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 CAPACITE CALORIFIQUE DES MELANGES BINAIRES DE LIQUIDES IONIQUES A L'AIDE DES TECHNIQUES INFORMATIQUES INTELLIGENTES.

Présenté par :

Manal BOUADDA

Sihem GASMI

Dirigé par :

Dr. Cherif SI MOUSSA

Promotion 2019/2020

Remerciement

*A*près avoir rendu grâce *ALLAH* le tous puissant de nous avoir donné la force et le courage de mener à bien ce modeste travail, nous tenons à remercier vivement tous ce qui, de prés ou de loin, il s'agit particulièrement :

*N*otre promoteur **Dr Cherif SI-MOUSSA** pour son encadrement, sa disponibilité, sa rigueur scientifique et son sens d'écoute et d'échange.

*N*ous tenons à exprimer nos plus vifs remerciements aux messieurs les membres de jury pour avoir accepter de discuter ce mémoire.

*N*ous remercions tous ceux qui ont contribué de près ou de loin, directement ou indirectement à la réalisation de ce mémoire.

*N*ous remercions vivement les étudiants de master génie chimique et toute la promotion master 2020 pour leur aide morale durant toute la période de préparation.

*N*ous adressons aussi notre plus vive reconnaissance à tous nos enseignants du département des génies des procédés pour la formation qu'ils nous ont donné pendant nos études universitaires.

DÉDICACE :

Avant tout, je tiens à remercier
***ALLAH** le tout puissant de m'avoir aidé à*
réaliser ce modeste travail. Je dédie ce travail à
qui n'aura jamais pu voir le jour sans les soutiens
*indéfectibles et sans limite de ma chère maman **KORTEBY Aicha** qui*
ne cesse de me donner avec amour le nécessaire pour que je puisse
arriver à ce que je suis aujourd'hui.

*Une spéciale dédicace à mon cher mari **BAILICHE M.Amine**, je dis*
grand merci pour m'avoir encouragé, pour son soutien
inconditionnel durant toutes ces deux années d'études et toute cette
période de recherche et de travail

À toute ma famille

À mon binôme SIHEM
À mes enseignants et enseignantes et spécialement à mon promoteur
Dr. Cherif SI-MOUSSA
À tous les étudiants et étudiantes du génie chimique la promotion
2019-2020.
BOUADDA Manal

Dédicaces

Je dédié ce travaille

A ma mère Saliha, ma raison d'être, la lanterne qui éclaire mon chemin et m'illumine d'affection et d'amour.

A mon père tayeb, en signe d'amour, et de gratitude pour tous les soutiens et les sacrifices dont il a fait preuve a mon égard.

A ma petite famille, mon mari Ali et ma fille Assil.

A mes chères sœurs Imen, Hanane et Lila, et ma frère Mohamed.

A tous mes proches et mes amies surtout Yasmin, Kauther et Manel, aucun mot ne pourra décrire vos dévouements.

Sans oublier tout les professeurs que ce soit du primaire, du moyen, du secondaire ou de l'enseignement supérieur.

Je vous dédie ce travail en vous souhaitant un avenir éclatant et plein de bonnes promesses.

A tous les gens qui ont cru en moi et qui me donnent l'envie d'aller en avant, je vous remercie, vos encouragements et votre soutien me donnent la force de continuer.

GASMI Sihem

الملخص - السعة الحرارية هي واحدة من الخصائص الديناميكية الحرارية الأساسية للسوائل الأيونية (LI) ، حيث تعتبر معيارًا مهمًا يحدد قابلية تطبيق هذه السوائل. تلعب السعة الحرارية لـ LI ومخاليطها مع المركبات الأخرى دورًا مهمًا في تصميم وتطوير العديد من العمليات الصناعية. لذلك ، فإن نمذجتها مهمة للغاية من وجهة النظر الصناعية. يتناول هذا العمل تطبيق الشبكات العصبية الاصطناعية وفحص قدرة وجدوى ثلاث طرق للذكاء الحسابي (RNA ، ANFIS، SVM للتنبؤ بالتوتر السطحي للأنظمة الثنائية التي تحتوي على السائل الايوني LI .بشكل عام تسمح النماذج المقترحة بربط البيانات التجريبية التي تم جمعها في الأدبيات بدقة ،حيث تم جمع 1684 نقطة بيانات تقابل القيم التجريبية للسعة الحرارية للمخالط الثنائية التي تحتوي على LI كما كانت السعة الحرارية بين 73.92 و 798 جول .K-1mol-1 ; تم استخدام درجة الحرارة (T) ، تكوين LI (X_{IL}) ، السعات الحرارية C_{P1} وC_{P2} ، والأيون الموجب والمذيب كمتغيرات إدخال للنموذج التمييز بين المركبات المختلفة المشاركة في الأنظمة الثنائية . أظهرت مقارنة البيانات التجريبية والقيم المتوقعة باستخدام الطرق الثلاث (من حيث العديد من المقاييس الإحصائية) توافقًا جيدًا. ومع ذلك ، كان التنبؤ من قبل ANFIS أفضل من النهجين الآخريين. كشف التشخيص بالطرق الإحصائية عن وجود عدد من القيم المتطرفة ، وبالتالي سمح هذا التشخيص إثبات وتحديد مجال قابلية تطبيق النماذج المثلى.

الكلمات المفتاحية : السوائل الأيونية , السعة الحرارية , الذكاء الحسابي ,SVM, ،ANFIS ،RNA

Résumé - La capacité calorifique est l'une des propriétés thermodynamiques de base des liquides ioniques (LI), est notée comme un critère important déterminant l'applicabilité de ces liquides. La capacité calorifique des LI et leurs mélanges avec d'autres composés jouent un rôle important dans la conception et le développement de nombreux processus industriels. Par conséquent, sa modélisation est extrêmement importante d'un point de vue industriel. Ce travail porte sur l'application de réseaux de neurones artificiels et examiné la capacité et la faisabilité de trois méthodes d'intelligence computationnelle (RNA, ANFIS, SVM) pour prédire la capacité calorifique de systèmes binaires contenant des LI. Généralement, les modèles proposes permettes de corréler avec précision des données expérimentales recueillies dans la littérature, 1684 points de données correspondant aux valeurs expérimentales de capacité calorifique de mélanges binaires contenant des LI. La capacité calorifique était comprise entre 73.92 et 798 J $K^{-1}mol^{-1.}$ La température (T), la composition du LI (X_{IL}), les capacités calorifiques cp1 et cp2, de l'anion du cation et du solvant ont été utilisés comme variables d'entrée du modèle pour différencier les divers composés impliqués dans les systèmes binaires. Une comparaison de données expérimentales et de valeurs prédites en utilisant les trois méthodes (en termes plusieurs métriques statistiques) a montré un bon accord. Cependant, la prédiction par l'ANFIS était meilleure que les deux 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.

Mots clés: Liquides ioniques, capacité calorifique, intelligence computationnelle, RNA, ANFIS, SVM.

Abstract - Heat capacity is one of the basic thermodynamic properties of ionic liquids (IL), is noted as an important criterion determining the applicability of these liquids. The heat capacity of IL and their mixtures with other compounds play an important role in the design and development of many industrial processes. Therefore, its modeling is extremely important from an industrial point of view. This work deals with the application of artificial neural networks and examined the capacity and the feasibility of three methods of computational intelligence (RNA, ANFIS, SVM) to predict the heat capacity of binary systems containing IL. Generally, the proposed models allow to accurately correlate experimental data collected in the literature, 1684 data points corresponding to the experimental values of heat capacity of binary mixtures containing IL. The heat capacity was between 73.92 and 798 J $K^{-1}mol^{-1}$. The temperature (T), the composition of the IL (X_{IL}), the heat capacities cp1 and cp2, of the cation anion and of the solvent were used as input variables of the model to differentiate the various compounds involved in the binary systems. . A comparison of experimental data and predicted values using the three methods (in terms of several statistical metrics) showed good agreement. However, the prediction by ANFIS was better than the other two approaches. A diagnosis by statistical methods revealed a number of outliers, thus establishing the domain of applicability of the optimized models.

