyl-3-octylimidazolium	
6	[C3C1Mim]	1-propyl-2,3-dimethyl imidazolium	
7	[MOA]	methyl trioctylammonium	Ammonium
8	[N1114]	n-butyl-trimethylammonium	
9	[C4C1Pyr]	1-butyl-3-methylpyrrolidinium	Pyrrolidinium
10	[C2C1Py]	1-ethyl 3-methylpyridinium	Pyridinium
11	[C4C1Py]	1-butyl-3-methylpyridinium	

Tableau III.2 : *La liste des anions.*

N°	Abréviation	Nom de l'anion
1	[BF4]	Tetrafluoroborate
2	[PF6]	Hexafluorophosphate
3	[BTI] ou [NTf2]	bis(trifluoromethylsulfonyl)imide
4	[EtSO4]	Ethylsulfate
5	[Cl]	Chlorure
6	[SCN]	Thiocyanate
7	[MeSO4]	Methylsulfate

Tableau III.3 : *Sources et domaines des données expérimentales des systèmes binaires étudiés*

	Système binaire	T(K)	x_1	ρ_1 (g·cm^{-3})	ρ_2 (g·cm^{-3})	ρ_{mexp} (g.cm^{-3})	Np	Ref
1	Eau(1)+[C2MIm][BTI](2)	293.15-318.15	0-1	0.9902-0.9982	1.1716-1.1886	0.9902-1.1886	8	*(García-Miaja, Troncoso et al. 2007)*
2	Eau(1)+[C4C1Py][BF4](2)	298.19	0-0.3025	0.99821	1.5193	1.5013-1.5193	66	*(Wang, Jacquemin et al. 2009)*
3	Eau(1)+[C2C1Py][EtSO4](2)	298,15-328,15	0-1	0,9857-0,9972	1,20286-1,22226	0,9857-1,22226	39	*(González, Calvar et al. 2008)*
4	Eau(1)+[C6MIm][Cl](2)	298,15	0-1	0,9972	1,0404	0,9972-1,0404	11	*(Gomez, Gonzalez et al. 2006)*
5	Eau(1)+[C6MIm][BF4](2)	298,15	0-0,9993	0,9972	1,14634	0,99806-1,14634	18	*(Stoppa, Hunger et al. 2009)*
6	Eau(1)+[C4C1Pyr][BTI](2)	298.21-323.21	0-0,2228	0,99705	1,3953	1,3653-1,3953	15	*(Wang, Jacquemin et al. 2009)*
7	Eau(1)+[C8MIm][Cl](2)	298,15-343,15	0-1	0,97775-0,99703	0,98324-1,00882	0,97571-1,01237	44	*(Gomez, Gonzalez et al. 2006)*
8	Eau(1)+[C3C1MIm][BF4](2)	298,15-323,15	0-1	0,9881-0,997	1,2154-1,2251	0,9881-1,2251	66	*(Ge, Ren et al. 2009)*
9	Eau(1)+[N1114][BTI](2)	293,15-343,15	0-0,2322	0,97775-0,9982	1,3548-1,3995	1,3438-1,3995	88	*(Wang, Jacquemin et al. 2009)*
10	Methanol(1)+[C4MIm][SCN](2)	298,15-328,15	0-1	0,75783-0,78664	1,05219-1,06976	0,75783-1,06976	51	*(Rodriguez and Brennecke 2006)*
11	Ethanol(1)+[C1MIm][MeSO4](2)	298,15	0-1	0,78546	1,32912	0,78546-1,32912	13	*(Gomez, Gonzalez et al. 2008)*
12	Ethanol(1)+[C4MIm][BF4](2)	298,15	0-1	0,78546	1,2012	0,78546-1,2012	14	*(Rilo, Pico et al. 2009)*
13	2-Propanol(1)+[MOA][BTI](2)	298,15-313,15	0,104-0,974	0,7694-0,7812	1,1069-1,09577	0,8651-1,0969	30	*(Bahadur, Deenadayalu et al. 2012)*
14	2-Butanol(1)+[MOA][BTI](2)	298,15-313,15	0,0933-0,9306	0,7911-0,8028	1,1069-1,09577	0,8826-1,0946	30	*(Bahadur, Deenadayalu et al. 2012)*
15	Acetone(1)+[C4MIm][PF6](2)	298,15	0-1	0,78485	1,36788	0,78485-1,36788	15	*(Wang, Jacquemin et al. 2009)*
16	2-butanone(1)+[C1MIm][MeSO4](2)	293,15-303,15	0-1	0,7949-0,8056	1,3237-1,3309	0,7949-1,3309	27	*(Pereiro and Rodríguez 2007)*
17	2-butanone(1)+[C4MIm][PF6](2)	293,15-303,15	0-1	0,7949-0,8056	1,363-1,3716	0,7949-1,3716	39	*(Pereiro and Rodríguez 2007)*
18	n-hexane(1)+[C8MIm][PF6](2)	293,15-303,15	0-1	0,6595-0,96478	1,2396-1,21105	0,6504-1,2357	18	*(Pereiro and Rodriguez 2008)*
19	Methyl formate(1)+[C4MIm][BF4](2)	298,15	0-1	0,96478	1,21105	0,96478-1,21105	15	*(Ge, Ren et al. 2009)*
20	Methyl acetate(1)+[C4MIm][BF4](2)	298,15	0-1	0,91597	1,21105	0,91597-1,21105	15	*(Ge, Ren et al. 2009)*

21	Ethyl acetate(1)+[C4MIm][PF6](2)	293,15-303,15	0-1	0,8882-0,9005	1,363-1,3716	0,8882-1,3716	39	*(Pereiro and Rodríguez 2007)*
22	Ethyl acetate(1)+[C1MIm][MeSO4](2)	293,15-303,15	0-1	0,8882-0,9005	1,3237-1,3309	0,8882-1,3309	21	*(Pereiro and Rodríguez 2007)*
23	Dimethyl carbonate(1)+[C6MIm][PF6](2)	298,15	0-1	1,0633	1,2937	1,0633-1,2937	13	*(Pereiro, Tojo et al. 2006)*
24	[C6MIm][BF4](1)+[C2MIm][BF4](2)	298,15	0,0978-0,9455	1,14532	1,279	1,1508-1,2616	13	*(Navia, Troncoso et al. 2007)*
25	[C4MIm][PF6](1)+[C4MIm][BF4](2)	303,15	0,0568-0,945	1,3443	1,2017	1,2082-1,3554	12	*(Navia, Troncoso et al. 2007)*
26	[C8MIm][Cl](1)+[C8MIm][BF4](2)	313,15-333,15	0,2-0,8	0,98885-1,0002	1,08-1,0801	1,0098-1,0767	8	*(Ning, Hou et al. 2012)*
27	[C6MIm][Cl](1)+[C6MIm][PF6](2)	303,15-333,15	0,2-0,8	1,01989-1,03681	1,26569-1,28921	1,0776-1,2467	16	*(Ning, Hou et al. 2012)*
28	Acetic acid(1)+[C2MIm][EtSO4](2)	293,15-313,15	0-1	1,02718-1,04975	1,22667-1,24032	1,02718-1,2432	60	*(Singh, Bahadur et al. 2014)*
29	Propionic acid(1)+[C2MIm][EtSO4](2)	293,15-313,15	0-1	0,97175-0,99333	1,22667-1,24032	0,97175-1,24032	60	*(Singh, Bahadur et al. 2014)*
30	Acetic acid(1)+[C4MIm][SCN](2)	293,15-313,15	0-1	1,02718-1,04975	1,06147-1,07274	1,02718-1,07404	60	*(Singh, Bahadur et al. 2015)*
31	Propionic acid(1)+[C4MIm][SCN](2)	293,15-313,15	0-1	0,97175-0,99333	1,06147_1,07274	0,97175-1,07274	60	*(Singh, Bahadur et al. 2015)*
32	Acetonitrile(1)+[C2MIm][EtSO4](2)	293,15-313,15	0-1	0,76029-0,78204	1,22667-1,24032	0,76029-1,24032	60	(Singh, Bahadur et al. 2014)
33	Acetonitrile(1)+[C4MIm][SCN](2)	293,15-313,15	0-1	0,76029-0,78204	1,0629-1,07274	0,76029-1,07274	60	(Singh, Bahadur et al. 2014)

III.3 La modélisation par les méthodes d'intelligence computationnelle

III.3.1 Choix des variables d'entrée et de sortie

Pour développer les modèles d'intelligence computationnelle nous avons exprimé la masse volumique du mélange comme fonction de la Température (K) la fraction molaire x_1 du composé 1 et les masses volumiques des composés (1) et (2) aux températures considérées.

$$\rho_m = f(T, x_1, \rho_1(T), \rho_2(T)) \qquad \textbf{(III.1)}$$

Avec ρ_m : la masse volumique du mélange en g.cm-3, T : la température en Kelvin, x_1 : la fraction molaire du composé (1), ρ_1(T) : la masse volumique du composé (1) à la température T en g.cm-3 et ρ_2(T) : la masse volumique du composé (1) à la température T en g.cm-3

III.3.2 Division des données en ensemble d'apprentissage, test et validation

Pour les 3 techniques l'ensemble des données d'apprentissage est constitué de 70% des données choisies aléatoirement par l'utilisation de la fonction ***dividerand*** de MATLAB 2018.

Les 30% restantes sont utilisées comme ensemble de test pour SVM. Ces mêmes 30% sont divisés aléatoirement en deux ensembles de 15% pour le test et la validation dans le cas de la modélisation par les RNA et ANFIS. Cette division a pour but d'éviter le sur-apprentissage.

III.3.3 Critères statistiques

Pour juger la performance des modèles nous avons élaboré une fonction MATALAB pour calculer 15 valeurs statistiques et 3 types d'erreur pour les ensembles d'apprentissage de test et global. Les formules et significations de ces critères de validité du modèle ont été mentionnées en annexe A1.

III.3.4 Modélisation par RNA

III.3.4.1 Choix des algorithmes d'apprentissage et les fonctions d'activation

Les algorithmes d'apprentissage de retro-propagation de Levenberg-Marqhardt (fonction ***trainlm*** de MATLAB) et de la régularisation Bayisienne (fonction ***trainbr*** de MATLAB) ont été choisis dans ce travail. Ce choix est justifié par le fait que ces deux algorithmes sont considérés comme les meilleures dans plusieurs études antérieures. Il faut mentionner que pour le deuxième algorithme la division de la base de données est de 70% pour l'apprentissage et de 30% pour le test puisque la fonction ***trainbr*** contient une procédure interne pour éviter le sur-apprentissage. Les fonctions d'activation ***logsig*** et ***tansig*** ont été choisies pour la couche cachée et la fonction ***purelin*** pour la couche de sortie.

III.3.4.2 Développement du modèle

Un programme a été élaboré sous MATLAB 2018, ou on fait varier de nombre de neurones dans la couche cachée, l'algorithme d'apprentissage et la fonction d'activation de la couche cachée. Afin d'arriver au modèle qui donne la meilleure erreur quadratique moyenne, on exécute le programme 20 fois pour la même topologie. L'évaluation du modèle est réalisée à l'aide d'outils statistiques et graphiques.

III.3.4.3 Calcul des métriques statistiques et des erreurs

Les tableaux III.4 et III.5 résument respectivement le calcul des différentes métriques statistiques et les différentes erreurs pour les topologies utilisant l'algorithme d'apprentissage de retro-propagation de Levenberg-Marqhardt (fonction ***trainlm*** de MATLAB) et les tableaux III.6 et III.7 résument respectivement le même calcul pour les topologies utilisant l'algorithme de la régularisation Bayisienne (fonction ***trainbr*** de MATLAB). Il est clair que toutes les métriques statistiques des quatre topologies des modèles de RNA sont en parfait accord avec

les conditions d'acceptabilité et de validité des modèles. Cependant le modèle neuronal ayant la topologie 4 :13 :1, optimisé en utilisant l'algorithme d'apprentissage ***trainbr*** et la fonction d'activation ***logsig***, donne légèrement les meilleures valeurs des métriques statistiques et des erreurs.

Tableau III.4 : *Métriques statistiques pour les topologies utilisant l'algorithme d'apprentissage de retro-propagation de Levenberg-Marqhardt (fonction* ***trainlm*** *de MATLAB).*

	Topologie : 4 :13 :1 Fonction d'activation : ***logsig***			**Topologie : 4 :12 :1 Fonction d'activation :** ***tansig***		
Métriques Statiques	**Apprentissage**	**Bas de Test**	**Base Entière**	**Apprentissage**	**Bas de Test**	**Base Entière**
Q2F1	0.9983	0.9980	0.9982	0.9978	0.9974	0.9977
Q2F2	0.9983	0.9980	0.9982	0.9978	0.9974	0.9977
Q2F3	0.9983	0.9979	0.9982	0.9978	0.9977	0.9978
Q2CCC	0.9991	0.9990	0.9991	0.9989	0.9987	0.9989
R2	0.9983	0.9980	0.9982	0.9978	0.9974	0.9977
R	0.9991	0.9990	0.9991	0.9989	0.9987	0.9989
k	1	0.9999	0.9999	1	1.0003	1.0001
k'	1	1.0001	1	1	0.9996	0.9999
R_0^2	1	1	1	1	1	1
$R_0'^2$	1	1	1	1	1	1
M	-0.0017	-0.0020	-0.0018	-0.0022	-0.0026	-0.0023
N	-0.0017	-0.0020	-0.0018	-0.0022	-0.0026	-0.0023
R_m	0.9570	0.9529	0.9557	0.9511	0.9471	0.9499
A_f	1.0041	1.0046	1.0043	1.0046	1.0048	1.0047
B_f	1.0001	1.0002	1.0001	1	0.9995	0.9999

Tableau III.5 : *Calcul d'erreurs pour les topologies utilisant l'algorithme d'apprentissage de retro-propagation de Levenberg-Marqhardt (fonction* ***trainlm*** *de MATLAB).*

	Topologie : 4 :13 :1 Fonction d'activation : ***logsig***			**Topologie : 4 :13 :1 Fonction d'activation :** ***tansig***		
Erreurs	**Apprentissage**	**Bas de Test**	**Base Entière**	**Apprentissage**	**Bas de Test**	**Base Entière**
ERAM%	0.4081	0.4640	0.4249	0.4635	0.4739	0.4666
REQM	0.0062	0.0069	0.0064	0.0071	0.0073	0.0072
EQM	3.7975e-05	4.71442e-05	4.0732e-05	5.0913e-05	5.3169e-05	5.1592e-05

Tableau III.6 : *Métriques statistiques pour les topologies utilisant l'algorithme de la régularisation Bayisienne (fonction* ***trainbr*** *de MATLAB).*

	Topologie : 4 :13 :1 Fonction d'activation : ***logsig***			**Topologie : 4 :13 :1 Fonction d'activation :** ***tansig***		
Métriques Statiques	**Apprentissage**	**Bas de Test**	**Base Entière**	**Apprentissage**	**Bas de Test**	**Base Entière**
Q2F1	0.9985	0.9982	0.9984	0.9981	0.9974	0.9979
Q2F2	0.9985	0.9982	0.9984	0.9981	0.9974	0.9979
Q2F3	0.9985	0.9980	0.9984	0.9981	0.9972	0.9978
Q2CCC	0.9993	0.9991	0.9992	0.999	0.9987	0.9989
R2	0.9985	0.9982	0.9984	0.9981	0.9974	0.9979
R	0.9993	0.9991	0.9992	0.999	0.9987	0.9989
k	1	1.0005	1.0002	1	1.0007	1.0002
k'	1	0.9995	0.9998	1	0.9993	0.9993
R_0^2	1	1	1	1	1	1
$R_0'^2$	1	1	1	1	1	1
M	-0.0015	-0.0018	-0.0016	-0.0019	-0.0026	-0.0021
N	-0.0015	-0.0018	-0.0016	-0.0019	-0.0026	-0.0021
R_m	0.96	0.956	0.9587	0.9543	0.9464	0.9517
A_f	1.0038	1.0044	1.004	1.0041	1.005	1.0044
B_f	1	0.9995	0.9999	1	0.9992	0.9998

Tableau III.7 : *Calcul d'erreurs pour les topologies utilisant l'algorithme de la régularisation Bayisienne (fonction trainbr de MATLAB).*

	Topologie : 4 :13 :1 Fonction d'activation : ***logsig***			**Topologie : 4 :13 :1 Fonction d'activation :** ***tansig***		
Erreurs	**Apprentissage**	**Bas de Test**	**Base Entière**	**Apprentissage**	**Bas de Test**	**Base Entière**
ERAM%	0.3786	0.4345	**0.3954**	0.4139	0.5023	0.4404
REQM	0.0057	0.0066	0.006	0.0065	0.0078	0.0069
EQM	3.2546e-05	4.2962e-05	3.5669^{e}-05	4.2466e-05	6.1407e-05	4.8145e-05

III.3.4.4 Evaluation graphique des modèles optimisés

L'évaluation graphique est réalisée à l'aide de diagramme de dispersion (pour les ensembles d'apprentissage, de test, de validation et de la base entière), le diagramme d'ER% et le diagramme de distribution d'ER%. La figure III.1 montre le diagramme de dispersion de la masse volumique calculée en fonction de la masse volumique expérimentale pour la topologie du modèle neuronal optimal. Pour les autres topologies neuronales considérées ces diagrammes

sont insérés en annexe A2. Ces diagrammes montrent clairement la concordance entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales à travers une dispersion serrée des points sur la première bissectrice ($\rho_m^{cal} = \rho_m^{exp}$) et une parfaite droite du meilleur ajustement linéaire avec une pente égale à 1 et une ordonnée à l'origine très proche de zéro et coefficient de corrélation égal à 0.999. Cependant on peut remarquer l'existence d'un nombre très limité de points légèrement éloignés de la première bissectrice qui seront élucidés par la suite à travers une analyse de diagnostic des points aberrants.

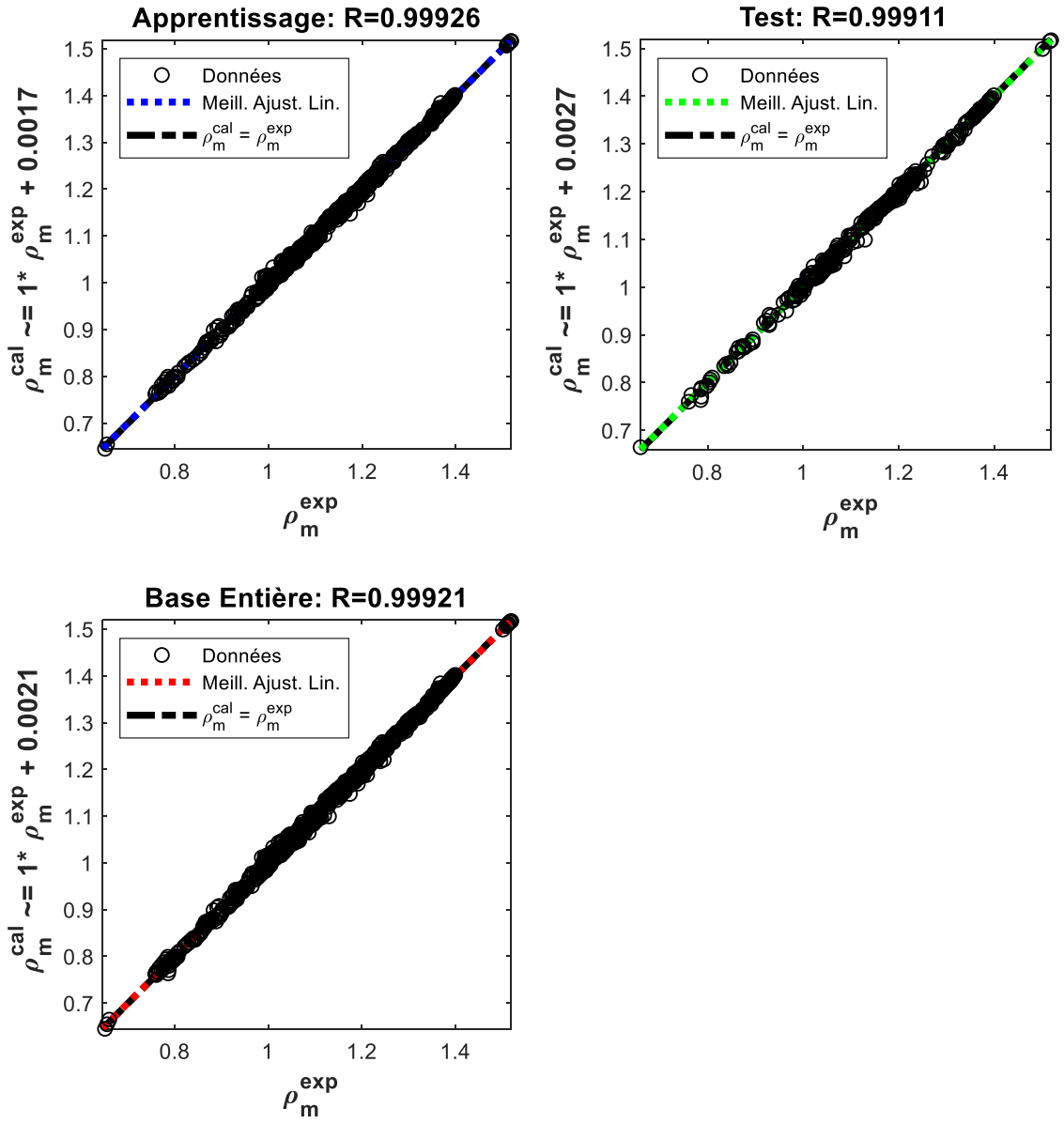


Figure III.1 *: Diagramme de dispersion de la masse volumique calculée en fonction de la masse volumique expérimentale pour la topologie (4 :13 :1) du modèle neuronal optimal «* ***trainbr****, logsig ».*

La figure III.2 montre l'erreur relative de chaque point de la base de données selon son appartenance à l'ensemble d'apprentissage ou de test pour la topologie (4 :13 :1) du modèle neuronal optimal « trainbr, logsig ». Il est clair que la majorité des points sont situés autour de la ligne 0% et que l'ER% absolue ne dépasse pas les 3%. Pour les autres topologies des modèles neuronales considérés leurs diagrammes des erreurs relatives sont insérés en annexe A2.

Ces remarques relatives à l'ER sont mieux illustrées sous forme d'histogramme de distribution de l'ER(%) de la figure III.3.

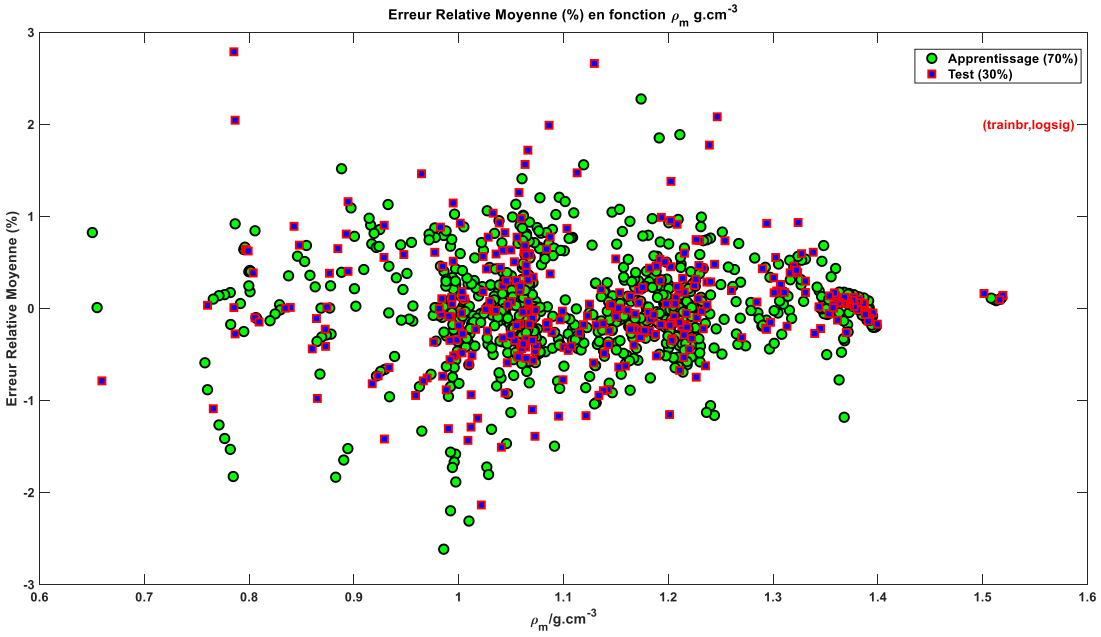


Figure III.2 *: L'erreur relative (%) de la masse volumique pour la topologie (4 :13 :1) du modèle neuronal optimal «* ***trainbr,*** *logsig »*

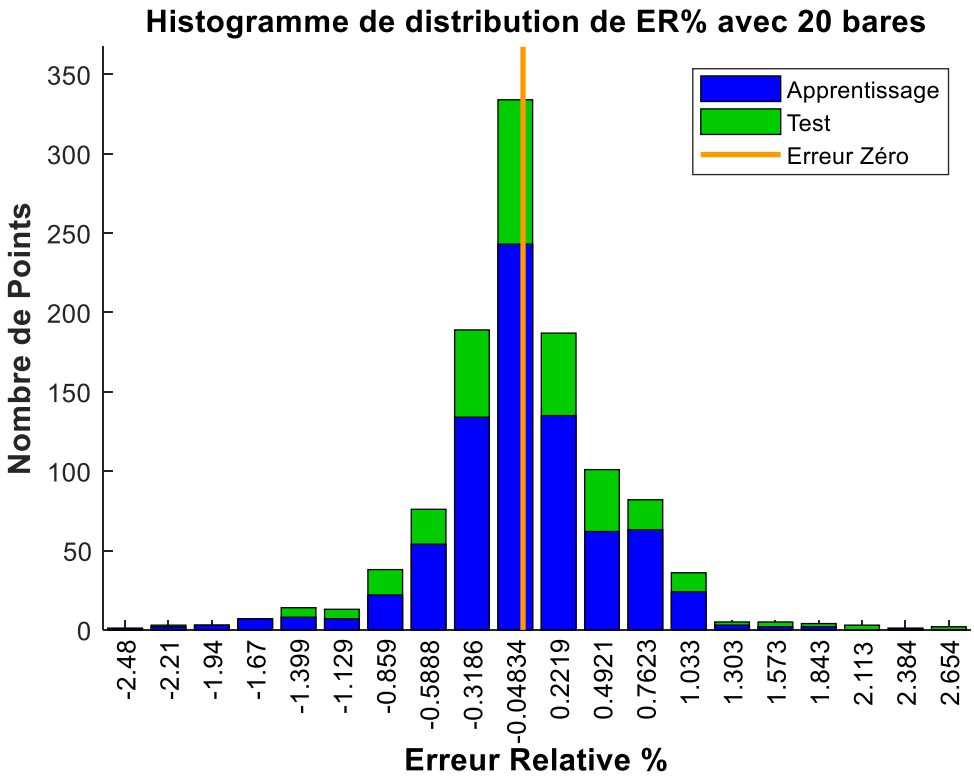


Figure III.3 *: Histogramme de distribution ER [%] pour la topologie (4 :13 :1) du modèle neuronal optimal «* ***trainbr,*** *logsig »*

III.3.4.5 Evaluation de la capacité d'interpolation et d'extrapolation du modèle neuronal optimal

Pour confirmer la capacité de généralisation des modèles développés nous avons réalisé des calculs d'interpolation et d'extrapolation pour la température. La figures III.4 montre les isothermes de la variation de la masse volumique en fonction de la composition du mélange Acetonitrile(1) + [C2MIm][EtSO4](2). Dans le cas d'interpolation, l'isotherme calculée à 300.65 K suit parfaitement l'allure des isothermes expérimentales adjacentes à 293.15 K et 313.15 K. Par contre dans le cas d'extrapolation, l'isotherme calculée à 315.65 K ne suit pas l'allure des isothermes. Ceci montre que le modèle neuronal peut pas être utilisé dans le calcul d'interpolation et non pas dans le cas d'extrapolation.

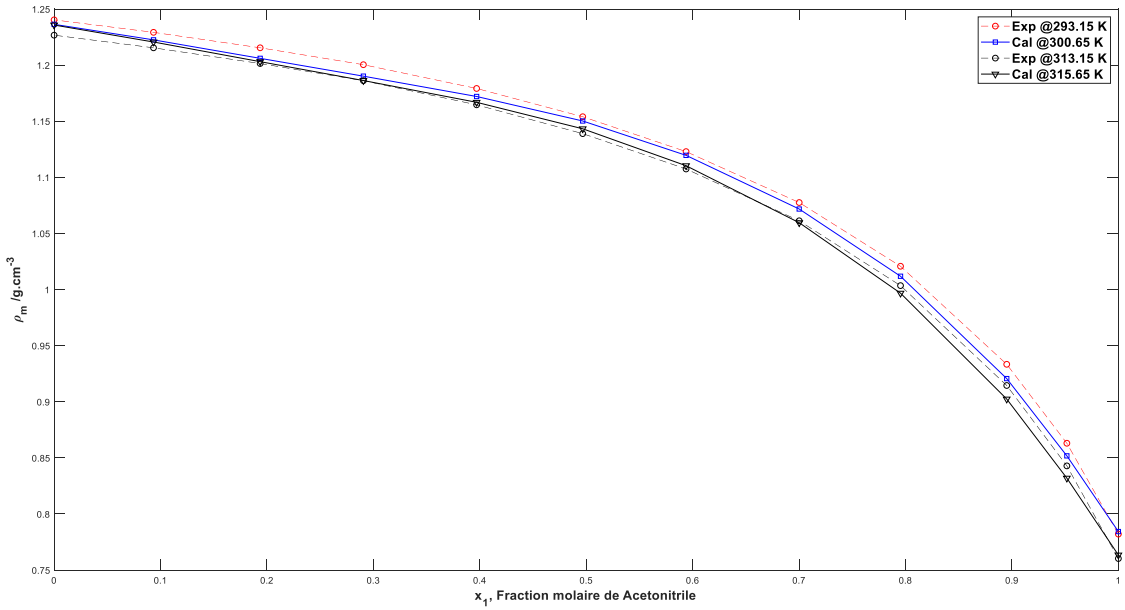


Figure III.4 : *Isothermes de la variation de masse volumique en fonction de la composition des mélanges binaires de Acetonitrile(1) + [C2MIm][EtSO4](2) du modèle de RNA (**trainbr**,logsig)*

III.3.4.6 Analyse de sensibilité

Pour déterminer l'importance relative des variables d'entrée, différentes méthodes statistique peut être appliqués ***(Olden, Joy et al. 2004)*** et ***(Gevrey, Dimopoulos et al. 2003)*** . La méthode de Garson et la méthode des poids des connections ont été adoptées dans ce travail pour calculer l'importance relative de chaque variable.

La figure III.5 montre l'importance relative en % calculée par la méthode des poids pour la topologie (4 :13 :1) du modèle neuronal optimal « trainbr, logsig ». La masse volumique du composé 2 est la plus importante et la température est la moins importante.

La figure III.6 montre l'importance relative en % calculée par la méthode de Garson pour la topologie (4 :13 :1) du modèle neuronal optimal « trainbr, logsig ». La masse volumique du composé 2 est la plus importante et la température est la moins importante.

Comme on peut le constater, pour les deux méthodes, la masse volumique du constituant 2 (c.-à-d. le liquide ionique) est la variable la plus importante et la température est la moins importante. Cependant, pour la fraction molaire et la masse volumique du constituant 1 l'ordre est inversé entre les deux méthodes.

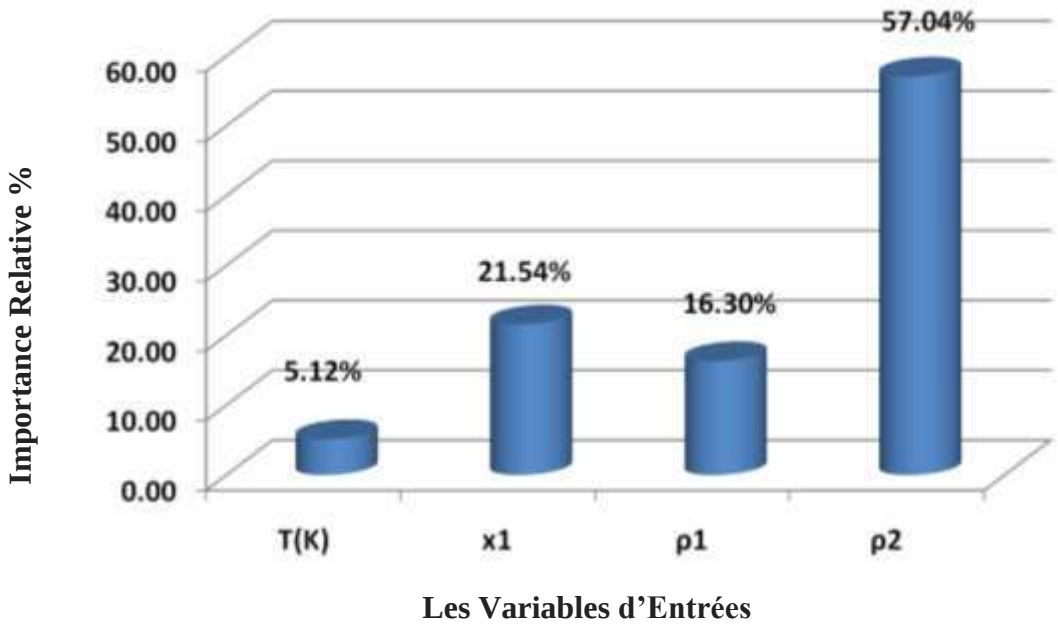


Figure III.5 *: L'importance relative (%) des variables par la méthode des poids pour la topologie (4 :13 :1) du modèle neuronal optimal «* ***trainbr,*** *logsig »*

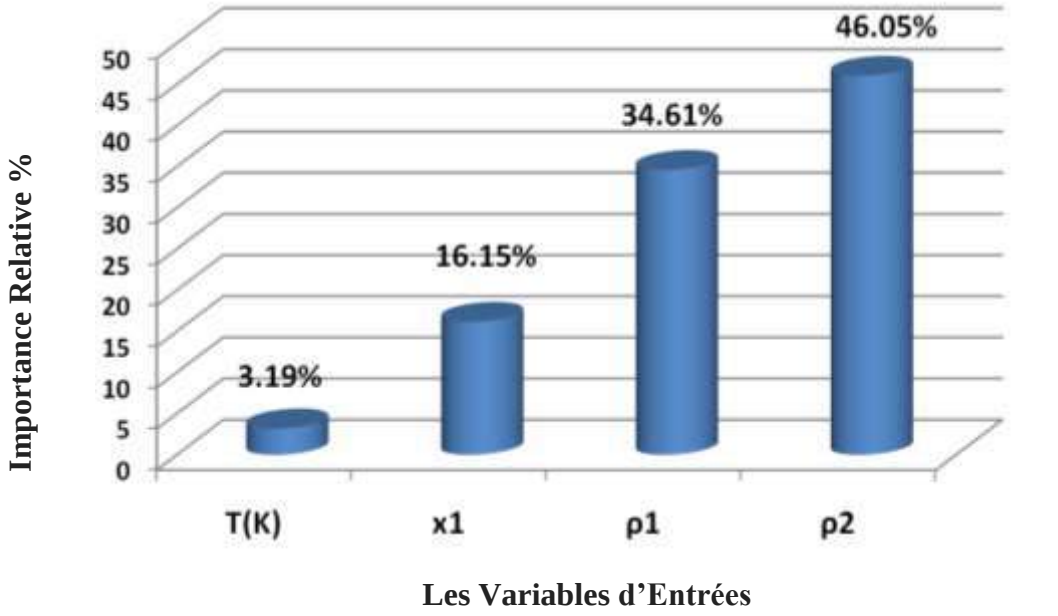


Figure III.6 *: L'importance relative (%) des variables par la méthode de Garson pour la topologie (4 :13 :1) du modèle neuronal optimal «* ***trainbr,*** *logsig »*

III.3.4.7 Diagnostic des points aberrants et domaine d'applicabilité du modèle neuronal optimisé

Les diagrammes de dispersions des modèles optimisés ont montré un certains nombres des points éloignés de la première bissectrice que nous avons attribué à l'existence probable de points aberrants. Ceci nous a motivé à réaliser un diagnostic des données potentiellement

suspectes selon la méthode décrite dans les deux références suivantes ***(Hosseinzadeh and Hemmati-Sarapardeh 2014) ; (Baghban, Mohammadi et al. 2017).***

Les valeurs aberrantes sont bien connues en tant que points de données distincts de la tendance générale des principaux points de données. La détection des valeurs aberrantes, qui joue un rôle important dans la proposition de modèles, est utilisée pour reconnaître des données individuelles (ou des groupes de données) pouvant différer de la masse des données constituant un ensemble de données. À cette fin, il est essentiel de trouver des méthodes rigoureuses pour détecter les valeurs potentiellement suspectes afin d'éliminer des données expérimentales inexactes et d'améliorer la précision des modèles ***(Hosseinzadeh and Hemmati-Sarapardeh 2014) ;(Baghban, Mohammadi et al. 2017)***. Dans cette étude, la technique mathématique ‘‘Leverage’’ a été utilisée pour rechercher les valeurs aberrantes. Dans cette technique, les valeurs résiduelles sont d'abord calculées. Ensuite une matrice H de points de données d'entrée est créée sur la base de la formule suivante :

$$H = X(X^tX)^{-1}X^t \qquad \textbf{(III.2)}$$

Où X fait référence à la matrice m × n (m et n représentent respectivement le nombre d'échantillons et les paramètres (variables d’entrée) du modèle). Les valeurs de Hat sont obtenues à partir de la diagonale principale de la matrice de H.

$$Hat = diagonale(H) \qquad \textbf{(III.3)}$$

Le diagramme de William qui représente les résidus normalisés en fonction du ‘‘Leverage’’ levier (Hat) peut détecter graphiquement les valeurs aberrantes. Dans ce graphique, le levier critique (H^*) (seuil) est généralement fixé à la valeur donnée par l'équation suivante :

$$H^* = \frac{3(n+1)}{m} = \frac{3(4+1)}{1104} = 0.0136 \qquad \textbf{(III.4)}$$

Ou m et n représentent respectivement le nombre d'échantillons et les paramètres (variables d’entrée) du modèle.

Les résidus normalisés sont calculés à partir des données de la masse volumique expérimentale et celle calculée par la modèle.

$$(R_Norm)_i = \frac{\left(\rho_i^{exp} - \rho_i^{cal}\right)}{\sqrt{Var\left(\rho^{exp} - \rho^{cal}\right)}} \quad i = 1, \dots m \qquad \textbf{(III.6)}$$

Le résidu normalisé égal à trois est normalement considéré comme une valeur ‘’seuil’’ pour accepter les points de données dans les écarts types compris sur une plage de ± 3 par

rapport à la moyenne (pour couvrir 99% des données normalement distribuées). Si la majorité des points de données se situent dans les plages de $0 \leq \text{Hat} \leq H^*$ et de $-3 \leq R_Norm \leq 3$, cela indique que le développement du modèle et ses prédictions sont effectués dans le domaine d'applicabilité, ce qui conduit à un modèle statistiquement valide. Ainsi on peut affirmer qu'il existe des points ‘’Good High Leverage’’ dans le domaine de $0 \leq \text{Hat} \leq H^*$ et $-3 \leq R_Norm \leq 3$. Les points situés dans la plage de $R_Norm < -3$ ou $R_Norm > 3$ (qu'ils soient plus grands ou plus petits que la valeur H*) sont désignés comme points aberrants du modèle ou comme points ‘’Bad High Leverage’’. La figure III.7 Montre le diagramme de William pour le domaine d'applicabilité pour le modèle neuronal optimal « trainbr, logsig ». Dans ce diagramme l'existence de 1087/1104 (98.86%) de points de données valides et 20/1104 (1.81%) de points de données suspectes.