Key words: Ionic liquids, heat capacity, computational intelligence, ANN, ANFIS, SVM

Table des matières

Table des matières ….…… i

Liste des figures…….....…...v

Liste des tableaux……...……..…..viii

Abréviations ……..……...…....ix

Nomenclature et symbole……..…..... x

Introduction générale…….……..……..……01

Chapitre I : Généralités sur les liquides ioniques

I.1 Introduction …….....…. 04

I.2 Définition de liquide ionique …….…….....04

I.3 Structure des liquides ioniques……..……... 05

I.4 Historique……..…….. 08

I.5 Synthèses et purification …….. 09

I.5.1 Réaction de quaternisation du noyau imidazole……..…….... 10

I.5.2 Réaction d'échange de l'anion……. 11

I.5.3 Purification et pureté des LI…….. 12

I.5.4 Nomenclature et acronymes des LI ……..…. 12

I.6 Propriétés des liquides ioniques…….…….. 13

I.6.1 La capacité calorifique …….…….. 14

I.6.2 Point de fusion……...……...……... 14

I.6.3. Stabilité chimique…….....…. 15

I.6.4. Densité…….....…. 15

I.6.5 Viscosité…….....…….……. 15

I.6.6 Solubilité…….....…….…….. 16

I.6.7 Volatilité…….....…….…….. 17

I.6.8 Non inflammabilité…….....…. 18

I.6.9 Toxicité et biodégradabilité…….....…….…….. 18

I.7 Utilisation des liquides ioniques…….....…….…….. 18

I.7.1 Application dans l'industrie chimique…….……..…. 19

I.7.1.1 Applications en électrochimie……..…… 19

I.7.1.2 synthèse organique et catalyse ……..…. 20

I.7.2 Applications dans le domaine des procèdes de séparation et de l'analyse……. 20

I.7.2.1 Distillation extractive…….....……. 20

I.7.2.2 Extraction liquide-liquide…….....…….. 21
1.7.2.3 Micro-extraction en phase liquide (LPME) ……..…….. 22
1.7.2.4 Chromatographie en phase gazeuse (GC) ……..... 22
I.7.2.5 Chromatographie en phase liquide (LC) ……..... 22
I.7.3 L'utilisation des LI comme solvants de réaction catalytique…….……...…22
I.7.3.1 Leur intérêt en catalyse…….....…… 23
I.8 Avantages des liquides ioniques ……...……. 26
I.9 Défauts …….....……..…… 27
I.10 Conclusion …….....……... 27

Chapitre II : Méthodes d'Intelligence Computationnelle : Généralité

II.1 Introduction…….....……... 28
II.2 Réseaux de neurones artificiels…….....……... 29
II.2.1 Définition…….....…….....…… 29
II.2.2 Du neurone biologique au neurone artificiel……... 29
II.2.3 concept du réseau de neurones de type FORWARD.....32
II.2.4 Fonctions d'activation…….....…….…. 34
II.2.5 Sélection d'un réseau de neurones artificiel……..…… 35
II.2.5.1 Sélection du type de réseau…….....…….. 36
II.2.5.2 Sélection de la structure du réseau……..…….. 36
II.2.5.3 Apprentissage des réseaux de neurones ……..…….…... 37
II.2.5.3.1 Apprentissage supervisé…….....……. 38
II.2.5.3.2 Apprentissage auto organisation……...…….. 38
II.2.5.3.3 Apprentissage par renforcement (semi – supervisé) …..…….....…. 39
II.2.5.4 Fonctions d'activation des réseaux de neurones artificiels …….....…. 39
II.2.6 Domaines d'application des réseaux de neurones artificiels …….…….…….. 42
II.2.6.1 La régression non linéaire, ou modélisation de données statiques ……..... 42
II.2.6.2 La modélisation de processus dynamiques non linéaires …….....……...….. 42
II.2.6.3 La commande de processus ……...……... 42
II.2.6.4 La classification…….....……..... 42
II.2.7 Avantages des réseaux de neurones…….....……. 42
II.3 Système d'Inférence Neuro-Flou Adaptatif (ANFIS) ……...…….. 43
II.3.1 Réseaux de neurones flous…….....……. 43
II.3.2 Les réseaux adaptatifs…….....……..…... 43

II.3.3 Quelques types de combinaison Neuro-Floues…….…..…. 43
II.3.3.1 Systèmes Neuro-flou coopératifs et concourants……. 44
II.3.3.2 Les systèmes Neuro- flou fondus…….. 44
II.3.3.3 Falcon (Fuzzy Adaptive Learning Control Network) ……..…….. 44
II.3.3.4 Le NEFCON (Neuro-Fuzzy CONtrol) ……..…….. 45
II.3.4 Le Modèle ANFIS…….……. 46
II.3.4.1 Architecture de l'ANFIS…….……. 46
II.3.4.2 Algorithme d'apprentissage de l'ANFIS…….……. 49
II.3.4.3 Les avantages de l'ANFIS…….……. 51

II.4 Machines à vecteurs de support (Support Vector Machines) (SVM) …..…….... 52

II.4.1 Historique de SVM …….……. 52
II.4.2 C'est quoi un support à vecteur machine ? …….……. 52
II.4.3 Le principe des SVM…….……. 53
II.4.4 Notions sur l'apprentissage statistique: …….……. 53
II.4.5 SVM principe de fonctionnement général…….……. 54
II.4.5.1 Notions de base: Hyperplan, marge et support vecteur……..……. 54
II.4.5.2 Pourquoi maximiser la marge ? …….……..……. 55
II.4.5.3 Linéarité et non-linéarité…….……..…. 56
II.4.5.4 Cas non linéaire…….……. 57
II.4.5.5 Illustration de transformation de cas non linéaire : le cas XOR……. 58
II.4.6 Fondement mathématique…….……. 59
II.4.6.1 Problème d'apprentissage…….……. 59
II.4.6.2 Classification a valeurs réelles …….……. 60
II.4.7 Application des SVM…….……. 61
II.4.7.1 Exemple D'application de SVM ……. 61
II.4.8 Avantages …….……. 61
II.5 Conclusion ……..……. 62

Chapitre III : Résultats et interprétations

III.1 Introduction……. 63
III.2 Elaboration de la base de données expérimentale de la capacité calorifique : ..…. 63
III.3 La modélisation par les méthodes d'intelligence computationnelle……..…. 64
III.3.1 Choix des variables d'entrée et de sortie……....…. 64
III.3.2 Division des données en ensemble d'apprentissage, test et validation…….....…. 65

III.3.3 Critères statistiques ……..…….. 65
III.3.4 Modélisation par RNA…….……. 65
III.3.4.1 Développement du modèle…….……. 65
III.3.4.2 Analyse de sensibilité…….……. 75
III.3.5 Modélisation par ANFIS…….……. 78
III.3.5.1 Développement de modèle…….……. 78
III.3.6 Modélisation par SVM…….……. 85
III.4 Analyse de sensibilité des modèles SVM : …….……. 92
III.5 Domaine d'applicabilité…….……. 93
III.6 Comparaison des résultats des modèles optimisés……..……. 96
III.7 Conclusion……..... 98
Conclusion générale…….……. 99
Références bibliographiques…….……. 101
Annexe : critères statistiques

Liste des figures

Figure	page
Chapitre I	
Figure I.1 : Les structures typiques combinent des cations organiques avec des anions inorganiques ou organiques.	04
Figure I.2 : Cations des LI.	05
Figure I.3 Exemples des cations et des anions constituant les liquides ioniques les plus utilisés dans la littérature.	06
Figure I.4 : Les cations les plus classiques.	07
Figure I.5 : Exemple de structure de cations.	07
Figure I.6 : Chronologie de l'apparition et le développement des Liquides Ioniques.	09
Figure I.7 : Principales voies de synthèses des liquides ioniques.	11
Figure I.8 : Cation imidazoliums.	12
Figure I.9 : Applications des liquides ioniques.	19
Figure I.10 : Préparation de LI supportés sur silice.	24
Figure I.11 : Schéma représentatif de diverses applications des liquides ionique.	24
Figure I.12 : Schéma représentatif de diverses applications des liquides ionique.	26
Chapitre II	
Figure II.1 : développement des neurones biologiques vers neurones artificielles.	30
Figure II.2 : Neurone (une cellule neurale biologique).	30
Figure II.3 : Schéma d'un neurone artificiel.	31
Figure II.4 : (a) un RN organisé en 4 couches, (b) le mécanisme d'activation d'un neurone.	32
Figure II.5 : Architecture du perceptron multicouche modèle MLP.	32
Figure II.6 : Structure de Réseau de neurones artificiels de type feedforward multicouches.	34
Figure II.7 : Les types de Réseaux de neurones les plus utilisés.	36
Figure II.8: Apprentissage supervise.	38
Figure II.9: Apprentissage auto organisation.	39
Figure II.10: Fonction d'activation binaire à seuil.	39
Figure II.11: Fonction d'activation à rampe avec saturation.	40
Figure II.12: Fonction d'activation sigmoïde.	40
Figure II.13 : Exemple d'apprentissage.	41
Figure II.14 : Système neuro-flou Coopératif.	44
Figure II.15 : Système neuro-flou concurrent.	44
Figure II.16 : architecture de FALCON.	45
Figure II.17 : L'architecture de NEFCON.	45
Figure II.18 : L'Architecture de l'ANFIS.	46
Figure II.19 : Exemple ANFIS à 2 entées avec 9 règles	48
Figure II.20 : Réseau d'ANFIS.	49
Figure II.21: Méthode d'apprentissage Hybride.	50
Figure II.22: Principe des techniques SVM.	53
Figure II.23 : Exemple d'un hyperplan séparateur.	54
Figure II.24: Exemple de vecteurs de support	54

Figure II.25 : Exemple de marge maximal (hyperplan valide)	55
Figure II.26 :a) Hyperplan avec faible marge, **b)** Meilleur hyperplan séparateur	56
Figure II.27: Exemple de classification d'un nouvel élément	56
Figure II.28 : a) Cas linéairement séparable, **b)** Cas non linéairement séparable	57
Figure II.29 : Exemple de changement de l'espace de données.	57
Figure II.30 : Illustration de cas non linéairement séparable (le cas XOR)	58
Figure II.31 : Illustration de passage d'un espace 2D à un espace 3D .	59
Chapitre III	
Figure III.1 : Diagramme de dispersion de la capacité calorifique calculée en fonction de la capacité calorifique expérimental : (a) Base globale, (b) Ensemble d'apprentissage, (c) Ensemble de validation, (d) Ensemble du test par le modèle RNA « ***trainlm, logsig*** ».	67
Figure III.2 : Diagramme de dispersion de la capacité calorifique calculée en fonction de la capacité calorifique expérimental : (a) Base globale, (b) Ensemble d'apprentissage, (c) Ensemble de validation, (d) Ensemble du test par le modèle RNA « ***trainlm, tansig*** ».	68
Figure III.3 : Diagramme de dispersion de la capacité calorifique calculée en fonction de la capacité calorifique expérimental : (a) Base globale, (b) Ensemble d'apprentissage, (c) Ensemble de validation, (d) Ensemble du test par le modèle RNA « ***trainbr, logsig*** ».	69
Figure III.4 : Diagramme de dispersion de la capacité calorifique calculée en fonction de la capacité calorifique expérimental : (a) Base globale, (b) Ensemble d'apprentissage, (c) Ensemble de validation, (d) Ensemble du test par le modèle RNA « ***trainbr, tansig*** ».	70
Figure III.5 : L'erreur relative (%) de la capacité calorifique par le modèle de RNA « trainlm, logsig ».	71
Figure III.6 : L'erreur relative (%) de la capacité calorifique par le modèle de RNA« trainlm, tansig ».	71
Figure III.7 : L'erreur relative (%) de la capacité calorifique par le modèle de RNA« trainbr, logsig ».	72
Figure III.8 : L'erreur relative (%) de la capacité calorifique par le modèle de RNA« trainbr, tansig ».	72
Figure III.9 : Diagrammes de distribution d'ER[%] du modèle RNA « trainlm, logsig ».	73
Figure III.10 : Diagrammes de distribution d'ER[%] du modèle RNA « trainlm, tansig ».	73
Figure III.11 : Diagrammes de distribution d'ER[%] du modèle RNA « trainbr, logsig ».	74
Figure III.12 : Diagrammes de distribution d'ER[%] du modèle RNA « trainbr, tansig ».	74
Figure III.13 : L'importance relative des variables par la méthode de Connexion-Weight du modèle RNA « trainlm,logsig ».	76
Figure III.14 : L'importance relative des variables par la méthode de Garson du modèle RNA « trainlm,logsig ».	77
Figure III.15 : La sensibilité par la méthode de Connexion-Weight du modèle RNA «trainlm,logsig ».	77
Figure III.16 : La sensibilité par la méthode de Garson du modèle RNA « trainlm,logsig ».	78
Figure III.17 : Diagramme de dispersion de la capacité calorifique calculée en	81

fonction de la capacité calorifique expérimentale : (a) Base globale, (b) Ensemble d'apprentissage, (c)Ensemble de la validation, (d) Ensemble du test par le modèle ANFIS « Gaussmf3 ».	
Figure III.18 : Diagramme de dispersion de la capacité calorifique calculée en fonction de la capacité calorifique expérimentale : (a) Base globale, (b) Ensemble d'apprentissage, (c)Ensemble de la validation, (d) Ensemble du test par le modèle ANFIS « Gbellmf3 ».	82
Figure III.19 : L'erreur relative (%) de la capacité calorifique par le modèle ANFIS. « gaussmf »	83
Figure III.20 : L'erreur relative (%) de la capacité calorifique par le modèle ANFIS. « Gbellmf3 »	
Figure III.21 : Diagrammes de distribution d'ER [%] du modèle ANFIS« gaussmf 3MF ».	84
Figure III.22 : Diagrammes de distribution d'ER [%] du modèle ANFIS« gbellmf 3MF ».	84
Figure III.23 : Diagramme de dispersion de la capacité calorifique calculée en fonction de la capacité calorifique expérimental : (a) Base globale, (b) Ensemble d'apprentissage, (c)Ensemble du test par le modèle SVM « gaussian ».	87
Figure III.24 : Diagramme de dispersion de la capacité calorifique calculée en fonction de la capacité calorifique expérimental : (a) Base globale, (b) Ensemble d'apprentissage, (c)Ensemble du test par le modèle SVM « polynomial ».	88
Figure III.25 : Diagramme de dispersion de la capacité calorifique calculée en fonction de la capacité calorifique expérimental : (a) Base globale, (b) Ensemble d'apprentissage, (c)Ensemble du test par le modèle SVM « rbf ».	89
Figure III.26 : L'erreur relative (%) de la capacité calorifique par le modèle de SVM « Gaussian ».	90
Figure III.27 : L'erreur relative (%) de la capacité calorifique par le modèle de SVM « polynomial».	90
Figure III.28 : L'erreur relative (%) de la capacité calorifique par le modèle de SVM « rbf ».	91
Figure III.29 : Diagrammes de distribution d'ER [%] des modèles SVM.	91
Figure III.30 : les facteurs de pertinences pour le modèle SVM « rbf »	92
Figure III.31 : les facteurs de pertinences en valeurs absolues pour le modèle SVM « rbf »	93
Figure III.32 : Diagnostic des données potentiellement suspectes et domaine d'applicabilité du modèle RNA TRAINLM LOGSIG.	94
Figure III.33 : Diagnostic des données potentiellement suspectes et domaine d'applicabilité du modèle SVM RBF	95
Figure III.34 : Diagnostic des données potentiellement suspectes et domaine d'applicabilité du modèle ANFIS GAUSSMF3	95
Figure III.35 : Comparaison des ERAM% globales.	96
Figure III.36 : Figure de distribution de l'ER des ensembles d'apprentissage	97
Figure III.37 : Figure de distribution de l'ER des ensembles de test	97

Liste de Tableaux

Tableau	page
Chapitre I	
Tableau I.1 : Exemple d'anions de LI.	08
Tableau I.2 : Nomenclature utilisée pour la dénomination des cations imidazoliums.	13
Tableau I.3 : Propriétés physiques de quelques liquides ioniques, à température ambiante.	16
Tableau I.4 : Solubilité du binaire liquide ionique/eau à 25 °C.	17
Chapitre II	
Tableau II.1 : Comparaison entre neurone Biologique et artificiel.	31
Tableau II.2 : Fonctions de transfert usuelles, a=f(n).	35
Tableau II.3 : les différentes couches d'un système ANFIS.	49
Tableau II.4 : Les paramètres à ajuster d'un système ANFIS.	51
Chapitre III	
Tableau III.1 : La liste des cations.	63
Tableau III.2 : La liste des anions.	63
Tableau III.3 : Source et domaines des données expérimentales des mélanges binaires	64
Tableau III.4 : Critères statistiques des modèles du RNA.	66
Tableau III.5 : Différentes erreurs des modèles de RNA.	66
Tableau III.6 : Détails des paramètres d'apprentissage du système d'inférence floue (FIS)	79
Tableau III.7 : Critères statistiques du modèle ANFIS Gaussfm.	79
Tableau III.8 : Différentes erreurs des modèles de ANFIS Gaussfm3.	80
Tableau III.9 : Les paramètres optimisés du modèle SVM.	85
Tableau III.10 : Critères statistiques des modèles SVM.	86
Tableau III.11 : Différentes erreurs des modèles SVM	83
Tableau III.12 : Comparaison des écarts entre l'ERAM% de l'ensemble de test et de l'ensemble d'apprentissage pour les différents modèles développés.	98

Abréviations

Abréviation	Signification
ANFIS	Système adaptif a inférence neuro-flou
CO2	Dioxyde de carbone
Cov	Composé organique Volatile
EAM	Erreur absolue moyenne
EQM	Erreur quadratique moyenne
ERAM	erreur relative absolue moyenne
IC	Intelligence computationnelle
LI	Liquide ionique
MF	Membership functions
MLP	Multi-layer perception
RBF	Fonction de base radiale
REQM	Racine de l'erreur quadratique moyenne
RNA	Réseaux de neurones artificiels
SVM	Machine à vecteur de support
UV	Ultra violet

Nomenclature et symbole

Symbole	**Désignation**	**Unité**
Af	Facteur de précision	[-]
b	Biais	[-]
Bf	Facteur de biais	[-]
C	Box constraint	[-]
K	Fonction de noyau (kernelScale)	[-]
R	Coefficient de corrélation	[-]
R2	Coefficient de détermination	[-]
T	Température	Kelvin
w	Poids	[-]
XLI	Fraction molaire	[-]
γ	Constante de régularisation	[-]
C_P	Capacité calorifique	

Introduction générale

Introduction générale

Le développement énorme de l'industrie chimique a servie beaucoup de services a l'être humain ; comme exemple le domaine de la pétrochimie et le domaine des produits pharmaceutiques et parapharmaceutiques qui a connais un grand changement des techniques de fabrications utilisées, ces techniques facilitent les procédés de fabrication d'une part ; et arrive a des produits de haut qualité ; mais l'inconvénient majeur de cette avancement technologique est bien la pollution qui a nui à la biodiversité au cours des deux derniers siècles et continue d'augmenter à l'échelle mondiale .

La chimie verte fait généralement référence au remplacement des produits chimiques dangereux par des matériaux plus respectueux de l'environnement lors de la fabrication, de l'utilisation et de l'élimination des produits. En introduisant des produits chimiques plus respectueux de l'environnement dans les processus de conception et de fabrication, la chimie verte s'efforce de réduire la pollution et les impacts environnementaux associés aux déchets industriels et à l'élimination des produits. La chimie verte a développer des propriétés et des applications de solvants dits "verts", alternatifs à ceux rencontrés "classiquement" en synthèse organique, ont été proposés tels que le CO_2 supercritique (SC-CO_2), les liquides ioniques ou les liquides issus de la biomasse. Ils sont utilisés comme remplacement pour les traditionnels COV et constituent un domaine de recherche très actif.