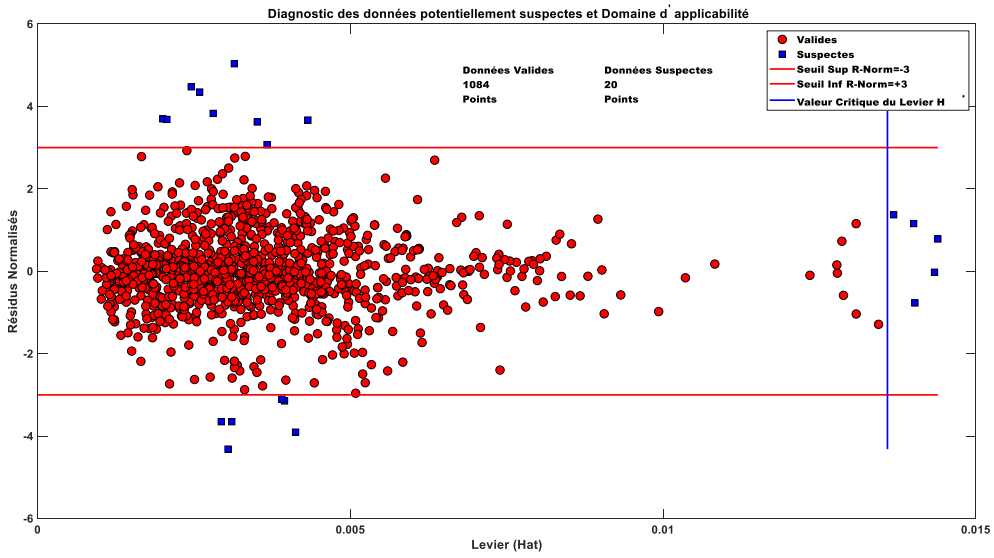


Figure III.7 : *Diagnostic des données potentiellement suspectes et domaine d'applicabilité du modèle du modèle neuronal optimal « **trainbr,** logsig ».*

III.3.5 Modélisation par Système d'Inférence Neuro Floue Adaptatif

Un système d'inférence neuro-floue adaptative ou système d'inférence floue basé sur un réseau adaptatif (ANFIS) est une sorte de réseau neuronal artificiel qui est basé sur le système d'inférence floue Takagi-Sugeno. La technique a été développée au début des années 1990. Puisqu'il intègre à la fois les réseaux de neurones et les principes de logique floue, il a le potentiel de capturer les avantages des deux dans un cadre unique. Son système d'inférence correspond à un ensemble de règles IF – THEN floues qui ont la capacité d'apprentissage pour approximer les fonctions non linéaires. Par conséquent, l'ANFIS est considéré comme un estimateur universel. La modélisation ANFIS dans ce travail a été élaborée à l'aide des outils de MATLAB 2018a.

III.3.5.1 Développement de modèle

La base de données expérimentale a été divisée de manière aléatoire en trois ensembles «apprentissage», «test» et « validation » selon un ratio de 70%, 15 % et 15%. Bien qu'il existe plusieurs méthodes de développement du système d'inférence flou (FIS, Fuzzy Inference System), dans cette étude, le système Takagi Sugeno FIS est développé par une méthode de partitionnement sur grille. La fonction ***genfis*** a été choisie comme fonction de traitement dans le programme MATLAB, qui utilise la partition de grille pour développer le du système d'inférence flou Takagi Sugeno. Les fonctions d'appartenance (Membership Functions MF) ***linear*** est choisie pour la sortie et différentes fonctions d'appartenance non linéaires ont été choisies et testées pour les entrées. Il est essentiel de former le système d'inférence flou initial pour obtenir de meilleures performances. Dans cette étude, le système d'inférence flou initial a été formé selon une méthode prédéfinie dans la boîte à outils de la logique floue MATLAB, appelée méthode hybride. Le tableau III.8 présente les paramètres détaillés pour l'entraînement du FIS principal. Il faut noter que la modélisation ANFIS sous MATLAB est laborieuse et nécessite de la mémoire machine. Plus le nombre de règles augmente plus la nécessité de mémoire machine augmente. Le nombre de règles générées est égal au nombre des entrées à la puissance du nombre de fonctions d'appartenance associées avec chaque sortie. Pour un modèle de quatre entrées, comme ce fut le cas dans cette étude, et 3 fonctions d'appartenance associées avec chaque sortie, le nombre de règles générées est égal à 4^3=64. Pour 4 fonctions d'appartenance associées avec chaque sortie, le nombre de règles générées est égal à 4^4=256.

Tableau III.8 : *Détails des paramètres d'apprentissage du système d'inférence floue (FIS).*

Paramètre	**Description/Valeur**
Structure Flou	Type Sugeno
Nom	ANFIS
FIS initial pour l'apprentissage	Genfis
Fonctions d'appartenance des entrées	gaussmf | gbellmf | dsigmf | pimf | psigmf | sigmf | trapmf | trimf |
Fonctions d'appartenance de sortie	Linear
Nombre de Fonctions d'appartenance associées avec chaque sortie	2, 3, 4
Nombre d'entrées	4
Nombre de sorties	1
Méthode d'optimisation	Hybride (Moindre carrés et back-propagation)
Nombre maximum d'époques d'apprentissage	50
Taille du pas initial	0.01
Taux de diminution de la taille des pas	0.9
Taux d'augmentation de taille de pas	1.1
Nombre de règles	4^2, 4^3, 4^4 selon le nombre de fonctions d'appartenance associées avec chaque sortie

III.3.5.2 Métriques statistiques et calcul d'erreurs des modèles ANFIS optimisés

L'évaluation du modèle est réalisée à l'aide d'outils statistiques et graphiques. Les tableaux III.9 et III.10 résument respectivement le calcul des différentes métriques statistiques et les différentes erreurs pour les modèles ANFIS utilisant fonctions d'appartenance ***gbellmf*** et ***gaussmf*** avec 4 fonctions associées à chaque entrée. Il est clair que tous les critères statistiques vérifient les conditions d'acceptabilité. Cependant, le modèle optimisé par la méthode de système d'inférence neuro-floue adaptative utilisant la fonction d'appartenance ***gbellmf*** avec 4 fonction d'appartenance associées avec chaque entrée donne légèrement une meilleur ERAM (0.1143%).

III.3.5.3 Evaluation graphiques des modèles ANFIS optimisés

L'évaluation graphique est réalisée à l'aide des diagrammes de dispersion (pour les ensembles d'apprentissage, de test, de validation et la base entière), les diagrammes d'ER% et le diagramme de distribution de l'ER%. La figure III.8 montre le diagramme de dispersion de la masse volumique calculée en fonction de la masse volumique expérimentale. Ce diagramme montre clairement la concordance entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales à travers une dispersion serrée des points sur la première bissectrice.

Tableau III.9 : *Métriques statistiques pour les modèles optimisés par la méthode de système d'inférence neuro-floue adaptative utilisant les fonctions d'appartenance* ***gbellmf*** *et* ***gaussmf*** *de MATLAB.*

	Fonction d'appartenance : *gbellmf* Nombre de fonctions associées : *4*			**Fonction d'appartenance : *gaussmf* Nombre de fonctions associées : *4***		
Métriques Statiques	**Apprentissage**	**Bas de Test**	**Base Entière**	**Apprentissage**	**Bas de Test**	**Base Entière**
Q2F1	1	0.9953	0.9986	0.9999	0.92	0.9761
Q2F2	1	0.9953	0.9986	0.9999	0.92	0.9761
Q2F3	1	0.9952	0.9983	0.9999	0.921	0.9762
Q2CCC	1	0.9977	0.9993	1	0.9611	0.9882
R2	1	0.9953	0.9986	0.9999	0.92	0.9761
R	1	0.9977	0.9993	1	0.9617	0.9882
k	1	1.0008	1.0002	1	10012	1.0004
k'	1	0.9991	0.9997	1	0.9974	0.9992
R_0^2	1	1	1	1	0.9999	1
$R_0'^2$	1	1	1	1	0.9996	1
M	-1.4859e-05	-0.0047	0.0014	-7.6102e-05	-0.0869	-0.0245
N	-1.4859e-05	-0.0047	-0.0014	-7.616102e-05	-0.0865	-0.0244
R_m	0.9961	0.9271	0.9607	0.9912	0.6599	0.8252
A_f	1.0004	1.003	1.0012	1.0007	1.0058	1.0023
B_f	1	0.9988	0.9996	1	0.9967	0.999

Tableau III.10 : *Calcul d'erreurs pour les modèles optimisés par la méthode de système d'inférence neuro-floue adaptative utilisant les fonctions d'appartenance* ***gbellmf*** *et* ***gaussmf*** *de MATLAB.*

	Fonction d'appartenance : *gbellmf* Nombre de fonctions associées : *4*			**Fonction d'appartenance : *gaussmf* Nombre de fonctions associées : *4***		
Erreurs	**Apprentissage**	**Bas de Test**	**Base Entière**	**Apprentissage**	**Bas de Test**	**Base Entière**
ERAM%	0.0361	0.2961	**0.1143**	0.0736	0.47	0.1928
REQM	5.7692e-04	0.0103	0.0057	0.0013	0.0422	0.0232
EQM	3.3284e-07	1.0695e-04	3.2396e-05	1.7171e-06	0.0018	5.3712e-04

Cependant on peut remarquer l'existence d'un certain nombre de points légèrement éloignés qui seront élucidés par la suite à travers une analyse de diagnostic des points aberrants.

Afin de visualiser quantitativement la distribution des erreurs relatives nous avons adoptés deux types de diagrammes. Le premier diagramme montre l'erreur relative en fonction de la masse volumique, le deuxième diagramme montre la distribution de cette erreur. La figure

III.9 représente l'erreur relative en fonction de la masse volumique. Il est bien clair que la quasi-totalité des points sont situés entre ±1.0. Cette remarque relative à l'ER est mieux illustrée sur l'histogramme de distribution de l'ER% de la figure III.10.

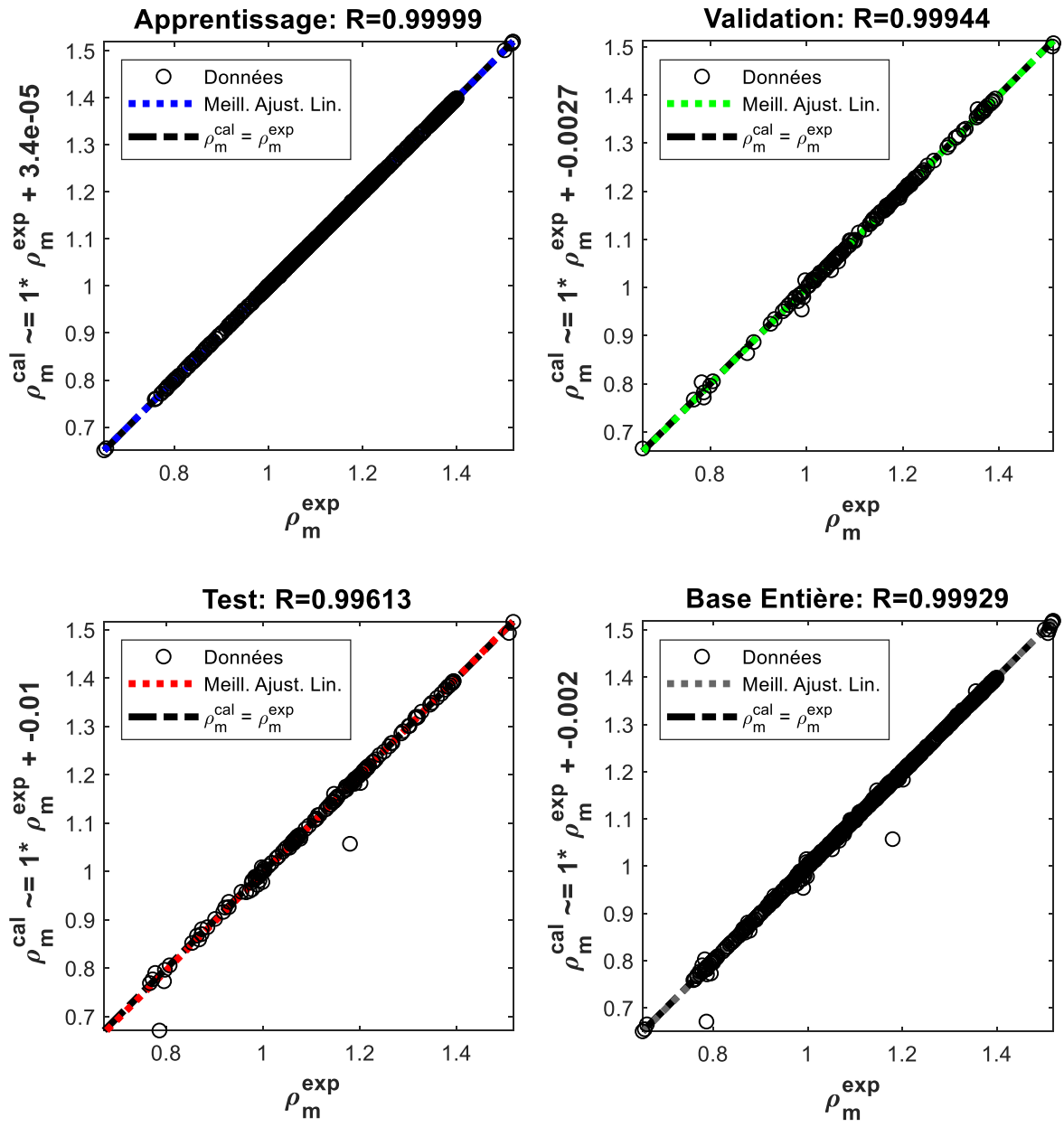


Figure III.8 *: Diagramme de dispersion de la masse volumique calculé en fonction de la masse volumique expérimentale obtenu pour le modèle optimisé par la méthode de système d'inférence neuro-floue adaptative utilisant la fonction d'appartenance* ***gbellmf*** *de MATLAB*

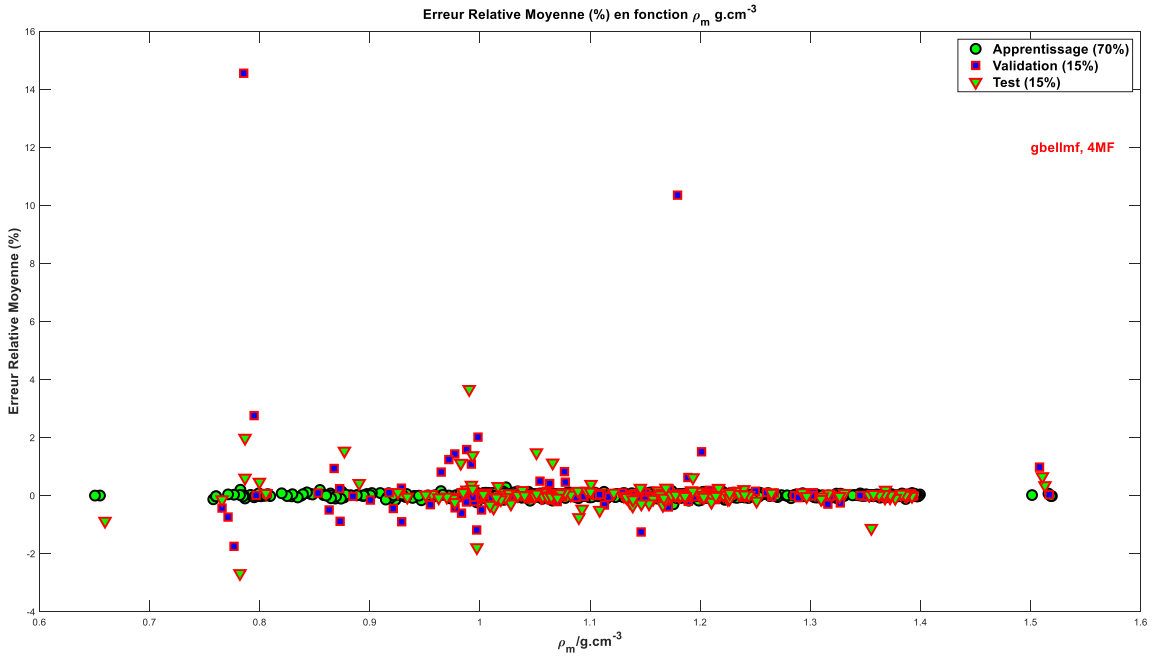


Figure III.9 : *L'erreur relative (%) de la masse volumique par le modèle de RNA (trainlm, tansig)*

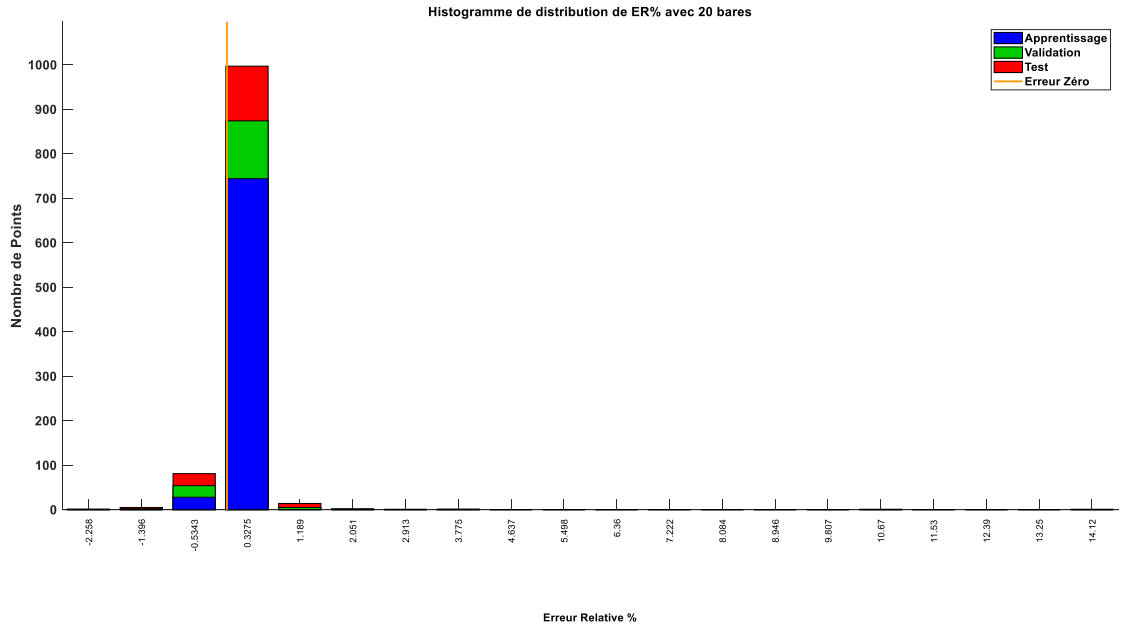


Figure III.10 : *Histogramme de distribution ER [%] pour le modèle optimisé par la méthode de système ANFIS utilisant la fonction d'appartenance* ***gbellmf*** *de MATLAB.*

III.3.5.4 Evaluation de la capacité d'interpolation et d'extrapolation du modèle optimisé ANFIS

La figure III.11 représente les isothermes de la variation de la masse volumique en fonction de la composition du mélange [C2MIm] [BTI]-Dimethyl sulfoxide. Cette figure

illustre la capacité d'interpolation et d'extrapolation du modèle optimisé par la méthode de système ANFIS utilisant la fonction d'appartenance ***gbellmf*** de MATLAB. Les points interpolés suivent l'allure des points calculés approximativement. L'isotherme d'interpolation (@300.65 K) semble suivre l'allure prévisible. Cependant pour les isothermes d'extrapolation (@315.65 K) on remarque que cette isotherme ne suit pas l'allure des autre isotherme. Ceci signifie que pour ce système binaire, le modèle ANFIS ne peut pas être utilisé pour le calcul d'extrapolation de température en dehors de l'intervalle de températures expérimentales.