Aujourd'hui, ces solvants non traditionnelles, sont très efficaces en termes de réactivité chimique, Les liquides ioniques, sels fondus à température ambiante, stables à l'air, ininflammables, non volatils et peu toxiques en font partie des solvants verts.

Les liquides ioniques ont suscité un intérêt considérable au cours des dernières années, ils commencent à quitter les laboratoires universitaires et trouver leur place dans une grande variété d'applications industrielles , l'utilisation d'LIs comme solvants industriels peut entraîner un impact économique, social et écologique en raison de leur effet sur la santé humaine et l'environnement .De fait, lis constituent une nouvelle classe de solvants dont les propriétés intéressent de plus en plus les industriels, pour des applications comme la catalyse, l'électrochimie ou l'extraction des métaux. La première et plus remarquable de leurs qualités est leur faible tension de vapeur. En clair, ils ne sont pas volatils, même quand la température de réaction augmente, sont excellents comme absorbants, cependant, ils sont très visqueux, surtout à basse température, ne s'enflamment pas, et ne sont pas miscibles dans la plupart des solvants organiques, ces caractéristiques permettent aux LIs d'être utilisés comme solvants alternatifs potentiels dans une grande variété de processus chimiques industriels.

Pour concevoir tout processus impliquant des LIs à l'échelle industrielle, il est nécessaire de connaître une gamme de propriétés physiques, notamment la densité, la viscosité, la tension superficielle, la capacité calorifique …

La capacité thermique des liquides est nécessaire dans la conception des processus, en particulier dans le calcul de la puissance thermique des équipements, a une importance particulière dans les applications d'ingénierie requises dans les calculs de transfert d'énergie et de thermodynamique. Cette propriété est impliquée dans des processus tels que la

distillation, l'évaporation, l'extraction et le chauffage, et est importante dans les industries pétrochimique, pharmaceutique et alimentaire.

Une application pour la capacité thermique peut être considérée comme l'examen l'effet de la température sur les équilibres de phase et de réaction. De plus, les changements probables dans la structure chimique des composés peuvent être compris en connaissant la transition de phase qui est en relation directe avec la capacité calorifique, Cette propriété indique la capacité de la substance à stocker la chaleur, ainsi elle peut être utilisé pour évaluer l'efficacité de la substance en tant que fluide thermique, donc la capacité calorifique est nécessaire pour décrire le système et non seulement la connaissance de la chaleur.

Il est estimé approximativement qu'environ 10^{18} liquides ioniques possibles pourraient être théoriquement produits par les différentes combinaisons cation-anion et comme les mesures expérimentales sont la plupart du temps difficiles, coûteuses et prennent beaucoup de temps, ces mesures ne sont pas toujours possibles. En raison de ces problèmes et principalement en raison du besoin des propriétés de l'LIs d'accélérer la modélisation, la simulation et la conception de processus impliquant ces fluides spéciaux, les méthodes d'estimation sont un moyen intéressant d'obtenir les données nécessaires. Dans de tels cas, l'élaboration de modèles et de corrélations précis pour la prédiction des propriétés des LIs dans diverses conditions pourrait être considérée comme une alternative appropriée aux mesures expérimentales.

L'estimation des propriétés physiques et physico-chimiques des fluides, et en particulier des LIs, nécessite la connaissance de certaines propriétés de base qui ne sont pas toujours disponibles. Par exemple, les équations généralisées pour prédire la capacité thermique des fluides, entre autres, nécessitent les propriétés critiques, la température d'ébullition normale ou le facteur acentrique, propriétés qui ne sont pas facilement disponibles dans de nombreux cas. Les applications d'équation d'état pour les composés et mélanges purs nécessitent également des propriétés critiques, en plus d'autres propriétés. Une partie du problème a été résolue avec la disponibilité de méthodes d'estimation pour les propriétés critiques, les méthodes de contribution de groupe et la modélisation de réseaux neuronaux.

La modélisation des propriétés des liquides ioniques repose principalement sur l'utilisation des équations d'état, mais en raison des limites inhérentes de ces équations d'état, d'autres méthodes de modélisation peuvent être envisagées. Dans notre cas on a utiliser les méthodes de l'intelligence computationnelle telles les réseaux de neurones artificiels (RNA), les machines à vecteur de support (SVM) et Système adaptatif d'inférence Neuro- Flou (ANFIS) sont des méthodes prédictives robustes et précises qui ont récemment été appliquées avec succès pour la prédiction de diverses propriétés des LIs dans des états purs et en mélange.

L'objectif de ce travail est la collecte d'une base de données des mesures expérimentales de la capacité calorifique des mélanges binaires (LI-Eau et divers solvants organiques) et le développent de modèles de prédiction et/ou de corrélation de cette propriété par l'utilisation des techniques informatiques d'intelligentes.

Ce mémoire est constitué de trois chapitres principaux :

- Un premier chapitre qui donne une présentation des liquides ioniques, décrit leurs principales propriétés physico-chimiques, leurs méthodes de synthèse, et leurs applications de manière générale.

- Un deuxième chapitre consacré aux outils et méthodes utilisées dans la modélisation de la capacité calorifique des mélanges binaires solvant ionique par les méthodes d'apprentissage automatique .Les méthodes décrites dans ce chapitre sont les réseaux de neurones artificiels, Système d'Inférence Neuro-Flou Adaptatif (ANFIS), Machines à vecteurs de support (Support Vector Machines) (SVM).
- Et un dernier chapitre présentant les résultats de la modélisation et interprétation de ces résultats.

- Finalement, notre travail se termine par une conclusion générale et les perspectives envisageables de ce travail.

Chapitre I : Généralités sur les liquides ioniques

Chapitre I : Généralités sur les liquides ioniques

I.1 Introduction

Les liquides ioniques (LIs) ont suscité un grand intérêt dans le milieu universitaire et le domaine industriel au cours de la dernière décennie. Jusqu'à présent, plusieurs Lis ont été utilisés dans des processus technologiques, de la petite échelle aux applications industrielles diverses, en raison de leur propre supériorité, leurs propriétés physico-chimiques, biologiques, et toxicologiques ce qui rend de plus en plus probable leur rejet dans l'environnement. Dans ce chapitre, nous avons tenté de définir les liquides ioniques en tenant compte de leur bref historique, de leurs caractéristiques structurelles, applications et de leurs propriétés.

I.2 Définition de liquide ionique

Les liquides ioniques (LIs) sont des sels 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). [1]

Ils sont non inflammables, possèdent une tension de vapeur très faible voire non mesurable, cette nature non volatile offre un avantage certain pour la séparation des produits par distillation et évite l'exposition aux vapeurs non contrôlées. Les Lis ont une stabilité thermique élevée et faciles à synthétiser, ils offrent une forte solvatation car c'est un milieu non coordinat dans lequel un certain nombre de solutés organiques et inorganiques peuvent être dissous.

Les LIs sont constitués d'un cation le plus souvent organique (imidazoliums, pyridinium, pyrrolidinium...) associé à un anion organique (Cl-, $AlCl_4$-, PF_6-, BF_4-, NTf_2-, DCA-...) ou inorganique (CH_3COO-, CH_3SO_3-...) (Figure I.1).

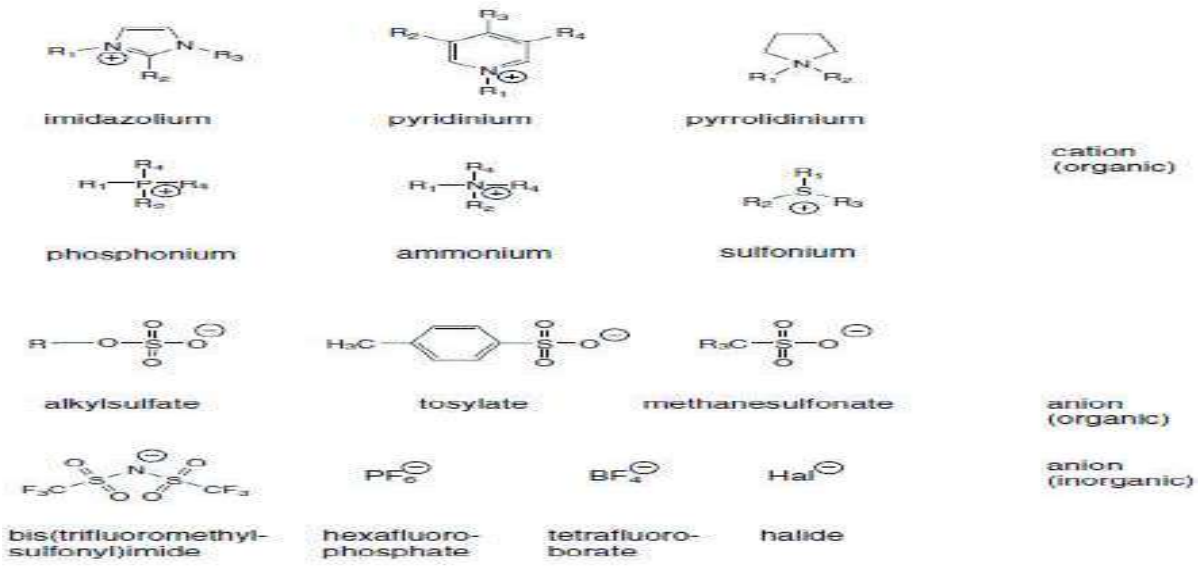


Figure I.1 : Les structures typiques combinent des cations organiques avec des anions inorganiques ou organiques.