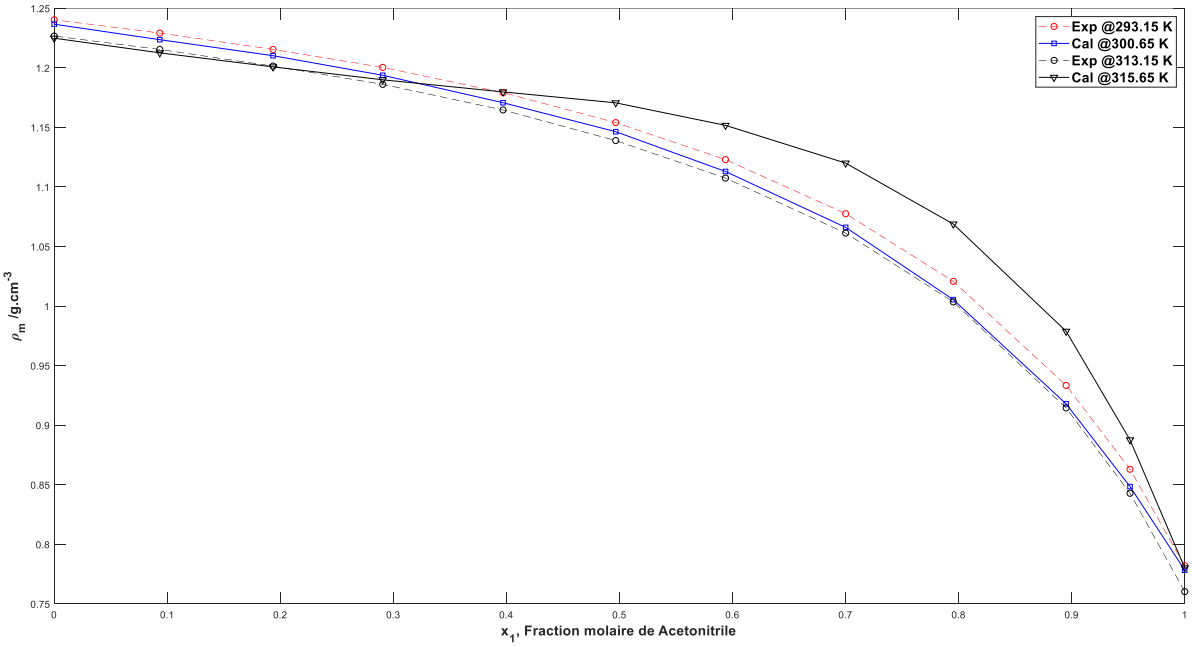


Figure III.11 *: Isothermes de la variation de masse volumique en fonction de la composition des mélanges binaires de [C2MIm] [BTI]-Dimethyl sulfoxide du modèle optimisé par la méthode de système ANFIS utilisant la fonction d'appartenance* ***gbellmf*** *de MATLAB.*

III.3.5.5 Analyse de sensibilité du modèle ANFIS optimisé

Pour étudier en profondeur la masse volumique du mélange à l'aide du modèle ANFIS, une analyse de sensibilité a été réalisée pour évaluer l'effet des paramètres d'entrée (la température, la fraction molaire du constituant 1 ainsi que les masse volumiques des constituants purs 1 et 2) sur la masse volumique du mélange. L'entrée la plus pertinente peut être reconnue par le facteur de pertinence r, compris entre -1 et +1. Le facteur de pertinence (r) a été appliqué pour évaluer le degré d'influence de chaque paramètre sur la masse volumique du mélange, les valeurs ont été calculées à l'aide de la formule suivante ***(Baghban et al, 2018)*** :

$$r_k = \frac{\sum_{i=1}^{n}(X_{k,i}-\overline{X_k})(y_i-\bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^{n}(X_{k,i}-\overline{X_k})^2 \sum_{i=1}^{n}(y_i-\bar{y})^2}}, k = 1, \dots, 8 \qquad \textbf{(III.7)}$$

Où X_{K_i}est l'ième valeur de l'entrée k, Y_i est l' ième valeur de sortie, $\overline{X_k}$ est la valeur moyenne de l'entrée k, $\bar{y}$ est la valeur moyenne du paramètre de sortie, La valeur absolue de r_k a une relation directe sur la sortie, comme on peut le voir sur la figure III.12. La fraction molaire x_1 du constituant a l'effet inverse le plus important sur la masse volumique du mélange suivi de l'effet direct de la masse volumique ρ_2 du liquide ionique pur.

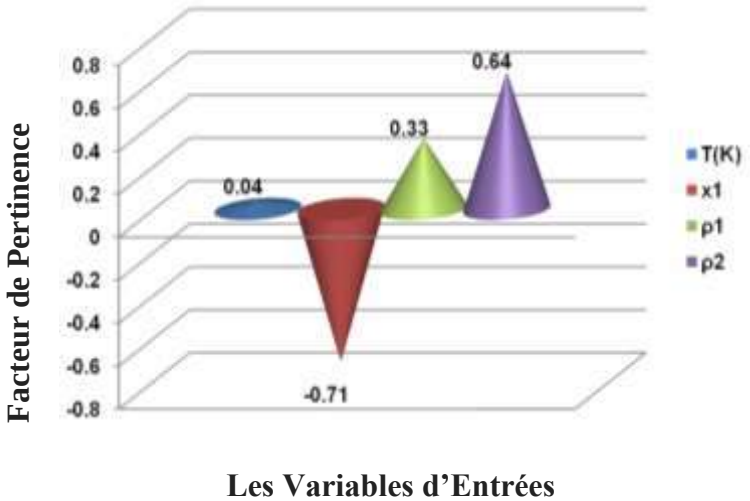


***Figure III.12** : Résultats de l'analyse de sensibilité réalisée sur le modèle optimisé par la méthode de système ANFIS utilisant la fonction d'appartenance **gbellmf** de MATLAB.*

III.3.5.6 Diagnostic des points aberrants et domaine d'applicabilité du modèle optimisé ANFIS

L'analyse des points aberrants du modèle ANFIS utilisant la fonction d'appartenance ***gbellmf*** avec 4 fonctions d'appartenance associées avec chaque entrée à révélé les résultats représentés sur le diagramme de William de la figure III.13 ou il est constaté que 1091/1104 (98.82%) points appartiennent au domaine de validité et que seulement 13/1104 (1.18%) points sont en dehors du domaine d'applicabilité du modèle ANFIS optimisé.

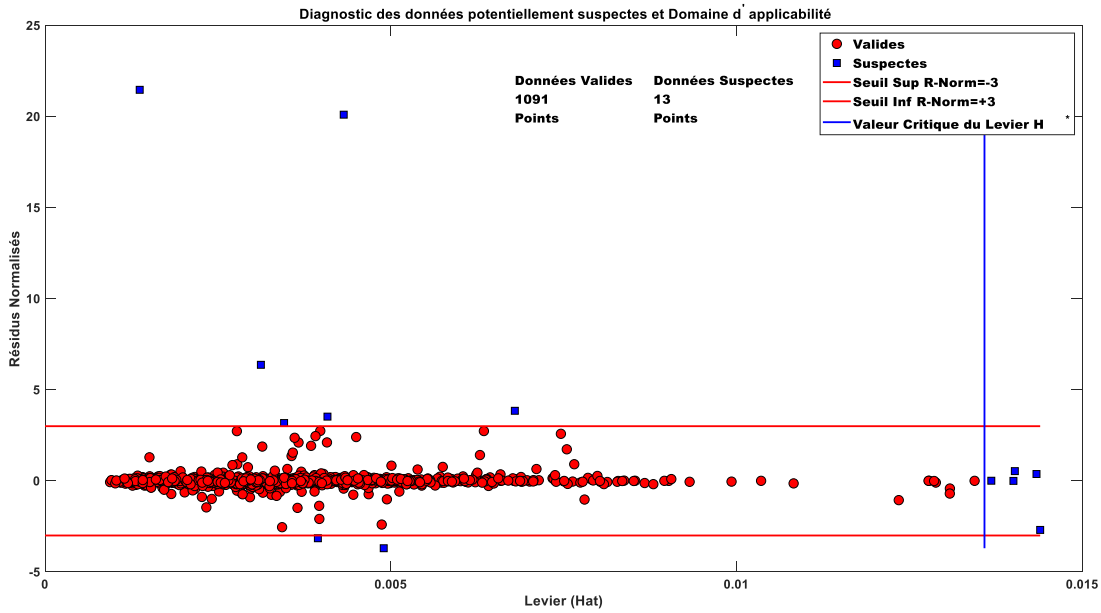


***Figure III.13** : Diagnostic des données potentiellement suspectes et domaine d'applicabilité du modèle optimisé par la méthode de système ANFIS utilisant la fonction d'appartenance **gbellmf** de MATLAB.*

III.3.6 : Modélisation par GWO-SVMr

III.3.6.1 Développement de modèle

Le développement du modèle SVMr est réalisé par la fonction de regression ***fitrsvm*** de MATLAB. Cette fonction compte plusieurs options de calculs relatives au choix de la méthode de la validation croisée, la fonction noyaux (gaussian, rbf), le solver (SMO, ISDA, L1QP). Elle vise à déterminer les valeurs optimales de la constante C (boxConstraint), epsilon et le paramètre de la fonction noyaux γ (KernelScale) du modèle. Les valeurs optimales de ces paramètres sont obtenues en utilisant l'algorithme GWO (Grey Wolf Optimizer) comme le montre l'organigramme de la figure III.14. Dans cette étude nous avons choisi la méthode de Cross-validation « holdout ». La valeur du holdout est fixée à 0.3 qui signifie que 70% des données sont utilisées pour l'apprentissage et 30% pour le test. Les paramètres optimisés du modèles GWO-SVMr sont présentés dans le tableau III.11. A cette fin un programme MATLAB a été élaboré qui utilise la fonction ***fitrsvm*** de MATLAB pour la régression par SVM et la fonction ***GWO*** élaboré par ***(Mirjalili, Mirjalili et al. 2014)***pour l'ajustement des paramètres C, ε et γ.

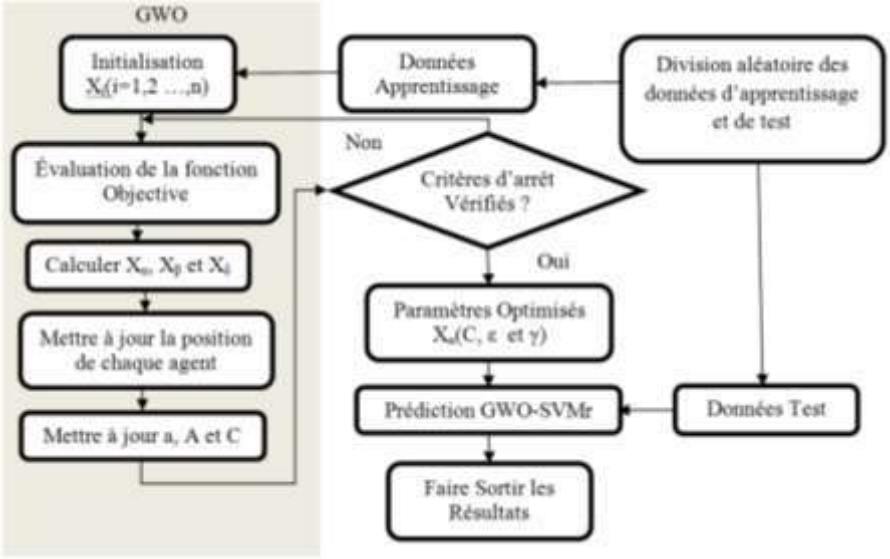


Figure III.14 *Organigramme du nouveau modèle GWO-SVMr proposé*

Tableau III.11 : *Les paramètres des modèles optimisés par la méthode GWO-SVMr utilisant les fonctions Kernel* ***rbf*** *et* ***gaussian*** *de MATLAB.*

Paramètres	**Fonction Kernel :** ***rbf***	**Fonction Kernel :** ***gaussian***
C	5.181	5
ε	9.5290e-05	9.0067e-05
Γ	1.0401	1.0587
Quantité de vecteurs de support	678	682

III.3.6.2 Métriques statistiques et calcul d'erreurs des modèles optimisés GWO-SVMr

Les tableaux III.12 et III.13 résument respectivement le calcul des différents critères statistiques et les différentes erreurs des modèles optimisés par la méthode GWO-SVMr utilisant les fonctions Kernel ***rbf*** et ***gaussian*** de MATLAB. Il est clair que toutes les métriques statistiques vérifient les conditions d'acceptabilité. Cependant il faut noter un écart notable entre l'erreur de ensemble d'apprentissage et l'ensemble de test, qui peut être explique une tendance de sur apprentissage.

Tableau III.12 : *Métriques statistiques pour les modèles optimisés par la méthode GWO-SVMr utilisant les fonctions Kernel* ***rbf*** *et* ***gaussian*** *de MATLAB.*

	Fonction Kernel : ***rbf***			**Fonction Kernel :** ***gaussian***		
Métriques Statiques	**Apprentissage**	**Bas de Test**	**Base Entière**	**Apprentissage**	**Bas de Test**	**Base Entière**
Q2F1	0.9994	0.9960	0.9983	0.9995	0.9962	0.9984
Q2F2	0.9994	0.9960	0.9983	0.9995	0.9961	0.9984
Q2F3	0.9994	0.9956	0.9983	0.9995	0.9959	0.9984
Q2CCC	0.9994	0.9980	0.9992	0.9997	0.9980	0.9992
R2	0.9994	0.9960	0.9983	0.9992	0.9961	0.9984
R	0.9997	0.9981	0.9992	0.9997	0.9981	0.9992
k	1.0003	1.0020	1.0008	1.0000	1.0008	1.0003
k’	0.9997	0.9980	0.9992	1.0000	0.9991	0.9997
R_0^2	1.0000	1.0000	0.9998	1.0000	1.0000	1.0000
$R_0'^2$	1.0000	0.9998	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
M	-5.5302e-04	-0.0038	-0.0016	-5.4659e-04	-0.0039	-0.0016
N	-5.5273e-04	-0.0038	-0.0016	-5.4654e-04	-0.0039	-0.0016
R_m	0.9759	0.9347	0.9582	0.9761	0.9343	0.9588
A_f	1.0017	1.0049	1.0027	1.0017	1.0042	1.0025
B_f	0.9998	0.9979	0.9992	1.0000	0.9993	0.9998

Tableau III.13 : *Calcul d’erreurs pour les modèles optimisés par la méthode GWO-SVMr utilisant les fonctions Kernel rbf et gaussian de MATLAB.*

	Fonction Kernel : ***rbf***			**Fonction Kernel :** ***gaussian***		
Erreurs	**Apprentissage**	**Bas de Test**	**Base Entière**	**Apprentissage**	**Bas de Test**	**Base Entière**
ERAM%	0.1708	0.4829	0.2643	0.1723	0.4211	**0.2469**
REQM	0.0035	0.0098	0.0061	0.0035	0.0095	0.0060
EQM	1.2186e-05	9.5290e-05	3.7102e-05	1.2081e-05	9.0067e-05	3.5463e-05

III.3.6.3 Evaluation graphiques des modèles optimisé GWO-SVMr

La figure III.15 montre le diagramme de dispersion de la masse volumique calculée en fonction de la masse volumique expérimentale pour le modèle optimisé par la méthode GWO-SVMr utilisant les fonctions Kernel ***gaussian*** de MATLAB. Ces diagrammes montrent clairement la concordance entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales à travers une dispersion serrée des points sur la première bissectrice. Cependant on peut remarquer d’une part une différence assez nette entre l’ensemble d’apprentissage et l’ensemble de test et d’autre part l’existence d’un certain nombre de points éloignés qui peuvent être attribué à l’existence de points aberrants.

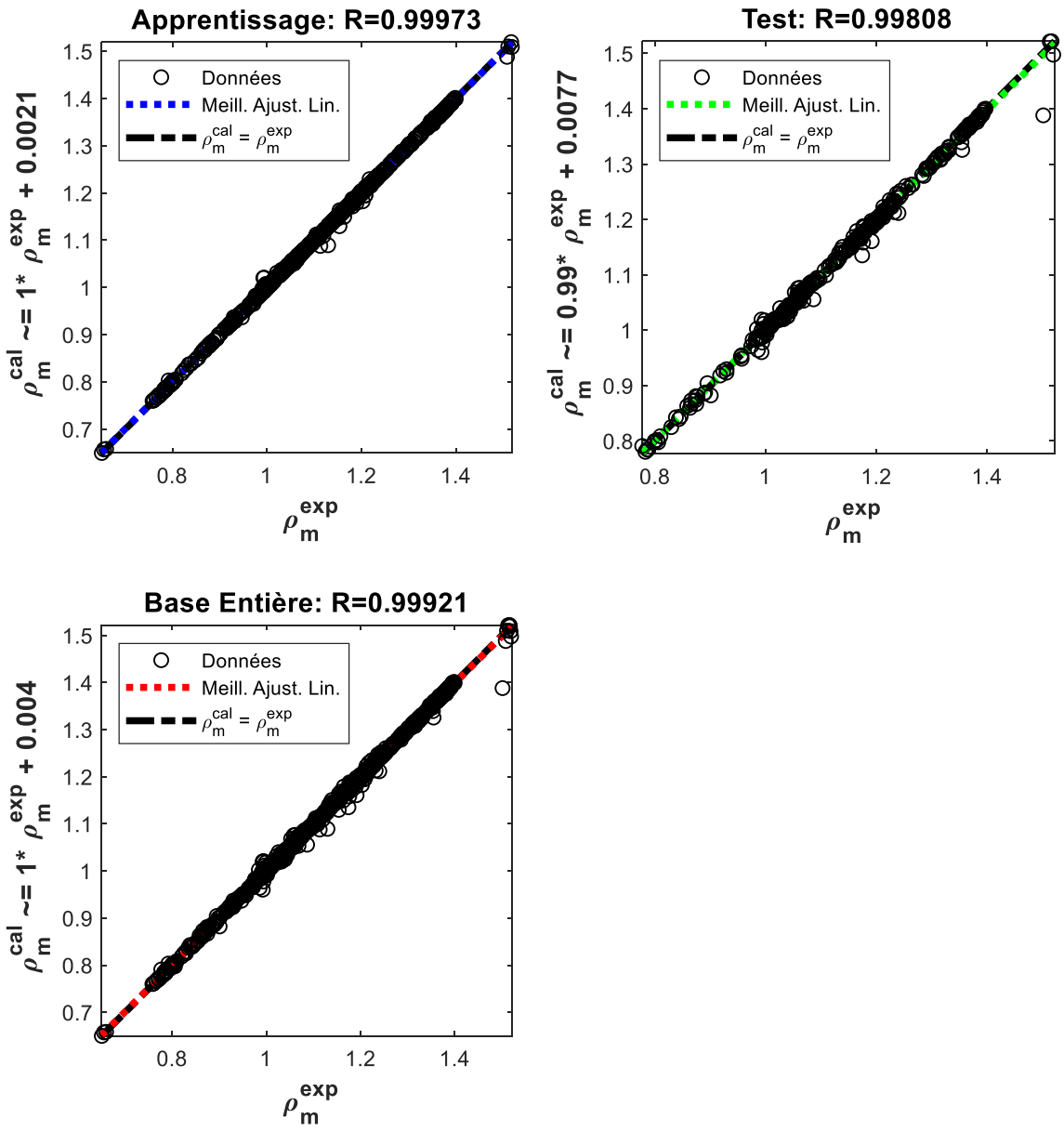


Figure III.15 *: Diagramme de dispersion de la masse volumique calculée en fonction de la masse volumique expérimentale pour le modèle optimisé par la méthode GWO-SVMr utilisant les fonctions Kernel* ***gaussian*** *de MATLAB*

Afin de visualiser quantitativement la distribution des erreurs relatives nous avons adoptés deux types de diagrammes. Le premier montre l'erreur relative en fonction de la masse volumique et le deuxième montre la distribution de cette erreur. La figure III.16 représente erreur relative en fonction de la masse volumique.

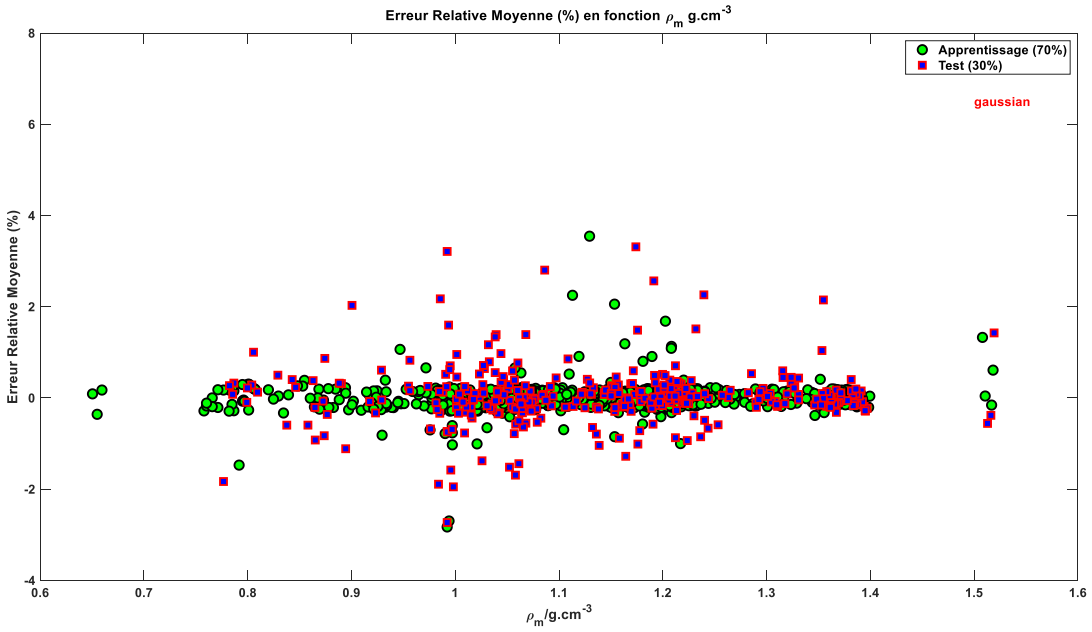


Figure III.16 *: Distribution de l'erreur relative moyenne (%) de la masse volumique pour le modèle optimisé par la méthode GWO-SVMr utilisant les fonctions Kernel* ***gaussian*** *de MATLAB*

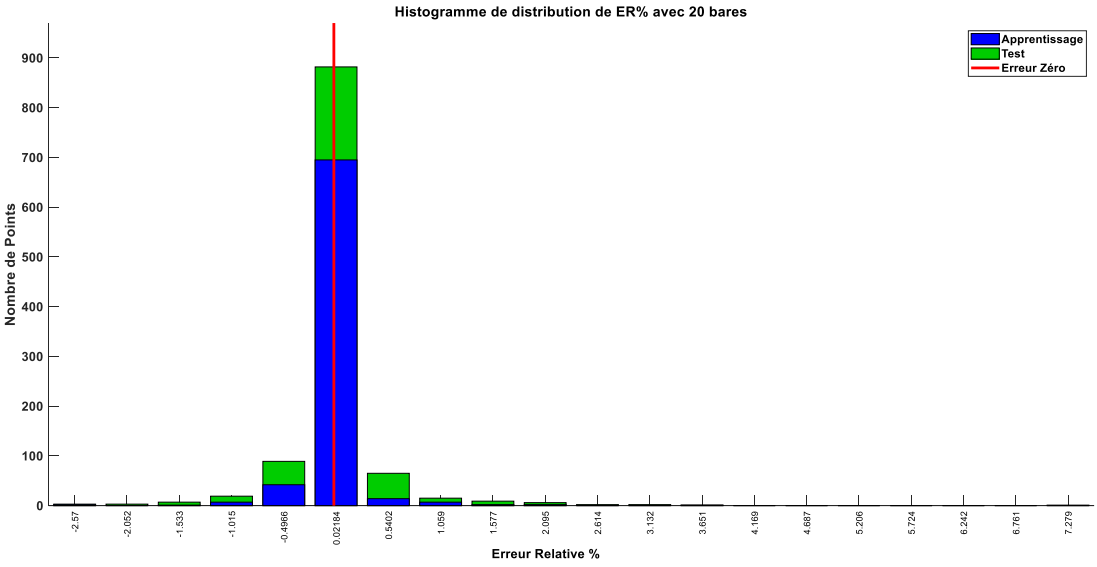


Figure III.17 *: Histogramme de distribution ER [%] pour le modèle optimisé par la méthode de GWO-SVMr utilisant les fonctions Kernel* ***gaussian*** *de MATLAB.*

III.3.6.4 Evaluation de la capacité d'interpolation et d'extrapolation du modèle optimisé GWO-SVMr

La figure III.18 représente les isothermes de la variation de la masse volumique en fonction de la composition du mélange [C2MIm] [BTI]-Dimethyl sulfoxide. Cette figure illustre la capacité d'interpolation et d'extrapolation du modèle optimisé la méthode GWO-

SVMr utilisant la fonction Kernel ***gaussian*** de MATLAB. Les points interpolés suivent l'allure des points calculés approximativement. Les isothermes d'interpolation (@300.65 K) et d'extrapolation (@315.65 K) semble suivre parfaitement l'allure prévisible. Cependant pour les isothermes d'extrapolation (@315.65 K) on remarque un écart notable entre cette isotherme et l'isotherme expérimentale adjacente (@dà31.15). Ceci signifie que pour ce système binaire, le modèle optimisé la méthode GWO-SVMr utilisant la fonction Kernel ***gaussian*** de MATLAB peut être utilisé avec confiance pour les calculs d'interpolation et avec méfiance pour les calculs d'extrapolation de température.

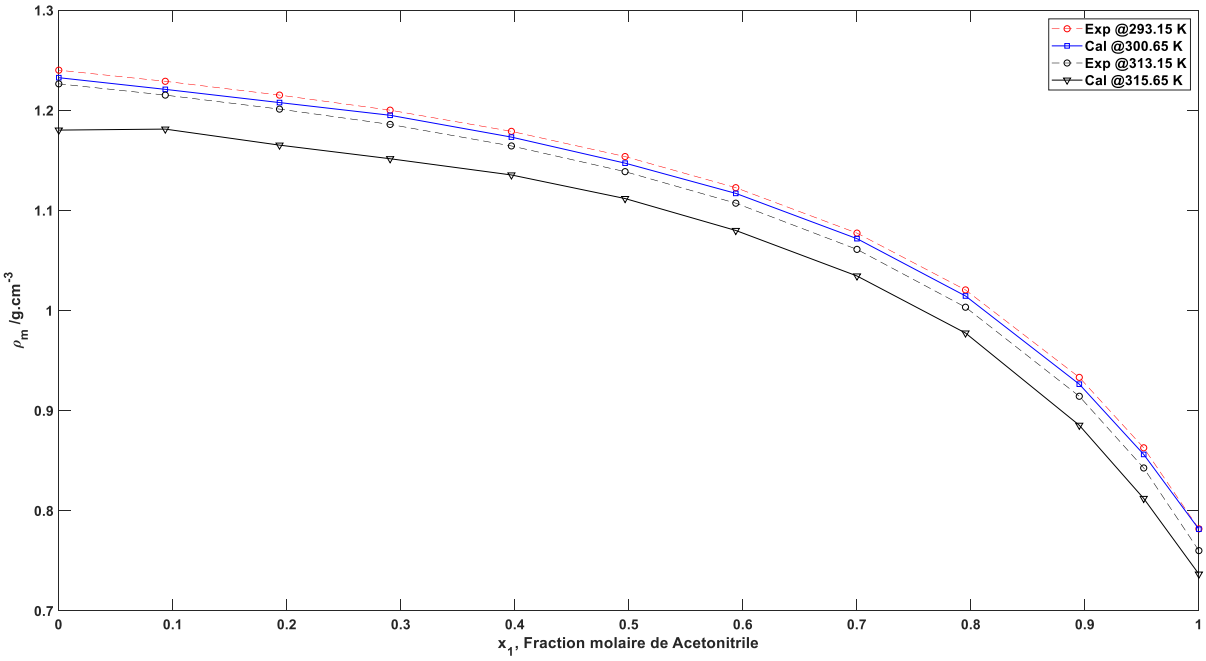


Figure III.18 *: Isothermes de la variation de masse volumique en fonction de la composition des mélanges binaires de [C2MIm][BTI]-Dimethyl sulfoxide du modèle optimisé par la méthode GWO-SVMr utilisant la fonction Kernel* ***gaussian*** *de MATLAB*

III.3.6.5 Analyse de sensibilité du modèle optimisé GWO-SVMr

La procédure utilisée pour l'analyse la sensibilité dans la section III.3.5.5 a été suivi ici pour déterminer le facteur de pertinence des variables pour le modèle optimisé par la méthode GWO-SVMr utilisant la fonction Kernel ***gaussian*** de MATLAB. La figure III.19 exactement les mêmes facteurs de pertinence que ceux obtenus pour le modèle ANFIS.

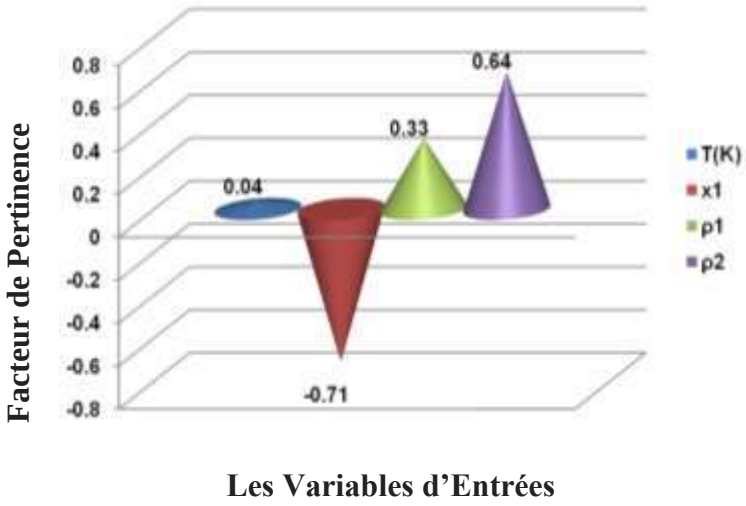


Figure III.19 *: Résultats de l'analyse de sensibilité réalisée sur le modèle optimisé par la méthode GWO-SVMr utilisant la fonction Kernel* ***gaussian*** *de MATLAB.*

III.3.6.6 Diagnostic des points aberrants et domaine d'applicabilité du modèle optimisé GWO-SVMr.

L'analyse des points aberrants du modèle optimisé par la méthode GWO-SVMr utilisant la fonction Kernel ***gaussian*** de MATLAB a révélé les résultats représentés sur le diagramme de William de la figure III.20 ou il est constaté que 1077/1104 (97.55%) points appartiennent au domaine de validité et que seulement 27/1104 (2.45%) points sont en dehors du domaine d'applicabilité du modèle GWO-SVMr optimisé.

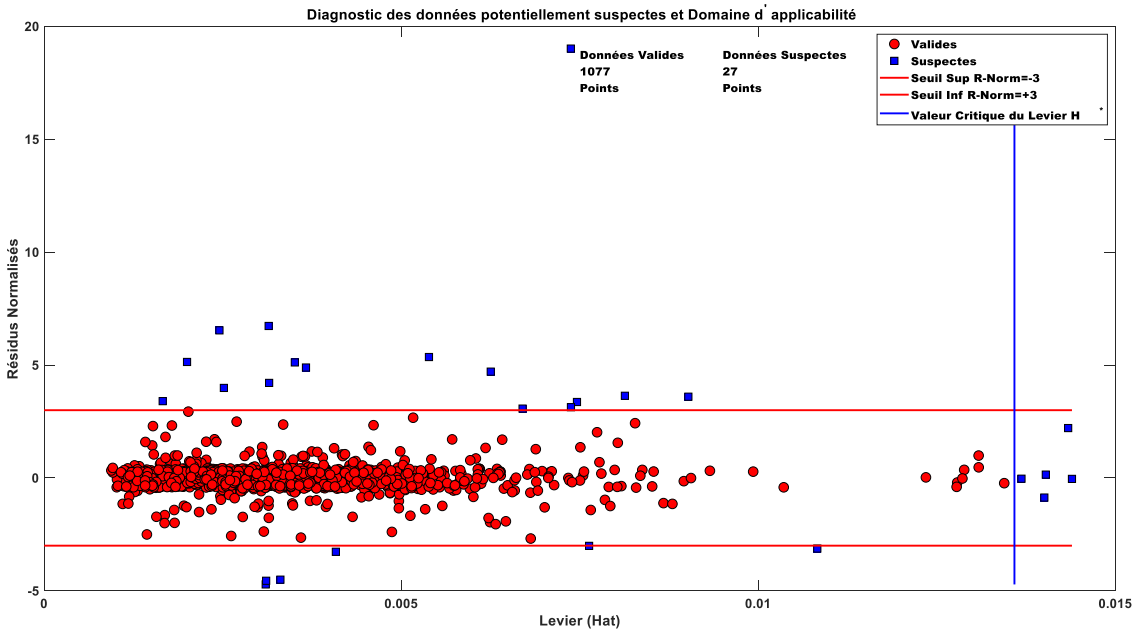


Figure III.20 *: Diagnostic des données potentiellement suspectes et domaine d'applicabilité du modèle optimisé par la méthode GWO-SVMr utilisant la fonction Kernel* ***gaussian*** *de MATLAB.*

III.4 Comparaison des résultats des modèles optimisés

III.4.1 Comparaison des Erreurs Relatives Absolues Moyennes

Afin de visualiser les résultats de modélisation par les méthodes d'intelligence computationnelle, considérées toutes comme acceptables, on termine ce chapitre par un récapitulatif de comparaison

La figure III.21 montre une comparaison des ERAM% obtenues par les différents modèles optimisés dans ce travail et ceux obtenues, pour la même base de données, par Huang et al. 2015 en utilisant la méthode MLR et la méthode de RNA. La figure montre que la performance de chacun des modèles ANFIS et GWO-SVMr de cette étude sont nettement meilleures que celles des modèles optimisé dans le travail de Haung et al. Cependant la performance de chacun des modèles neuronales de cette étude et celle de Huang et al sont presque les mêmes.

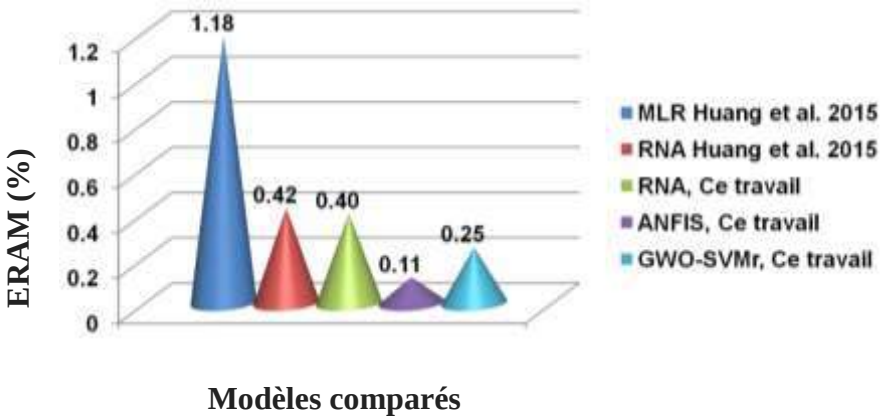


***Figure III.21** : Comparaison des ERAM% de base entière.*

III.4.2 Comparaison de la capacité de généralisation

La comparaison de la capacité de généralisation et la tendance de sur-apprentissage des différents modèles est illustrée dans le calcul de l'écart entre l'ERAM de l'ensemble d'apprentissage de l'ensemble de test. Le tableau III.13 résume ce calcul d'écart pour les trois modèles obtenus par les méthodes de RNA, ANFIS et GWO-SVMr. Le modèle de RNA utilisant (***trainbr*** et logsig) qui possède l'ERAM% la plus élevée présente l'écart le plus faible par rapport aux deux autres méthodes, par conséquent une capacité de généralisation plus élevée et une tendance de sur-apprentissage la plus faible. Cependant, le modèle ANFIS utilisant la fonction d'appartenance ***gbellmf*** qui possède l'ERAM% la plus faible présente l'écart le plus élevé et la capacité de généralisation la plus faible. Enfin le modèle GWO-SVMr utilisant la

fonction Kernel ***gaussian*** qui possède la meilleure capacité d'interpolation et d'extrapolation présente un écart et une tendance de sur-apprentissage intermédiaires.

Tableau III.14 : *Comparaison des écarts entre l'ERAM% de l'ensemble de test et de l'ensemble d'apprentissage pour les différents modèles développés.*

	Apprentissage	**Test**	**Ecart (Test-Apprentissage)**
RNA utilisant (***trainbr*** et ***logsig***)	0.3786	0.4345	**0.0559**
ANFIS utilisant la fonction d'appartenance ***gbellmf***	0.0361	0.2961	0.2600
GWO-SVMr utilisant la fonction Kernel ***gaussian***	0.1723	0.4211	0.2488

III.5 Conclusion

Cette étude a démontré que l'utilisation de la température, la fraction molaire du composé 1 et la masses volumiques des deux composés purs du mélange pour corréler la masse volumique des mélanges binaires contenus dans la base de données par les méthodes d'intelligence computationnelle donne des résultats très satisfaisants. Les modèles développés par les méthodes de RNA, ANFIS, et GWO-SVMr sont tous statistiquement valides avec une ERAM globale comprise entre 0.11% et 0.40%. Cependant, les modèles obtenus par la méthode ANFIS ont des performances de corrélation plus précises. Leur performance est étroitement liée au nombre de fonctions d'appartenance associées avec chaque variable d'entrée. Plus ce nombre est élevé, plus la performance est meilleure et plus le besoin en temps d'apprentissage et de mémoire est élevé. Les modèles obtenus par la méthode de RNA présentent la meilleure capacité de généralisation. L'analyse des données a révélé l'existence d'un certain nombre de données suspectes et a permis de définir le domaine d'applicabilité des modèles développés. En résumé, l'élaboration réussie de modèles pour la corrélation de la masse volumique des mélanges de LI dans la présente étude nous permet de promouvoir ces méthodes pour d'autres propriétés physicochimiques des mélanges d'IL dans le cadre d'études futures visant à surmonter les limitations du développement des industries et des technologies basées sur les LI.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

Cette étude nous a permis d'apprécier l'importance accordée actuellement aux : (i) liquides ioniques comme de nouveaux classes de matériaux dont les applications potentielles ne cessent de se révéler. (ii) l'utilisation de la température, la fraction molaire du composé 1 et la masses volumiques des deux composés purs du mélange pour corréler la masse volumique des mélanges binaires par les méthodes d'intelligence computationnelle donne des résultats très satisfaisants. (iii) méthodes d'intelligence computationnelle comme outils de modélisation ayant la capacité d'apprendre une tâche spécifique à partir de données ou d'observations expérimentales. L'intérêt croissant accordé aux liquides ioniques peut être attribué aux caractéristiques exceptionnelles les plus polyvalentes, telles que des pressions de vapeur négligeables, une excellente capacité de solvatation des composés organiques et inorganiques, une stabilité thermique et chimique élevée, une capacité thermique élevée, un manque d'inflammabilité, une résistance thermique élevée.

La masse volumique est une propriété fondamentale importante qui a un effet déterminant dans divers procédés de génie chimique, tels que le transfert de chaleur, le transfert de masse, la distillation, la solubilité, l'absorption etc. Par conséquent le développement de modèles pour prédire ou corréler cette propriété est fondamental pour la conception et l'exploitation de ces procédés.