Il est envisageable d'imaginer une grande quantité de combinaisons de cations et d'anions pour ainsi former des liquides ioniques, Chaque combinaison (>10^6combinaisons binaires différentes et>10^{18}combinaisonstertiaires [2, 3]) d'un couple [cation-anion] amène a un nouveau produit avec de nouvelles propriétés et applications.

Le fait de choisir tels ou tels ions pour ainsi former un liquide ionique va également entraîner un changement de ses propriétés physico-chimiques (masse volumique, viscosité, acido-basicité, capacité calorifique . . .) et présentant des miscibilités sélectives avec de nombreux composés organiques ou inorganiques et des solvants polaires ou non-polaires. C'est pourquoi les liquides ioniques sont très souvent définis par le terme anglo-saxon de "Designer Solvants". De plus, la charge du cation ainsi que la charge de l'anion sont réparties sur un plus grand volume de molécule par résonance. En conséquence, la solidification du liquide ionique aura lieu à des températures plus basses. (Figure I.2).

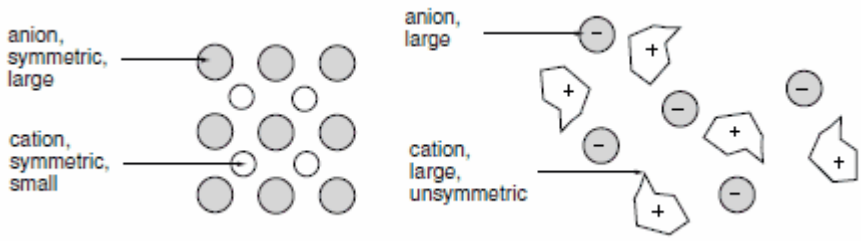


Figure I.2 : Cations des LI.

I.3 Structure des liquides ioniques

Comme tous les sels, les LIs sont constitués d'espèces cationiques et anioniques distinctes, mais contrairement aux sels communs, les Lis ont une faible tendance à cristalliser en raison de leur structure cationique volumineuse et asymétrique. Les combinaisons presque infinies de cations et d'anions appropriés conduisent à la possibilité d'adapter les propriétés de Lis, avec l'anion responsable de qualités telles que la stabilité à l'air et à l'eau et le cation responsable de la température de fusion et de la solubilité organique. Ils sont également connus sous le nom de «solvants design» car ils permettent de régler leurs propriétés spécifiques besoin particulier. [4]

Les chercheurs peuvent concevoir un LI spécifique en choisissant de petits anions chargés négativement comme [Tf 2 N] -, PF 6− ou PF 4− et de grands cations chargés positivement d'alkylimidazoliu, d'alkylpyridinium, d'alkylpyrrolidinium, d'alkylphosphonium ou d'alkylmorpholinium. Ces Lis spécifiques peuvent être utilisés pour dissoudre un produit chimique particulier ou pour extraire un certain matériau d'une solution. Le réglage fin de la structure fournit des propriétés conçues sur mesure pour répondre aux exigences spécifiques de l'application. Bien que ces cations et anions particuliers et leurs diverses combinaisons ont déjà été largement étudiés pour leurs applications potentielles dans de nombreux processus chimiques et physiques, chaque année de plus en plus de cations et d'anions formant des sels liquides à température ambiante sont rapportés. Plechkova et Seddon ont estimé qu'il pourrait

y avoir plus de 10^6 Lis possibles si tous les cations et anions actuellement connus devaient être appariés et jusqu'à 10^{18} si tous les systèmes ternaires devaient être étudiés. Leurs structures jouent un rôle clé de plusieurs façons intéressantes et utiles en raison de leurs propriétés uniques qui s'écartent de celles des solvants conventionnels. Leur nature coulombique impose un degré d'ordre sur l'échelle à courte portée, et leur combinaison amphiphile de composants polaires et non polaires conduit à différents types de corrélations sur des échelles plus longues. La structure des pics et vallées cation-cation et anion-anion dans la paire la distribution est diamétralement déphasée avec la distribution paire cation-anion. Les propriétés globales des Lis résultent des propriétés composites des cations et des anions et comprennent celles qui sont super acides, basiques, hydrophiles, miscibles à l'eau, non miscibles à l'eau et hydrophobes. Les structures les plus utilisées. [4]

Les cations et certains anions possibles sont représentés sur la (Figure I.3).

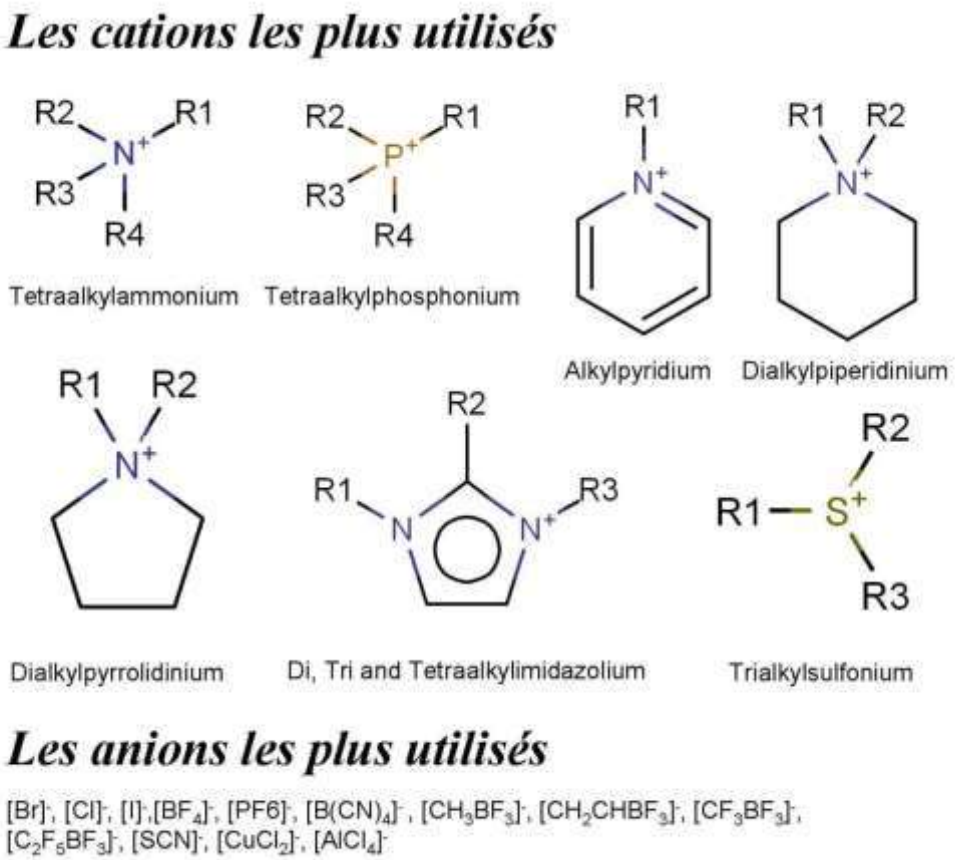


Figure I.3 Exemples des cations et des anions constituant les liquides ioniques les plus utilisés dans la littérature.

Les cations rencontrés sont généralement volumineux et dissymétriques. Les plus classiques sont des ammoniums ou phosphoniums quaternaires (Figure I .4), mais de nombreux LI sont à base de systèmes hétéroaromatiques comme les alkylpyridiniums, les triazoliums ou encore des alkylpyrrolidiniums. Les plus étudiés sont les sels d'imidazoliums diversement substitués sur les atomes d'azote et de carbone.

De plus, toute une série de cations fonctionnalisés a été récemment développée notamment des cations portant des groupements amines, alcools ou éthers, acides carboxyliques ou esters, thiols, vinyl et allyl,alcynes ou encore nitriles **(**Figure I.5) .[4]

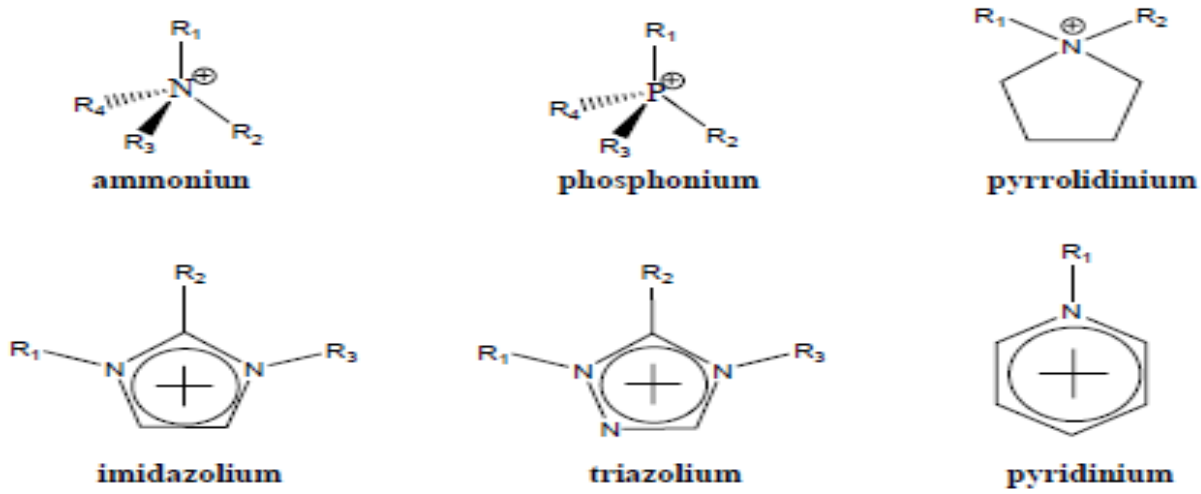
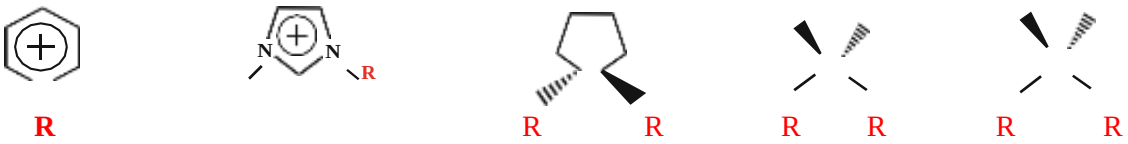


Figure I.4 : Les cations les plus classiques.