Dans ce travail l'utilité et la capacité des modèles basés sur les réseaux de neurones artificiels (RNA), les systèmes d'inférence neuro-flou adaptatif (ANFIS), les machines à vecteur de support (SVM), optimiseur de loup gris (GWO) et (GWO-SVMr). optimisés par divers algorithmes d'optimisation, pour corréler la masse volumique de 33 mélanges binaires (Eau(1) +LI(2), 9 systèmes ; Solvant organique(1)+LI(2), 20 systèmes ; LI(1)+LI(2), 4 systèmes). 70% des données, choisies aléatoirement, de l'ensemble de données ont été utilisées comme ensemble d'apprentissage et les données restantes ont été utilisées comme ensemble test. La Température (K) la fraction molaire x_1 du composé 1 et les masses volumiques des composés (1) et (2) aux températures considérées.

Plusieurs critères et métriques statistiques ont été calculés afin de justifier la validité et le domaine d'applicabilité des modèles optimisés. Les conclusions suivantes peuvent être tirées des résultats de ce travail :

1. Cette étude a démontré que l'utilisation de la température, la fraction molaire du composé 1 et la masses volumiques des deux composés purs du mélange pour corréler la masse volumique des 33 mélanges binaires (Eau(1)+LI(2), 9 systèmes ; Solvant organique(1)+LI(2), 20 systèmes ; LI(1)+LI(2), 4 systèmes) par les méthodes d'intelligence computationnelle donne des résultats très satisfaisants. Compte tenu de leur précision et de leur simplicité, ces modèles peuvent être utilisés efficacement dans la pratique.
2. Les modèles développés par les méthodes de RNA, ANFIS et GWO-SVMr sont tous statistiquement valides avec une ERAM globale comprise entre 0.11% et 0.40%.
3. Les modèles obtenus par la méthode de RNA présentent la meilleure capacité de généralisation et le modèle ANFIS possède les performances de corrélation plus précises .
4. le modèle GWO-SVMr posssède la meilleure capcité d'interpolation et d'extrapolation.
5. L'analyse des données a révélé l'existence d'un certain nombre de données suspectes.

   Cette analyse a permis aussi de définir le domaine d'applicabilité des modèles développés.

En résumé, l'élaboration réussie de modèles pour la corrélation de la masse volumique des mélanges de LI dans la présente étude nous permet de promouvoir ces méthodes pour d'autres propriétés physicochimiques des mélanges d'IL dans le cadre d'études futures visant à surmonter les limitations du développement des industries et des technologies basées sur les LI.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

Abbott, A. (1993). "Electrochemistry in media of low dielectric constant." Chemical Society Reviews 22(6): 435-440.

Abbott, A. P. and K. J. McKenzie (2006). "Application of ionic liquids to the electrodeposition of metals." Physical Chemistry Chemical Physics 8(37): 4265-4279.

Abbott, A. P., K. S. Ryder, et al. (2008). "Electrofinishing of metals using eutectic based ionic liquids." Transactions of the IMF 86(4): 196-204.

Alfassi, Z., R. E. Huie, et al. (2003). "Electrospray ionization mass spectrometry of ionic liquids and determination of their solubility in water." Analytical and bioanalytical chemistry 377(1): 159-164.

Bagheri, A. and Z. Moradian (2014). "Equilibrium surface tension and the interaction energy of DMSO with tert-butyl alcohol or iso-amyl alcohol at various temperatures." The Journal of Chemical Thermodynamics 78: 16-22.

Bahadur, I., N. Deenadayalu, et al. (2012). "Volumetric properties of ternary (IL+ 2-propanol or 1-butanol or 2-butanol+ ethyl acetate) systems and binary (IL+ 2-propanol or 1-butanol or 2-butanol) and (1-butanol or 2-butanol+ ethyl acetate) systems." The Journal of Chemical Thermodynamics **49**: 24-38.

Baudequin, C., J. Baudoux, et al. (2003). "Ionic liquids and chirality: opportunities and challenges." Tetrahedron: Asymmetry 14(20): 3081-3093.

BENDIAB, M. S. A. T. (2014). LES LIQUIDES IONIQUES & LE D2EHPA/TBP DANS L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DE Zn (II), Cd (II) & Hg (II), Université de Tlemcen.

Benediktsson, J. A. and I. Kanellopoulos (1999). "Classification of multisource and hyperspectral data based on decision fusion." IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing 37(3): 1367-1377.

Berthier, D., A. Varenne, et al. (2004). "Capillary electrophoresis monitoring of halide impurities in ionic liquids." Analyst 129(12): 1257-1261.

Billard, I., G. Moutiers, et al. (2003). "Stability of divalent europium in an ionic liquid: Spectroscopic investigations in 1-methyl-3-butylimidazolium hexafluorophosphate." Inorganic Chemistry 42(5): 1726-1733.

Bonhote, P., A.-P. Dias, et al. (1996). "Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts." Inorganic Chemistry 35(5): 1168-1178.

Bouchal, Y. and A. Alliche (2016). Intelligence Computationnelle Application Imagerie par Résonance Magnétique IRM, Université abderrahmane mira béjaia.

Bousquet, O. (2001). "Introduction au Support Vector Machines (SVM)." Center mathematics applied, polytechnique school of Palaiseau.

Cammarata, L., S. Kazarian, et al. (2001). "Molecular states of water in room temperature ionic liquids." Physical Chemistry Chemical Physics 3(23): 5192-5200.

Carda–Broch, S., A. Berthod, et al. (2003). "Solvent properties of the 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquid." Analytical and bioanalytical chemistry 375(2): 191-199.

Chaiba, A. (2010). Commande de la machine asynchrone à double alimentation par des techniques de l'intelligence artificielle, Université de Batna 2.

Chanussot, J. (1998). Approches vectorielles ou marginales pour le traitement d'images multi-composantes, Chambéry.

Chauvin, Y., L. Mussmann, et al. (1996). "A novel class of versatile solvents for two-phase catalysis: hydrogenation, isomerization, and hydroformylation of alkenes catalyzed by rhodium complexes in liquid 1, 3-dialkylimidazolium salts." Angewandte Chemie International Edition in English 34(23-24): 2698-2700.

Choi, W. Y., D. Ahn, et al. (2006). "SVM-Based Speaker Verification System for Match-on-Card and Its Hardware Implementation." ETRI journal 28(3): 320-328.

Chowdhury, S., R. S. Mohan, et al. (2007). "Reactivity of ionic liquids." Tetrahedron 63(11): 2363-2389.

Chum, H. L., V. Koch, et al. (1975). "Electrochemical scrutiny of organometallic iron complexes and hexamethylbenzene in a room temperature molten salt." Journal of the American Chemical Society 97(11): 3264-3265.

Chun, S., S. V. Dzyuba, et al. (2001). "Influence of structural variation in room-temperature ionic liquids on the selectivity and efficiency of competitive alkali metal salt extraction by a crown ether." Analytical Chemistry 73(15): 3737-3741.

Clarkson, P. and P. J. Moreno (1999). On the use of support vector machines for phonetic classification. 1999 IEEE International Conference on Acoustics, Speech, and Signal Processing. Proceedings. ICASSP99 (Cat. No. 99CH36258), IEEE.

Cornils, B., W. A. Herrmann, et al. (2008). Multiphase homogeneous catalysis, John Wiley and Sons.

Cornuéjols, A. (2002). "Une nouvelle méthode d'apprentissage: Les SVM. Séparateurs à vaste marge." Bulletin de l'AFIA 51: 14-23.

Cravotto, G., E. C. Gaudino, et al. (2008). "Preparation of second generation ionic liquids by efficient solvent-free alkylation of N-heterocycles with chloroalkanes." Molecules 13(1): 149-156.

Dai, S., Y. Ju, et al. (1999). "Solvent extraction of strontium nitrate by a crown ether using room-temperature ionic liquids." Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions(8): 1201-1202.

Deetlefs, M. and K. R. Seddon (2003). "Improved preparations of ionic liquids using microwave irradiation." Green Chemistry 5(2): 181-186.

Dide, T. (2007). Réalisation d'un framework pour la reconnaissance de la parole, Rapport de Stage, école polytechnique de l'université de tours.

Dietz, M. L. (2006). "Ionic liquids as extraction solvents: where do we stand?" Separation Science and Technology 41(10): 2047-2063.

Dzyuba, S. V. and R. A. Bartsch (2001). "New room-temperature ionic liquids with C2-symmetrical imidazolium cationsElectronic supplementary information (ESI) available: 1H NMR and IR spectra and elemental analysis results consistent with the indicated structures for all of the [(Cn) 2-Im] Br and [(Cn) 2-Im] PF6 compounds. See http://www. rsc. org/suppdata/cc/b1/b104512c." Chemical Communications(16): 1466-1467.

Earle, M. J., J. M. Esperança, et al. (2006). "The distillation and volatility of ionic liquids." Nature 439(7078): 831-834.

El Seoud, O. A., A. Koschella, et al. (2007). "Applications of ionic liquids in carbohydrate chemistry: a window of opportunities." Biomacromolecules 8(9): 2629-2647.

Fauvel, M. (2007). Spectral and spatial methods for the classification of urban remote sensing data.

García-Miaja, G., J. Troncoso, et al. (2007). "Density and heat capacity as a function of temperature for binary mixtures of 1-butyl-3-methylpyridinium tetrafluoroborate+ water,+ ethanol, and+ nitromethane." Journal of Chemical & Engineering Data **52**(6): 2261-2265.

Ge, M.-L., X.-G. Ren, et al. (2009). "Densities and Viscosities of 1-Propyl-2, 3-dimethylimidazolium Tetrafluoroborate+ H2O at T=(298.15 to 343.15) K." Journal of Chemical & Engineering Data **54**(4): 1400-1402.

Gevrey, M., I. Dimopoulos, et al. (2003). "Review and comparison of methods to study the contribution of variables in artificial neural network models." Ecological modelling **160**(3): 249-264.

Gomez, E., B. Gonzalez, et al. (2008). "Excess molar properties of ternary system (ethanol+ water+ 1, 3-dimethylimidazolium methylsulphate) and its binary mixtures at several temperatures." The Journal of Chemical Thermodynamics **40**(8): 1208-1216.

Gomez, E., B. Gonzalez, et al. (2006). "Dynamic viscosities of a series of 1-alkyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquids and their binary mixtures with water at several temperatures." Journal of Chemical & Engineering Data **51**(2): 696-701.

González, B. a., N. Calvar, et al. (2008). "Synthesis and physical properties of 1-ethyl 3-methylpyridinium ethylsulfate and its binary mixtures with ethanol and water at several temperatures." Journal of Chemical & Engineering Data **53**(8): 1824-1828.

Hagiwara, R. and Y. Ito (2000). "Room temperature ionic liquids of alkylimidazolium cations and fluoroanions." Journal of Fluorine Chemistry 105(2): 221-227.

Hasan, M. and F. Boris (2006). "Svm: Machines à vecteurs de support ou séparateurs à vastes marges." Rapport technique, Versailles St Quentin, France. Cité 64.

Heisele, B., P. Ho, et al. (2003). "Face recognition: component-based versus global approaches." Computer vision and image understanding 91(1-2): 6-21.

Holbrey, J., K. Seddon, et al. (1999). "Ionic liquids: Perspectives for organic and catalytic reactions." J. Chem. Soc., Dalton Trans. 99: 2133-2140.

Hosseinzadeh, M. and A. Hemmati-Sarapardeh (2014). "Toward a predictive model for estimating viscosity of ternary mixtures containing ionic liquids." Journal of Molecular Liquids **200**: 340-348.

Hsu, C.-W. and C.-J. Lin (2002). "A comparison of methods for multiclass support vector machines." IEEE transactions on Neural Networks 13(2): 415-425.

Huddleston, J. G., H. D. Willauer, et al. (1998). "Room temperature ionic liquids as novel media for 'clean'liquid–liquid extraction." Chemical Communications(16): 1765-1766.

Jain, N., A. Kumar, et al. (2005). "Chemical and biochemical transformations in ionic liquids." Tetrahedron 5(61): 1015-1060.

Jang, J.-S. and C.-T. Sun (1995). "Neuro-fuzzy modeling and control." Proceedings of the IEEE 83(3): 378-406.

Jang, J.-S. R., C.-T. Sun, et al. (1997). "Neuro-fuzzy and soft computing-a computational approach to learning and machine intelligence [Book Review]." IEEE Transactions on automatic control 42(10): 1482-1484.

Kawano, R., H. Matsui, et al. (2004). "ABH; Tanabe, N.; Watanabe, M." J. Photochem. Photobiol., A: Chem 164: 87.

Kharroubi, J. (2002). Etude de techniques de classement" Machines à vecteurs supports" pour la vérification automatique du locuteur.

Koel, M. (2005). "Ionic liquids in chemical analysis." Critical Reviews in Analytical Chemistry 35(3): 177-192.

Lecocq, V., A. Graille, et al. (2005). "Synthesis and characterization of ionic liquids based upon 1-butyl-2, 3-dimethylimidazolium chloride/ZnCl 2." New journal of chemistry 29(5): 700-706.

Legeai, S., S. Diliberto, et al. (2008). "Room-temperature ionic liquid for lanthanum electrodeposition." Electrochemistry Communications 10(11): 1661-1664.

Lévêque, J.-M., J.-L. Luche, et al. (2002). "An improved preparation of ionic liquids by ultrasound." Green Chemistry 4(4): 357-360.

Liu, J.-f., Y.-g. Chi, et al. (2004). "Ionic liquids/water distribution ratios of some polycyclic aromatic hydrocarbons." Journal of Chemical & Engineering Data 49(5): 1422-1424.

Liu, J.-f., G.-b. Jiang, et al. (2005). "Application of ionic liquids in analytical chemistry." TrAC Trends in Analytical Chemistry 24(1): 20-27.

Lu, J., F. Yan, et al. (2009). "Advanced applications of ionic liquids in polymer science." Progress in Polymer Science 34(5): 431-448.

Macfarlane, D. R., P. Meakin, et al. (1999). "Pyrrolidinium imides: a new family of molten salts and conductive plastic crystal phases." The Journal of Physical Chemistry B 103(20): 4164-4170.

Marek, V. W. (2013). Zdzisław Pawlak, databases and rough sets. Rough Sets and Intelligent Systems-Professor Zdzisław Pawlak in Memoriam, Springer: 175-184.

Mehdi, H., K. Binnemans, et al. (2010). "Hydrophobic ionic liquids with strongly coordinating anions." Chemical Communications 46(2): 234-236.

Mercade Medina, S. (2008). "Classification d'images hyperspectrales pour la caractérisation du milieu urbain par une approche multirésolution."

Mirjalili, S., S. M. Mirjalili, et al. (2014). "Grey wolf optimizer." Advances in engineering software **69**: 46-61.

Moussa, S., T. Lyazid, et al. (2007). Système Coopératif de Classification Floue Possibiliste avec Rejet d'Ambiguïté «Application à la segmentation d'images IRM». 4th International Conference on Computer Integrated Manufacturing CIP.

Namboodiri, V. V. and R. S. Varma (2002). "An improved preparation of 1, 3-dialkylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquids using microwaves." Tetrahedron letters 43(31): 5381-5383.

Nauck, D. and R. Kruse (1997). What are neuro-fuzzy classifiers. Proc. Seventh International Fuzzy Systems Association World Congress IFSA, Citeseer.

Navia, P., J. Troncoso, et al. (2007). "Excess magnitudes for ionic liquid binary mixtures with a common ion." Journal of Chemical & Engineering Data **52**(4): 1369-1374.

Negnevitsky, M. (2005). Artificial intelligence: a guide to intelligent systems, Pearson education.

Ngo, H. L., K. LeCompte, et al. (2000). "Thermal properties of imidazolium ionic liquids." Thermochimica acta 357: 97-102.

Ning, H., M. Hou, et al. (2012). "The physicochemical properties of some imidazolium-based ionic liquids and their binary mixtures." Science China Chemistry **55**(8): 1509-1518.

Ohno, H. (2008). "Physical Properties of ionic liquids for electrochemical applications." Electrodeposition from Ionic Liquids: 47-82.

Olden, J. D., M. K. Joy, et al. (2004). "An accurate comparison of methods for quantifying variable importance in artificial neural networks using simulated data." Ecological modelling **178**(3-4): 389-397.

Olivier-Bourbigou, H. and L. Magna (2002). "Ionic liquids: perspectives for organic and catalytic reactions." Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 182: 419-437.

Olivier-Bourbigou, H., L. Magna, et al. (2010). "Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications." Applied Catalysis A: General 373(1-2): 1-56.

Pal, S. K. and J. F. Peters (2010). Rough fuzzy image analysis: foundations and methodologies, CRC Press.

Pereiro, A. and A. Rodriguez (2008). "Binary mixtures containing OMIM PF6: density, speed of sound, refractive index and LLE with hexane, heptane and 2-propanol at several temperatures." Physics and Chemistry of Liquids **46**(2): 162-174.

Pereiro, A., E. Tojo, et al. (2006). "Properties of ionic liquid HMIMPF6 with carbonates, ketones and alkyl acetates." The Journal of Chemical Thermodynamics **38**(6): 651-661.

Pereiro, A. B. and A. Rodríguez (2007). "Thermodynamic properties of ionic liquids in organic solvents from (293.15 to 303.15) K." Journal of Chemical & Engineering Data **52**(2): 600-608.

Platt, J. (1999). "Probabilistic outputs for support vector machines and comparisons to regularized likelihood methods." Advances in large margin classifiers 10(3): 61-74.

Poole, C. F. and S. K. Poole (2010). "Extraction of organic compounds with room temperature ionic liquids." Journal of Chromatography A 1217(16): 2268-2286.

Predel, T., E. Schlücker, et al. (2007). "Ionic liquids as operating fluids in high pressure applications." Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology 30(11): 1475-1480.

Pringle, J. M., J. Golding, et al. (2003). "The effect of anion fluorination in ionic liquids—physical properties of a range of bis (methanesulfonyl) amide salts." New journal of chemistry 27(10): 1504-1510.

Ranke, J., A. Othman, et al. (2009). "Explaining ionic liquid water solubility in terms of cation and anion hydrophobicity." International journal of molecular sciences 10(3): 1271-1289.

Ranke, J., K. Mölter, et al. (2004). "Biological effects of imidazolium ionic liquids with varying chain lengths in acute Vibrio fischeri and WST-1 cell viability assays." Ecotoxicology and environmental safety **58**(3): 396-404.

Rilo, E., J. Pico, et al. (2009). "Density and surface tension in binary mixtures of CnMIM-BF4 ionic liquids with water and ethanol." Fluid Phase Equilibria **285**(1-2): 83-89.

Rodriguez, H. and J. F. Brennecke (2006). "Temperature and composition dependence of the density and viscosity of binary mixtures of water+ ionic liquid." Journal of Chemical & Engineering Data **51**(6): 2145-2155.

Rousseau, R., M. R. Palacín, et al. (1996). "Electronic Structure of Layered Oxides Containing M2O7 (M= V, Nb) Double Octahedral Slabs." Inorganic Chemistry 35(5): 1179-1184.

Salem, H. (2015). Commande d'un Filtre actif parallèle à quatre bras par des techniques avancée, Université Mohamed Khider-Biskra.

Samia, B. (2005). Aspects de segmentation et de classification dans le Data Mining Application à des études de Marketing, Université de Béjaia-Abderrahmane Mira.

Schaefer, G., A. Hassanien, et al. (2009). Computational intelligence in medical imaging: techniques and applications, CRC press.

Seddon, K. R., A. Stark, et al. (2000). "Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids." Pure and Applied Chemistry 72(12): 2275-2287.

Shawe-Taylor, J. and N. Cristianini (2004). Kernel methods for pattern analysis, Cambridge university press.

Singh, S., I. Bahadur, et al. (2014). "Density and speed of sound of 1-ethyl-3-methylimidazolium ethyl sulphate with acetic or propionic acid at different temperatures." Journal of Molecular Liquids **199**: 518-523.

Singh, S., I. Bahadur, et al. (2015). "Influence of the alkyl group on thermophysical properties of carboxylic acids in 1-butyl-3-methylimidazolium thiocyanate ionic liquid at various temperatures." The Journal of Chemical Thermodynamics **89**: 104-111.

Singh, S., I. Bahadur, et al. (2014). "Density and speed of sound measurements of imidazolium-based ionic liquids with acetonitrile at various temperatures." Journal of Molecular Liquids **200**: 160-167.

Song, C. E. (2004). "Enantioselective chemo-and bio-catalysis in ionic liquids." Chemical Communications(9): 1033-1043.

Stepnowski, P., J. Nichthauser, et al. (2006). "Usefulness of π... π aromatic interactions in the selective separation and analysis of imidazolium and pyridinium ionic liquid cations." Analytical and bioanalytical chemistry 385(8): 1483-1491.

Sun, J., M. Forsyth, et al. (1998). "Room-temperature molten salts based on the quaternary ammonium ion." The Journal of Physical Chemistry B 102(44): 8858-8864.

Stolte, S., M. Matzke, et al. (2007). "Effects of different head groups and functionalised side chains on the aquatic toxicity of ionic liquids." Green Chemistry **9**(11): 1170-1179.

Stoppa, A., J. Hunger, et al. (2009). "Conductivities of binary mixtures of ionic liquids with polar solvents." Journal of Chemical & Engineering Data **54**(2): 472-479.

Suparta, W. and K. M. Alhasa (2016). "Modeling of tropospheric delays using ANFIS."

Tariq, M., M. G. Freire, et al. (2012). "Surface tension of ionic liquids and ionic liquid solutions." Chemical Society Reviews 41(2): 829-868.

Vapnik, V. and V. Vapnik (1998). "Statistical learning theory Wiley." New York 1: 624.

Villemin, D. and M. A. Didi (2014). "Extraction of rare earth and heavy metals, using ionic solvents as extraction medium (A Review)." Oriental Journal of chemistry 29(4): 1267-1284.

Visser, A. E., J. D. Holbrey, et al. (2001). "Hydrophobic ionic liquids incorporating N-alkylisoquinolinium cations and their utilization in liquid–liquid separations." Chemical Communications(23): 2484-2485.

Visser, A. E., R. P. Swatloski, et al. (2000). "Traditional extractants in nontraditional solvents: Groups 1 and 2 extraction by crown ethers in room-temperature ionic liquids." Industrial & engineering chemistry research 39(10): 3596-3604.

Walden, P. (1914). "Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts." Bull. Acad. Imper. Sci.(St. Petersburg) 1800.

Wang, S., J. Jacquemin, et al. (2009). "Liquid–liquid miscibility and volumetric properties of aqueous solutions of ionic liquids as a function of temperature." The Journal of Chemical Thermodynamics **41**(11): 1206-1214.

Wang, X. and K. K. Paliwal (2003). "Feature extraction and dimensionality reduction algorithms and their applications in vowel recognition." Pattern recognition 36(10): 2429-2439.

Wasserscheid, P. and A. Jess (2004). "Deep desulfurization of oil refinery streams by extraction with ionic liquids." Green Chem 6(7): 316-322.

Wasserscheid, P. and W. Keim (2000). "Ionic liquids—new "solutions" for transition metal catalysis." Angewandte Chemie International Edition 39(21): 3772-3789.

Wasserscheid, P. and T. Welton (2003). Ionic liquids in synthesis. Willey, VCH, Weinheim. doi.

Wasserscheid, P. and T. Welton (2008). Ionic liquids in synthesis, John Wiley & Sons.

Wei, D. and A. Ivaska (2008). "Applications of ionic liquids in electrochemical sensors." Analytica chimica acta 607(2): 126-135.

Wei, G.-T., Z. Yang, et al. (2003). "Room temperature ionic liquid as a novel medium for liquid/liquid extraction of metal ions." Analytica chimica acta 488(2): 183-192.

Welton, T. (1999). "Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis." Chemical reviews 99(8): 2071-2084.

Wilkes, J. S. (2002). "A short history of ionic liquids—from molten salts to neoteric solvents." Green Chemistry 4(2): 73-80.

Wilkes, J. S., J. A. Levisky, et al. (1982). "Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis." Inorganic Chemistry 21(3): 1263-1264.

Wilkes, J. S. and M. J. Zaworotko (1992). "Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids." Journal of the Chemical Society, Chemical Communications(13): 965-967.

Wu, J., J. Zhang, et al. (2004). "Homogeneous acetylation of cellulose in a new ionic liquid." Biomacromolecules 5(2): 266-268.

Yedri, O. B., A. Slimani, et al. (2018). Serious Games Adaptation According to the Learner's Motivational State. The Proceedings of the Third International Conference on Smart City Applications, Springer.

Zahn, S., G. Bruns, et al. (2008). "What keeps ionic liquids in flow?" Physical Chemistry Chemical Physics 10(46): 6921-6924.

Zein El Abedin, S., E. Moustafa, et al. (2006). "Electrodeposition of nano-and microcrystalline aluminium in three different air and water stable ionic liquids." Chemphyschem: a European journal of chemical physics and physical chemistry 7(7): 1535-1543.

Zhang, S., X. Lu, et al. (2009). Ionic liquids: physicochemical properties, Elsevier.

(1) https://fr.wikipedia.org/wiki/Liquide_ioniqu

Annexe

Annexe A1

Critères statistiques :

La fiabilité et la précision des modèles, développés à partir des méthodes d'intelligence computationnelle, reposent sur diverses quantités statistiques : erreur quadratique moyenne (EQM); Erreur absolue moyenne (EAM); Erreur quadratique relative moyenne (EQMR); Erreur relative absolue moyenne (ERAM); Coefficient de détermination (R2); Coefficient de corrélation (R); Facteur de précision (A_f) et facteur de biais (B_f) qui sont données par les formules suivantes *(Soleimani et al, 2017)* :

$$EQM = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}({y_i}^{exp} - {y_i}^{cal})^2 \quad \text{A1.1}$$

$$EAM = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}|{y_i}^{exp} - {y_i}^{cal}| \quad \text{A1.2}$$

$$MRSE = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left(\frac{{y_i}^{exp}-{y_i}^{cal}}{{y_i}^{exp}}\right)^2 \quad \text{A1.3}$$

$$ERAM\% = 100 * \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left|\frac{{y_i}^{exp}-{y_i}^{cal}}{{y_i}^{exp}}\right| \quad \text{A1.4}$$

$$ER\% = 100 * \left|\frac{{y_i}^{exp}-{y_i}^{cal}}{{y_i}^{exp}}\right| \quad \text{A1.5}$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{N}({y_i}^{exp}-{y_i}^{cal})^2}{\sum_{i=1}^{N}({y_i}^{exp}-\overline{y^{exp}})^2} \quad \text{A1.6}$$

$$R = \frac{\sum_{i=1}^{N}({y_i}^{exp}-\overline{y^{exp}})\times({y_i}^{cal}-\overline{y^{cal}})}{\sqrt{\sum_{i=1}^{N}({y_i}^{exp}-\overline{y^{exp}})^2}\times\sqrt{\sum_{i=1}^{N}({y_i}^{cal}-\overline{y^{cal}})^2}} \quad \text{A1.7}$$

- **Facteur de biais Bf et facteur de précision Af:**

Bon modèle	B_f =0.9 – 1.05	A1.8
Modèle acceptable	B_f = 0.7 – 0.9	A1.9
Utiliser avec précaution	B_f = 1.06 – 1.15	A1.10
Modèle inacceptable	B_f < 0.7 et B_f > 1.15	A1.11

Ross (1996) a proposé deux indices différents pour la détermination de la performance du modèle. Le facteur de biais (B_f) est une mesure de la concordance globale entre les valeurs prédites et les valeurs observées. Il indiquera si, et dans quelle mesure, les prévisions se situent au-dessus ou au-dessous de la ligne d'équivalence. Une pondération égale est donnée à la sur-

prédiction, où la valeur prédite est supérieure à la valeur observée, et à la sous-prédiction. Le B_f est montré dans l'équation II.24

$$B_f = 10^{\left(\frac{\sum_{i=1}^{N} log\frac{y_i^{cal}}{y_i^{exp}}}{N}\right)} \qquad \text{II.24}$$

Un accord parfait entre les valeurs observées et les valeurs prédites donnerait un B_f de 1. Une valeur supérieure à 1 indiquerait que, en moyenne, les prédictions étaient plus grandes que les valeurs observées et représenteraient un modèle à sécurité intrinsèque ; par exemple un B_f de 1,2 indiquerait que les prévisions étaient 20% plus grandes que les valeurs observées.

Une valeur inférieure à 1 indiquerait un modèle à sécurité intrinsèque où, en moyenne, les prévisions étaient plus courtes que celles observées. Le B_f est maintenant largement utilisé comme mesure de la performance du modèle et constitue un critère commun pour la comparaison de différents modèles. Dans le calcul du B_f, les prédictions sur (+) et sous (-) peuvent s'annuler. Ils ne montrent donc pas les erreurs absolues dans le modèle. Ceci peut être réalisé en utilisant le facteur de précision (A_f). Ceci est basé sur une équation similaire à II.24 mais ignore si la différence entre la valeur prédite et la valeur observée est positive ou négative :

$$A_f = 10^{\left(\frac{\sum_{i=1}^{N} \left| log\frac{y_i^{cal}}{y_i^{exp}} \right|}{N}\right)} \qquad \text{A1.12}$$

Toutes les différences étant désormais positives, la valeur de Af sera toujours égale à (si l'accord est parfait) ou supérieure à un. Une précision de 1,5 signifie qu'en moyenne, la valeur prédite est différente de 50% (plus petite ou plus grande) de la valeur observée.

Où N est le nombre de points de données (paires d'entrée et de sortie), y^{exp} est la valeur des ensembles de données expérimentales au point d'échantillonnage i, yi^{cal} est la ième valeur des jeux de données prédites par le modèle et c'est la moyenne des données expérimentales et prédites utilisant le modèle, sont définies respectivement comme suit:

$$\overline{y^{exp}} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} y_i{}^{exp} \qquad \text{A1.13}$$

$$\overline{y^{cal}} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} y_i{}^{cal} \qquad \text{A1.14}$$

En outre, les critères suggérés par les chercheurs ont été utilisés pour assurer une plus grande validité des modèles dévoppés. Ces critères statistiques sont donnés comme suit :

$$k = \frac{\sum {y_i}^{exp} {y_i}^{cal}}{\sum ({y_i}^{cal})^2} \quad \text{A1.15}$$

$$k' = \frac{\sum {y_i}^{exp} {y_i}^{cal}}{\sum ({y_i}^{exp})^2} \quad \text{A1.16}$$

Avec : $0.85 \leq k \leq 1.15$; $0.85 \leq k' \leq 1.15$ comme critères d'acceptabilité.

$${R_o}^2 = 1 - \frac{\sum ({y_i}^{cal} - k{y_i}^{cal})^2}{\sum \left({y_i}^{cak} - \overline{{y_i}^{cal}}\right)^2} \quad \text{A1.17}$$

$${R_o}'^2 = 1 - \frac{\sum ({y_i}^{exp} - k'{y_i}^{exp})^2}{\sum \left({y_i}^{exp} - \overline{y^{exp}}\right)^2} \quad \text{A1.18}$$

$$M = \frac{R^2 - {R_0}^2}{R^2} \leq 0.1 \quad \text{A1.19}$$

$$N = \frac{R^2 - {R_o}'^2}{R^2} \leq 0.1 \quad \text{A1.20}$$

$${R_m}^2 = R^2 \times \left(1 - \sqrt{\left|R^2 - {R_o}^2\right|}\right) \geq 0.5 \quad \text{A1.21}$$

- **Définitions des métriques Q^2 :** *(Todeschini et al, 2016)*

Dans ce paragraphe, les métriques Q^2 analysées sont brièvement présentées. Les trois premiers indicateurs (Q_{F1}^2 et Q_{F2}^2 et Q_{F3}^2) sont définis comme suit :

$${Q_{F1}}^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{n_{OUT}} (y_i - \hat{y}_{i/i})^2}{\sum_{i=1}^{n_{OUT}} (y_i - \bar{y}_{TR})^2} \quad \text{A1.22}$$

$${Q_{F2}}^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{n_{OUT}} (y_i - \hat{y}_{i/i})^2}{\sum_{i=1}^{n_{OUT}} (y_i - \bar{y}_{OUT})^2} \quad \text{A1.23}$$

$${Q_{F3}}^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{n_{OUT}} (y_i - \hat{y}_{i/i})^2 / n_{OUT}}{\sum_{i=1}^{n_{TR}} (y_i - \bar{y}_{TR})^2 / n_{TR}} \quad \text{A1.24}$$

- **Le coefficient de corrélation de concordance (CCC) :**

Le coefficient de corrélation de concordance (CCC) a été proposé pour évaluer la concordance de deux essais d'un test ou d'un instrument en termes de validité et de répétabilité de la méthode. Plus tard, le coefficient de corrélation de concordance CCC a été introduit pour

évaluer la capacité de prédiction des modèles de régression. En particulier, le coefficient de corrélation de concordance, appelé ici Q^2_{ccc}, est défini comme suit :

$$Q^2_{ccc} = \frac{2.\sum_{i=1}^{n_{OUT}}(y_i-\bar{y}_{EXP}).(\hat{y}_{i/i}-\bar{y}_{CAL})}{\sum_{i=1}^{n_{OUT}}(y_i-\bar{y}_{EXP})^2+\sum_{i=1}^{n_{OUT}}(\hat{y}_{i/i}-\bar{y}_{CAL})^2+n_{OUT}.(\bar{y}_{EXP}-\bar{y}_{CAL})^2} \quad \text{A1.25}$$

En supposant que les réponses expérimentales de l'ensemble externe sont désignées par X et que les réponses prédites par Y, Q^2_{ccc} peuvent être exprimées comme suit :

$$Q^2_{ccc} = \frac{2.S_{XY}}{S_{XX}+S_{YY}+(\bar{X}-\bar{Y})^2} \quad \text{A1.26}$$

Où S_{XY}, S_{XX} et S_{YY} sont la covariance entre X et Y et leurs variances, respectivement

La métrique R_m, appelée ici Q^2_{Rm}, a été proposée pour évaluer la capacité prédictive des modèles QSAR par régression. En supposant toujours que les réponses expérimentales et prédites de l'ensemble externe sont respectivement notées X et Y, Q^2_{Rm} est défini comme suit :

$$Q^2_{Rm} = \frac{1}{2}.\left[R^2.\left(1-\sqrt{R^2-R^2_{0.XY}}\right)+R^2.\left(1-\sqrt{R^2-R^2_{0.YX}}\right)\right] = R^2.\left[1-\frac{\sqrt{R^2-R^2_{0.XY}}+\sqrt{R^2-R^2_{0.YX}}}{2}\right] \quad \text{A1.27}$$

Où R^2 est le coefficient de détermination calculé entre X et Y, $R^2_{0,XY}$ est le coefficient de détermination des valeurs prédites par rapport aux valeurs expérimentales et $R^2_{0,YX}$ est le coefficient de détermination des valeurs expérimentales par rapport aux valeurs prédites, tous deux calculés pour une droite de régression sur l'origine.

References:

Soleimani R., Dehaghani A1.H.S., Shoushtari N.A1., Yaghoubi P., et Bahadori A1., Toward an intelligent approach for predicting surface tension of binary mixtures containing ionic liquids, Korean J. Chem. Eng, 2017.

Todeschini R., Ballabio D., et Grisoni F., Beware of unreliable Q2! A comparative study of regression metrics for predictivity assessment of QSAR models, J. Chem. Inf. Model., 2016.

Annexe A2

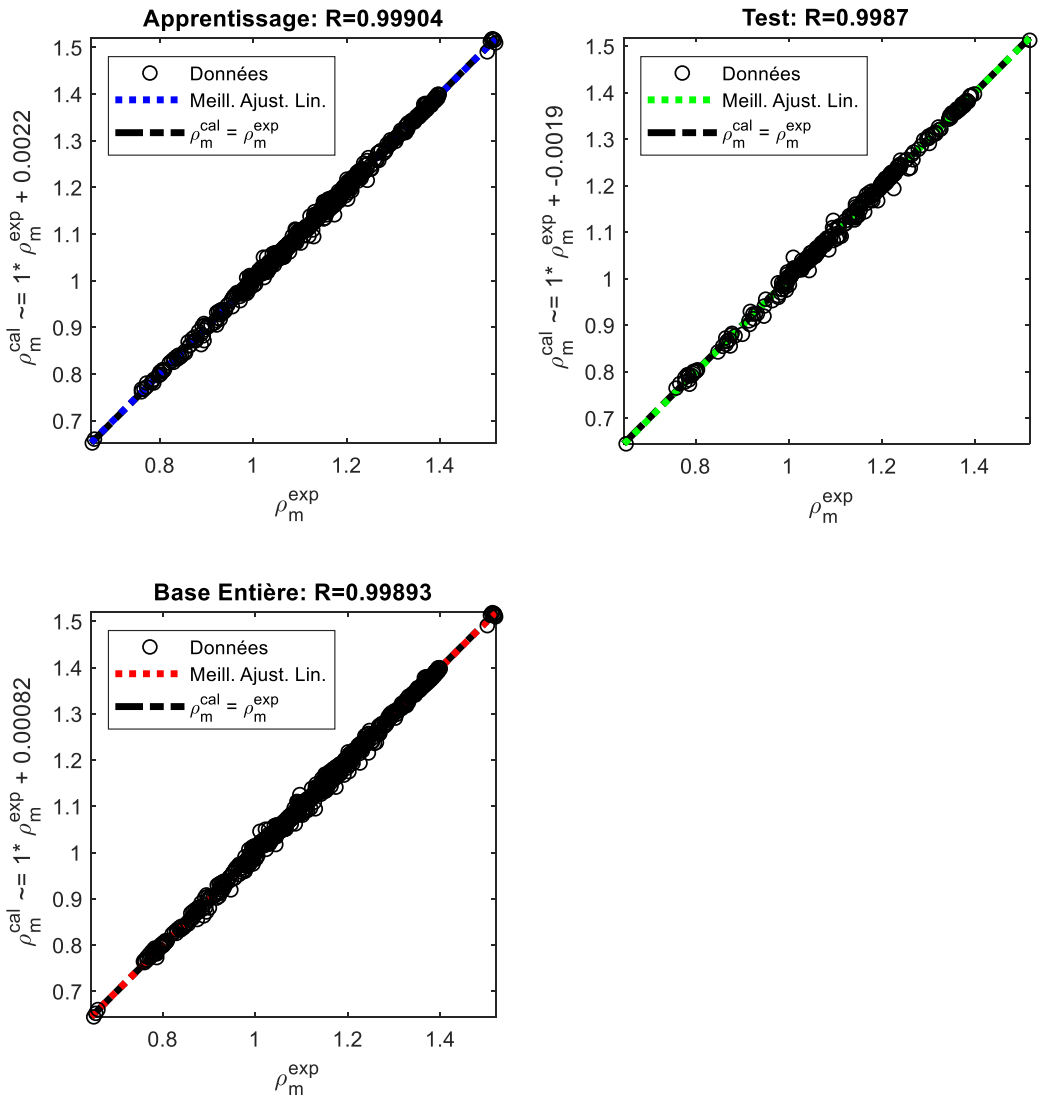


Figure A2.1: Diagramme de dispersion de la masse volumique calculée en fonction de la masse volumique expérimentale pour la topologie (4 :13 :1) du modèle neuronal « trainbr, tansig ».