N-Alkyl- Pyridinium	1, 3-Dialkyl- pyrrolidinium phosphonium	N, N-Dialkyl- imidazolium	Tetraalkyl-	Tetraalkyl- ammonium

R:Methyl, Ethyl, Butyl, Hexyl, octyl, Decyl

Figure I.5 : Exemple de structure de cations.

Les anions mis en œuvre sont des anions inorganiques ou organiques (tableau 1). Les anions tétrafluoroborate (BF4-) et hexafluorophosphate (PF6-) très utilisés en chimie organique ou organométallique pour conférer une solubilité recherchée aux espèces ioniques sont à la base de très nombreux sels liquides. Pour ce qui est des anions organiques, les anions fluorés (CF3CO2-) sont très intéressants notamment en catalyse organométallique. Les dérivés sulfoniques : CF3SO3-, C4F9SO3-, (CF3SO2)2N- et (CF3SO2)3C- sont également très étudiés pour leur stabilité thermique et leur pouvoir faiblement coordonnant. Récemment d'autres anions à propriétés spécifiques ont été développés tels que des anions chiraux ou des anions fonctionnalisés par des nitriles, des hydroxyborates ou des bases de Lewis. Des systèmes anioniques à base d'hétéropolyanions ou de sels métalliques sont également étudiés. [5, 7].

Tableau I.1 : Exemple d'anions de LI.[5,7]

Anions inorganiques	**Anions organiques**
F^-, Cl^-, Br^-, I^-	$CH_3CO_2^-$, $CH_3SO_4^-$, $C_6H_5SO_3^-$ (=OTs)
BF_4^-, PF_6^-, SbF_6^-, AsF_6^-	$CF_3CO_2^-$, $C(CF_3SO_2)_3^-$
NO_3^-, ClO_4^-	$CF_3SO_3^-$ (=OTf)
$Al_xCl_{(3x+1)}^-$, $Al_xEt_xCl_{(2x+1)}^-$	$N(SO_2CF_3)_2^-$ (=NTf_2)
$CuCl_2^-$, $AuCl_4^-$, $ZnCl_3^-$, $SnCl_3^-$	BR_4^-, R_3BOH

I.4 Historique

Tout comme la sélection d'une seule source parmi les nombreux affluents d'un grand fleuve, choisir un seul début pour un domaine de recherche est quelque peu arbitraire. Il y a plusieurs débuts dans l'histoire des liquides ioniques dans lesquels ils ont été découverts indépendamment. Les Lis ne sont pas des matériaux très récents, ont fait l'objet de nombreuses études par plusieurs auteurs. Parmi les auteurs principaux on peut citer par exemple, Welton (1999), Holbrey (1999) et Seddon (1997). , le premier rapport sur le sel fondu à température ambiante a été publié par Welton en 1914. Il a signalé les propriétés physiques du nitrate d'éthylammonium, qui est formé par la réaction de l'éthylamine avec de l'acide nitrique concentré. Plus tard, en mélangeant et en chauffant le chlorure de 1-éthylpyridinium avec du chlorure d'aluminium (AlCl 3), en effet Hurley et Weir (1951) ont préparé un autre sel fondu. Avec la quaternisation de l'hétérocycle et la formation de mélanges avec AlCl 3, Osteryoung a révolutionné ce domaine et a signalé de nouveaux sels en 1978. Par conséquent, l'effet de la modification du cation a été étudié par Hussey et Wilkes, et les Lis à base de dialkylimidazolium ont été découverts. [4]

Les LIs basés sur AlCl 3 peut être considérée comme la première génération d'LI, mais les progrès de leur utilisation ont été limités en raison de la nature hygroscopique.

Cependant, la deuxième génération d'Lis nommée air et les LIs stables à l'eau ont été synthétisés et ont attiré l'attention auxiliaire dans l'utilisation des Lis dans différents domaines.

Wilkes et Zaworotko ont rapporté la synthèse d'Li dialkylimidazolium stables à l'eau et à l'air. Ils ont révélé que lors d'un échange d'anions avec des anions plus stables à l'hydrolyse les Lis résultants pourraient être préparés et stockés en toute sécurité en dehors d'une atmosphère inerte car ils sont insensibles à l'eau. Après cela, l'amplitude des Lis stables à l'air et à l'eau a commencé à augmenter rapidement. Puis Lis basés sur des anions plus hydrophobes tels que le trifluorométhanesulfonate (CF 3 SO 3−) ont été signalés. Cette évolution a conduit à la naissance des LIs modernes.

Rogers se concentre sur la synthèse et la caractérisation d'LI respectueux de l'environnement en tant que solvants verts et a découvert que la cellulose pouvait être dissoute dans le 1-butyle-3-méthyle imidazolechlorure ([BMIm] Cl), qui a ouvert une nouvelle voie pour le développement d'une classe de systèmes de solvants cellulosiques.

De nombreux articles traitant des applications des IL des solvants pour la synthèse et la catalyse ont été publiés par Welton. Il a concentré son étude sur l'interaction des LIs avec les espèces de soluté et a essayé de remplacer les solvants nuisibles à l'environnement par des alternatives plus bénignes. La préparation et la caractérisation d'IL à utiliser dans la catalyse biphasique ont été rapportées par Wasserscheid et Welton. Jessop et al. a indiqué que les groupes fonctionnels peuvent être incorporés dans l'Li et les faire se comporter non seulement comme un milieu réactionnel mais aussi comme un réactif ou un catalyseur dans certaines réactions ou procédés. Ce groupe d'LI a été nommé «LI spécifique à la tâche».

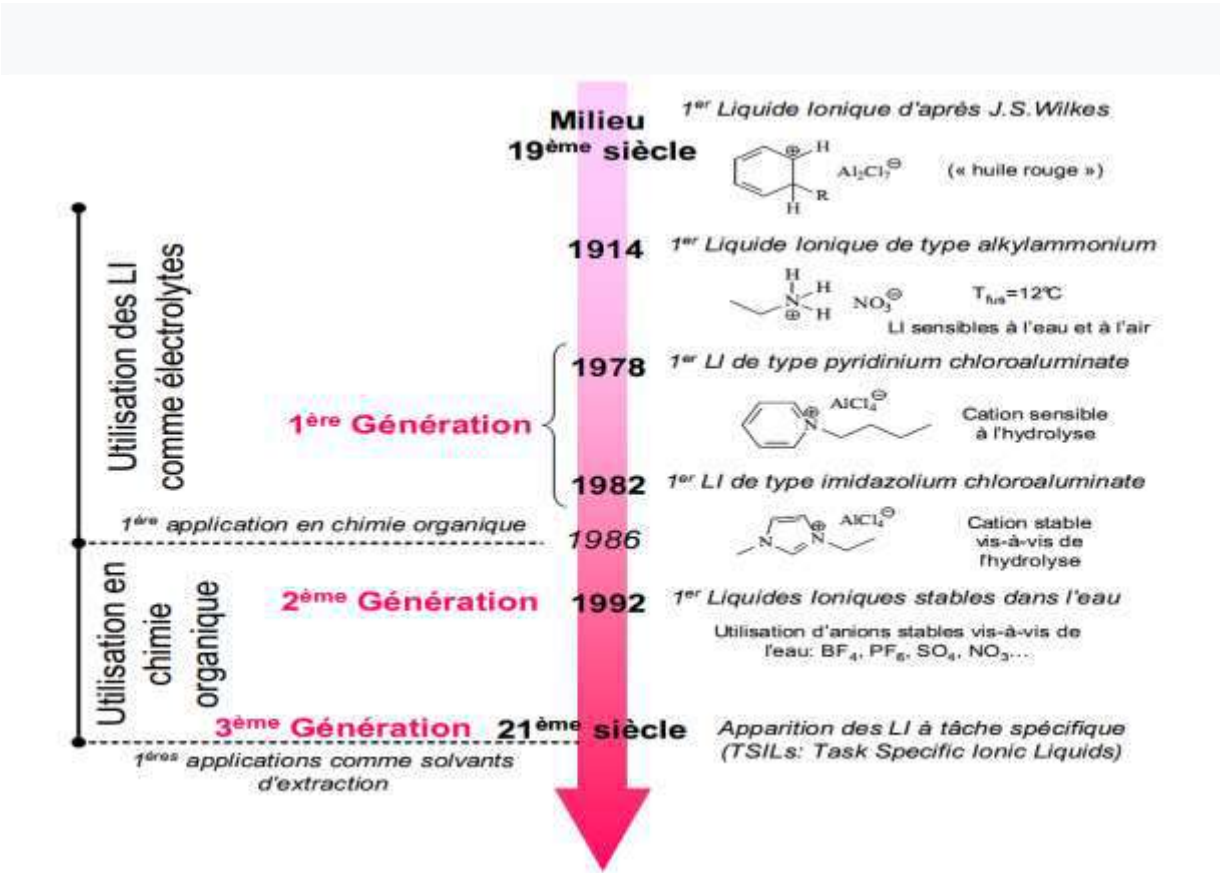


Figure I.6 : Chronologie de l'apparition et le développement des Liquides Ioniques. [8]

I.5 Synthèses et purification

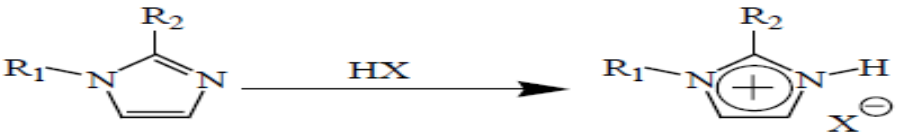
La synthèse des LI est bien établie et nombreux sont les articles qui discutent de la fabrication et purification de ces matériaux, La synthèse des LI a base de cations d'imidazoliums s'effectue en deux étapes :

- La quaternisation du noyau imidazole.
- L'échange d'anion.
- La purification des LI est l'étape la plus importante après toutes synthèses et probablement avant toute utilisation. [9]

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.

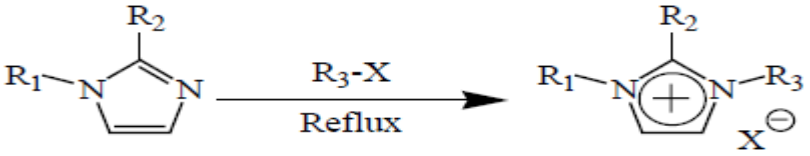
* La protonation des imidazoles par un acide conduit directement aux sels d'imidazoliums désirés. Cette technique ne permet pas la préparation de sels d'imidazoliums alkyles en position3. [10]



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

* La substitution nucléophile d'halogénures d'alcanes par les imidazoles conduit avec de bons rendements aux halogénures d'imidazoliums correspondants. [10] 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 [11,12], des ultrasons [13] ou en opérant sous pression.

.



R_1, R_2 et R_3 = alkyl
X= Cl, Br, I, OTf ou OTs

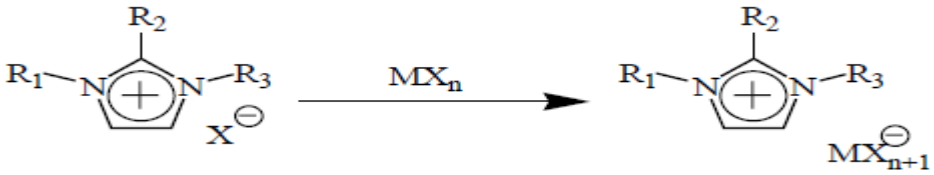
La réactivité des halogénures d'alcanes croit dans l'ordre : Cl >Br >I, les fluorures ne pouvant être préparés de cette manière. La réaction de quaternisation d'amine par des triflates ou des tosylates est également possible du fait de la présence d'un très bon groupe partant et peut être réalisée à 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 voire 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'imidazoliums 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. [10]

I.5.2 Réaction d'échange de l'anion

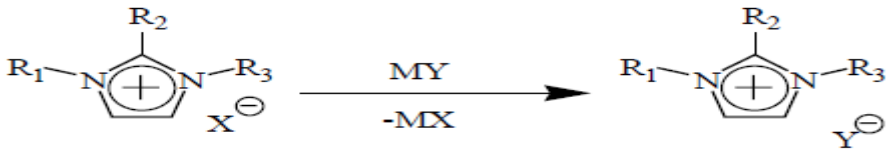
La réaction d'échange de l'anion peut se diviser en deux catégories :
Traitement direct du sel d'imidazoliums par un acide de Lewis ou réaction d'échange par métathèse d'anions.

* Le traitement d'un halogénure d'imidazoliums avec un acide de Lewis MX_n conduit à la formation d'un contre-ion métallique. [10,14]



R_1, R_2 et R_3 = alkyl
X= Cl, Br, I
M = Al, Cu, Sn, Fe, Zn
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. [10]



R_1, R_2 et R_3 = alkyl
X= Cl, Br, I
MY=$LiNTf_2$, NaOTf, $NaPF_6$, $NaBF_4$

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.

Les LI obtenus par ces voies de synthèse sont généralement des liquides incolores bien que les sels d'imidazoliums à base de PF_6 ou BF_4 puissent présenter une légère coloration jaune. Il est indispensable de caractériser la pureté de ces composés et il est parfois nécessaire de les purifier avant usage.

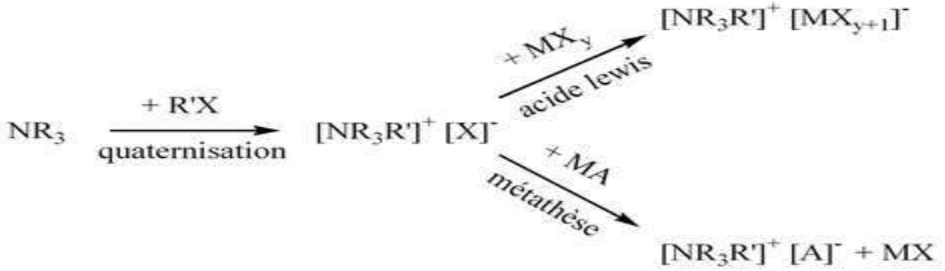


Figure I.7 : Principales voies de synthèses des liquides ioniques.

I.5.3 Purification et pureté des LI

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 et la réactivité des systèmes catalytiques. Comme les LI sont très peu volatils, la purification par distillation n'est pas envisageable excepté dans des conditions sévères. [15]

La purification par chromatographie est également délicate dans la mesure où les LI ont tendance à s'absorber sur les phases stationnaires. [16] 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. Il est possible de mesurer la quantité d'eau présente dans les LI par dosage Karl- Fischer, par spectroscopie infrarouge,[17] par spectroscopie UV ou par spectrométrie de masse.[18] 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,[19] ou par électrophorèse capillaire. La présence d'imidazole de départ peut être détectée par un test colorimétrique au chlorure de cuivre(II). [20]

I.5.4 Nomenclature et acronymes des LI

Nous prendrons comme nomenclature arbitraire celle en accord avec les pionniers des liquides ioniques de nouvelle génération. Il s'agit des liquides ioniques à base d'ion imidazoliums plus particulièrement l'ion méthylimmidazolium (Figure I.6). Ils peuvent être associés à une large gamme d'anions. Nous avons adopté la nomenclature suivante:

- Le cation imidazoliums est noté par le suffixe « Im ».
- Les alkyles Rl et R2 sont représentés respectivement par Cn et Cm ou n et m représente la longueur des chaines en position 1 et 2.
- Les anions sont notés par leur formule chimique et les plus fréquents sont: cr,MeS04-, MeS03-, CF3S03-, BF4-, PF6- et N03-.
  Cette nomenclature sera appliquée à tous les types de liquides ioniques autres que les imidazoliums évoqués dans ce rapport en remplaçant les suffixes «Im» par l'abréviation du cation du liquide en question.

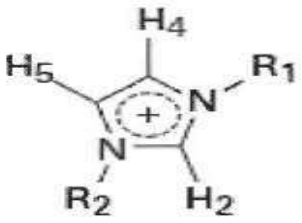
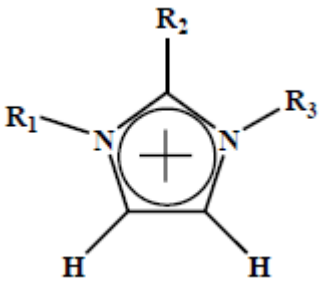


Figure I.8 : Cation imidazoliums.

La dénomination des cations imidazoliums (R1R2R3IM) utilisés par la suite est présentée dans le tableau suivant :

Tableau I.2 : Nomenclature utilisée pour la dénomination des cations imidazoliums.

Nom du cation	acronyme	R1	R2	R3
1-éthyl-3-méthylimmidazolium	EMIM	CH_3	H	C_2H_5
1-butyl-3-méthylimmidazolium	BMIM	CH_3	H	C_4H_9
1-hexyl-3-méthylimmidazolium	HMIM	CH_3	H	C_6H_{13}
1-octyl-3-méthylimmidazolium	OMIM	CH_3	H	C_8H_{17}
1-décyl-3-méthylimmidazolium	DMIM	CH_3	H	$C_{10}H_{21}$
1,3-dibutylimidazolium	BBIM	C_4H_9	H	C_4H_9
1-butyl-2,3-diméthylimidazolium	BMMIM	CH_3	CH_3	C_4H_9



Les anions (X) bis (trifluorométhanesulfonyl) imides et trifluoromethylsulfonate seront désignés par NTf2 et OTf respectivement.