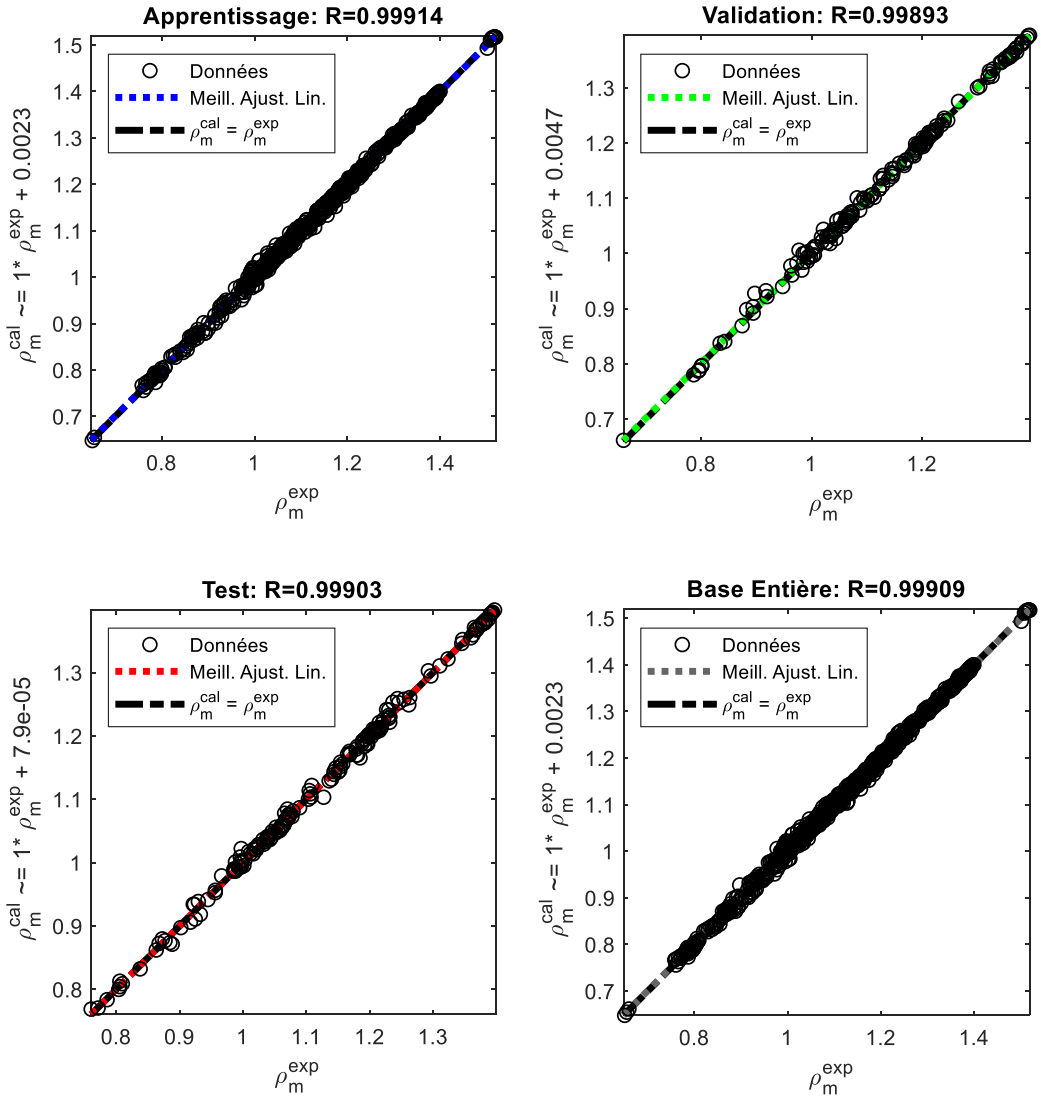


Figure A2.2: Diagramme de dispersion de la masse volumique calculée en fonction de la masse volumique expérimentale pour la topologie (4 :13 :1) du modèle neuronal « trainlm, logsig ».

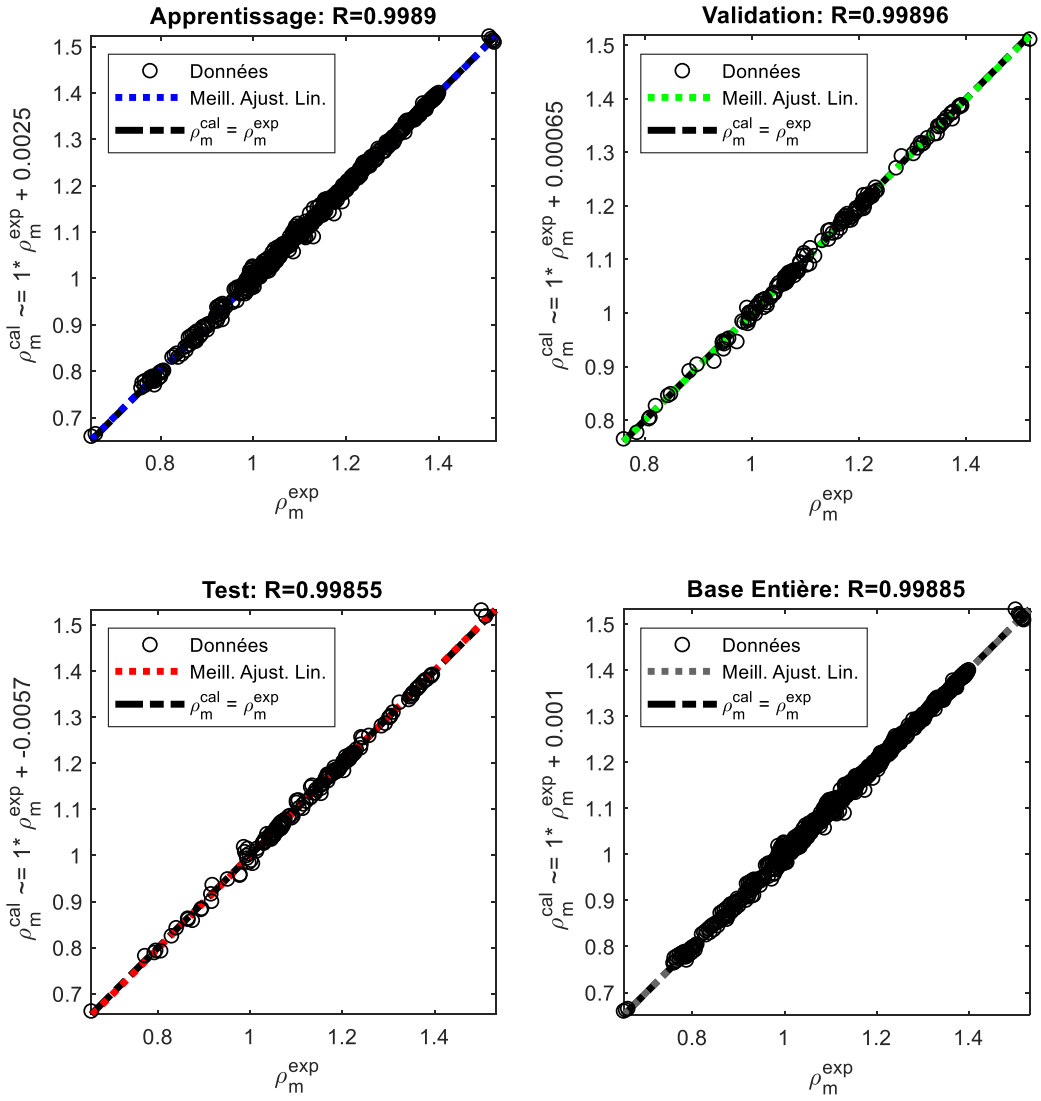


Figure A2.3: Diagramme de dispersion de la masse volumique calculée en fonction de la masse volumique expérimentale pour la topologie (4 :12 :1) du modèle neuronal « trainlm, tansig ».

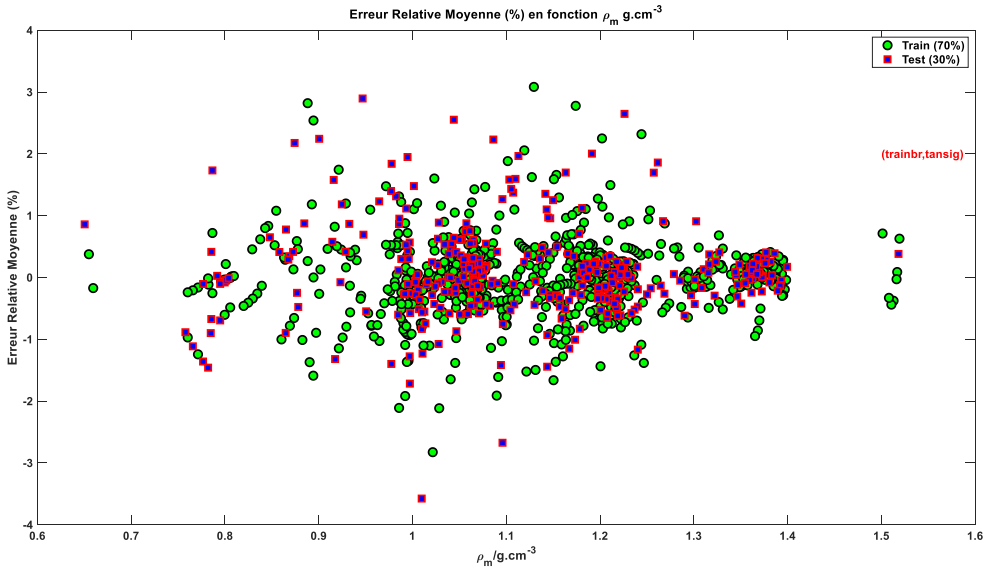


Figure A2.4 : L'erreur relative (%) de la masse volumique pour la topologie (4 :13 :1) du modèle neuronal « trainbr, tansig ».

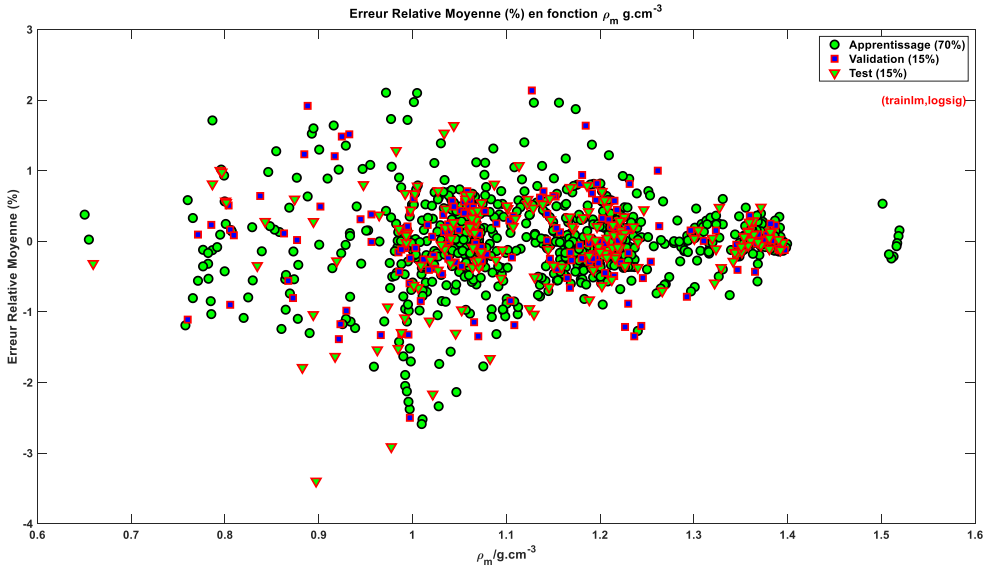


Figure A2.5 : L'erreur relative (%) de la masse volumique pour la topologie (4 :13 :1) du modèle neuronal « trainlm, logsig ».

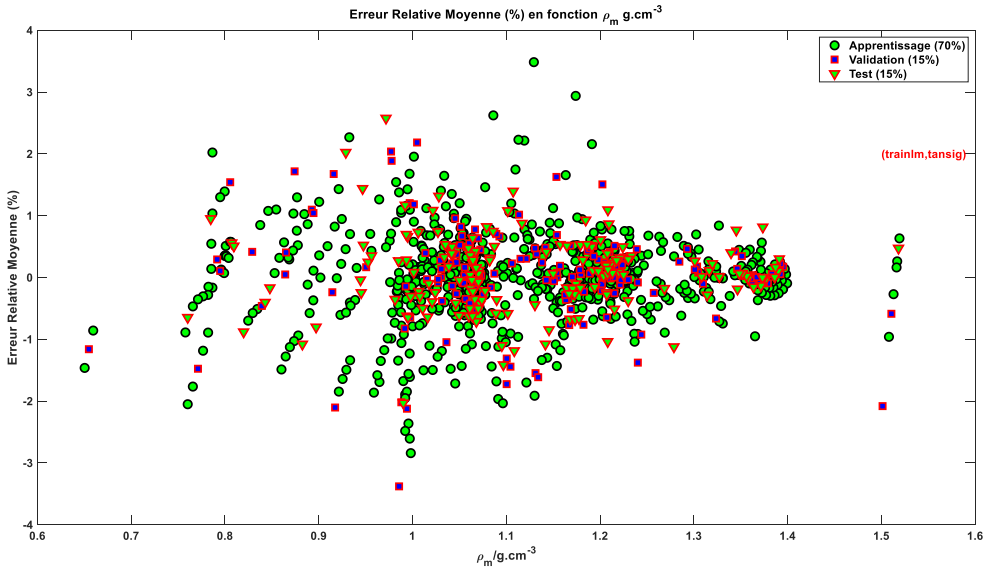


Figure A2.6 : L'erreur relative (%) de la masse volumique pour la topologie (4 :12 :1) du modèle neuronal « trainlm, tansig ».

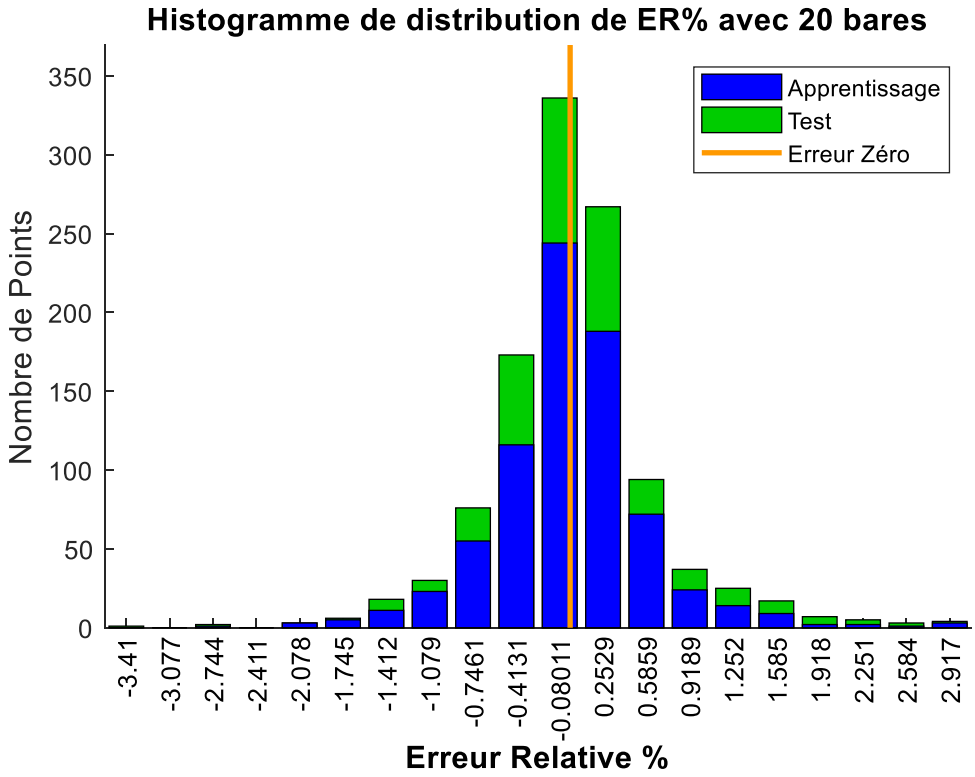


Figure A2.7 : Histogramme de distribution ER [%] pour la topologie (4 :13 :1) du modèle neuronal « trainbr, tansig »

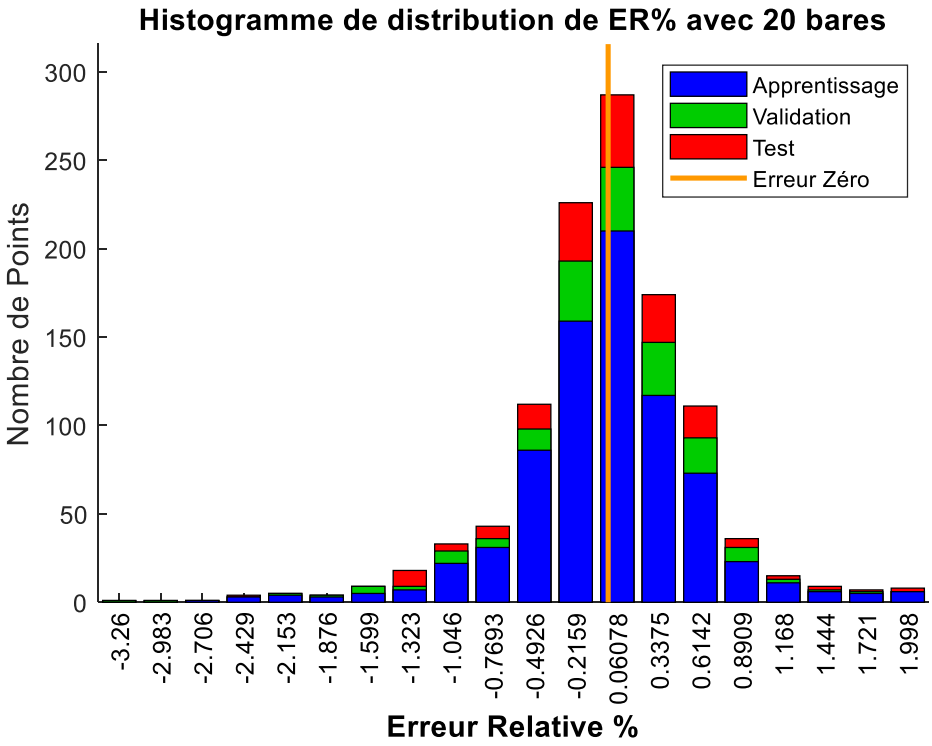


Figure A2.8 : Histogramme de distribution ER [%] pour la topologie (4 :13 :1) du modèle neuronal « trainlm, logsig »

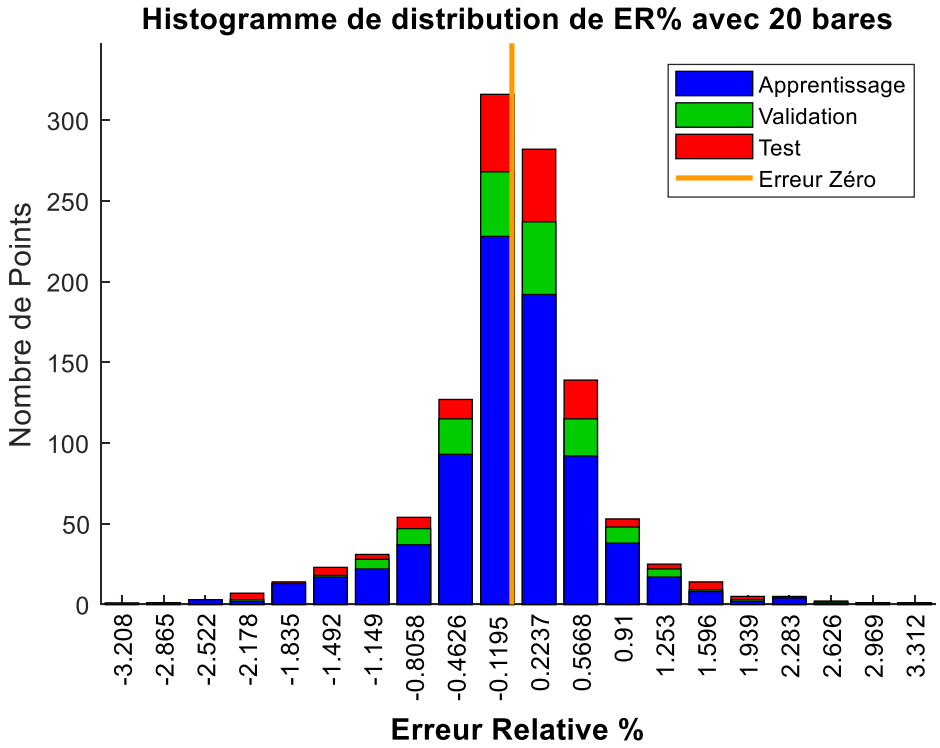


Figure A2.8 : Histogramme de distribution ER [%] pour la topologie (4 :12 :1) du modèle neuronal « trainlm, tansig »