I.6 Propriétés des liquides ioniques

Les propriétés des liquides ioniques purs dépendent de la taille et de la nature des ions qui les composent.

Les propriétés physiques et chimiques, notamment la température de fusion ou les propriétés de solubilité d'un liquide ionique dépendent aussi du cation et de l'anion. En faisant varier le cation ou l'anion, il est possible d'obtenir un solvant avec les propriétés désirées.

- Les liquides ioniques possèdent de très bonnes propriétés de dissolution pour la plupart des composés organiques et inorganiques.
- Ils sont stables à haute température
- Ils ont une pression de vapeur quasiment nulle
- Ils sont non-inflammables (à l'exception de toute une classe de liquides ioniques dit "énergétiques", composés d'anions nitrate ou picrate, par exemple).
- Des études physiques (infrarouge, Raman, diffraction de neutrons, résonance magnétique nucléaire, diffraction de RX), ainsi que des calculs théoriques (dynamique moléculaire), ont montré que les liquides ioniques possèdent une auto-organisation prononcée. Bien qu'il s'agisse de liquides, ils possèdent un caractère "vitreux", et possèdent des hétérogénéités à l'échelle microscopique (à l'échelle de ~0,1 nm). On y rencontre des régions très polaires (comparable à de l'eau) ainsi que des régions apolaires (comparables à des solvants organiques). D'autre part, cette organisation

explique la haute conductivité ionique de ces solvants et justifie leur emploi en tant qu'électrolyte.

I.6.1 La capacité calorifique

La capacité thermique est une propriété thermodynamique fondamentale des matériaux nécessaires pour estimer les besoins en chauffage et en refroidissement ainsi que la capacité de stockage de chaleur d'un matériau. Par conséquent, c'est un paramètre important pour vérifier l'applicabilité d'un liquide dans les équipements d'échangeurs. Les fluides caloporteurs ont une large gamme d'applications industrielles et de consommation allant de la réfrigération à basse température à la collecte d'énergie solaire et au stockage à haute température. Les capacités calorifiques sont également impliquées dans l'estimation de la dépendance en température de certaines propriétés thermodynamiques de composés chimiques, tels que l'entropie, l'enthalpie et l'énergie de Gibbs. [21]

À l'heure actuelle, la collection la plus exhaustive des capacités calorifiques de l'LI est la base de données LI Thermo, contenant les données de la littérature disponibles. Cependant, pour la plupart des IL, ces valeurs font toujours défaut. De plus, les données sur la capacité thermique montrent un degré élevé d'incertitude, selon la méthode analytique utilisée, la précision de l'appareil expérimental et la présence d'impuretés. Paulechka a collecté et examiné de manière critique des données expérimentales sur la capacité thermique des liquides ioniques à température ambiante à l'état liquide, soulignant que la pureté du liquide ionique peut considérablement affecter ses propriétés. Cela a été spécialement démontré pour les LIs contenant de l'eau ou des impuretés aux halogénures. [22]

I.6.2 Point de fusion

La température de fusion est influencée par la répartition des charges sur les ions, la formation éventuelle de liaisons hydrogène, la symétrie des ions et les interactions de Van Der Waals. Il est néanmoins difficile d'établir des corrélations précises entre la structure du liquide ionique et le point de fusion dans la mesure où de nombreux points de fusion de liquides ioniques issus de la littérature sont déterminés avec une incertitude importante. Ceci est en partie dû à l'existence d'un phénomène de surfusion, mis en évidence par Ngo et collaborateurs sur de nombreux liquides ioniques contenant le cation imidazoliums. Quelques tendances sont néanmoins observées : plus l'asymétrie du cation est importante, plus la valeur du point de fusion diminue. A titre d'exemple, l'allongement de la chaîne carbonée des substituants alkyles du cation imidazoliums conduit à la diminution du point de fusion.
L'effet de la nature de l'anion sur la température de fusion est plus difficile à expliquer. On note toutefois qu'avec les liquides ioniques de type alkylimidazolium associé aux anions triflates (TFO-) ou bis (trifluorométhylsulfonyl) imide (NTF2-), les faibles valeurs des points de fusion sont attribuées à une importante délocalisation des charges sur l'anion et à une faible interaction par liaisons hydrogène. [23]

I.6.3. Stabilité chimique

Les liquides ioniques de deuxième génération aussi appelés liquides ioniques « stables à l'air et à l'eau », sont beaucoup plus faciles à utiliser et à stocker. Néanmoins, certains de ces liquides ioniques de deuxième génération, notamment ceux associés à des anions de types PF6- et BF4-, s'hydrolysent partiellement pour former de l'acide fluorhydrique (HF), composé très corrosif et toxique. Aggarwal et coll. ont aussi souligné que les liquides ioniques de type imidazoliums qui portent un proton en position β (entre les deux azotes) se déprotonent en milieu basique pour donner un carbène instable. [23]

I.6.4. Densité

La majorité des liquides ioniques ont une densité supérieure à celle de l'eau, généralement comprise entre 1 et 1.6 g.cm-3. Dans le cas des liquides ioniques de type alkylimidazolium, la densité diminue lorsque la longueur de la chaîne alkyle augmente. L'addition d'un troisième substituant sur le cation imidazoliums provoque également une diminution de la densité. Pour un cation donné, la densité augmente avec l'augmentation de la masse molaire de l'anion. [23]

I.6.5 Viscosité

Les liquides ioniques sont généralement plus visqueux que les solvants organiques conventionnels. Les valeurs de viscosité des liquides ioniques de type 1,3-dialkylimidazolium à température ambiante vont de 40 à 1000 mPa.s. A titre de comparaison, à 25 °C, l'eau, l'éthylène glycol et le glycérol ont des viscosités respectives de 0.89, 16,1 et 934 mPa.s (1 mPa.s = 1 Cp). La viscosité des liquides ioniques est principalement due à leur capacité à former des liaisons hydrogène et à la force des interactions de Van Der Waals. Ainsi, l'augmentation de la longueur de la chaîne carbonée d'un substituant alkyl induit une augmentation de la viscosité = due à l'augmentation des interactions intermoléculaires attractives de Van Der Waals. Pour un cation donné, la viscosité est d'autant plus faible que la charge de l'anion est délocalisée; elle diminue dans le sens Cl- > PF6- > BF4- > NTF2- .

D'autre part, l'augmentation des interactions de Van Der Waals entraîne la diminution des interactions Coulombiennes provoquant ainsi la diminution de la fluidité (l'inverse de la viscosité). [23] Des propriétés physiques pour quelques liquides ioniques, à température ambiante, sont récapitulées dans le tableau I.3.

Tableau I.3 : Propriétés physiques de quelques liquides ioniques, à température ambiante. [23]

Liquide ionique	**Point de fusion (°C)**	**Densité (g.ml-1)**	**Viscosité (cP)**	**Température de décomposition (°C)**
1-Butyl-3-methylimidazolium				
Hexafluorophosphate	10	1,373	450	349
Tetrafluoroborate	-81	1,208	219	403
Trifluoroacetate		1,209	73(20°C)	
Trifluoromethanesulfonate	16	1,290	90(20°C)	
Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide		1,429	52	
Octylsulfate		1,064	34	
1-Ethyl-3-methylimidazolium				
Trifluoroacetate	-14	1,285	35(20°C)	
Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	-39	1,470	37	
Trifluoromethanesulfonate	-9	1,390	45(20°C)	
Trifluoroacetate	-14	1,285	35(20°C)	
Tetrafluoroborate	6	1,248(20°C)	67(20°C)	
Ethylsulfate		1,238	98	
1-Hexyl-3-methylimidazolium				
Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide		1,377	71	
Hexafluorophosphate	-61	1,304	585	376
Tetrafluoroborate	-82	1,208	314	
1-Octyl-3-methylimidazolium				
Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	-86	1,310	87	>300
Tetrafluoroborate	-79	1,110	439	
Hexafluorophosphate	-70	1,238	682	

I.6.6 Solubilité

Les LIs possèdent un grand pouvoir solvatant, 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. [23]

I.6.6.1 Solubilité dans l'eau

Les LIs à base d'imidazoliums 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. Des travaux, pour prévoir la solubilité mutuelle des liquides ioniques et l'eau, ont été suggérés par Seddon et col. 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 (trifluorométhylsulfonyl) 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. Des données représentatives pour la solubilité mutuelle des liquides ioniques avec l'eau et à température ambiante sont récapitulées dans le tableau I.4.

Tableau I.4 : Solubilité du binaire liquide ionique/eau à 25 °C. [23]

Liquide ionique	**Solubilité de LI dans l'eau**		**Solubilité de l'eau dans LI**	
	Fraction molaire	**Pourcentage massique(%)**	**Fraction molaire**	**Pourcentage massique(%)**
1-Ethyl-3-methylimidazolium				
Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	$8,38x10^{-4}$	1,81	0,298	1,94
Tetracyanoborate		4,2		11,7
1-Butyl-3-methylimidazolium				
Hexafluorophosphate	$1,21x10^{-3}$	2,0	0,272	2,3
Tricyanomethane	$6,22x10^{-3}$		0,857	
Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	$3,07x10^{-4}$	0,72	0,257	1,48
Tris(trifluoromethylsulfonyl)methide		0,11		0,53
1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium				
Hexafluorophosphate	$8,17x10^{-4}$	1,60		
Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide		0,61		
1-Hexyl-3-methylimidazolium				
Hexafluorophosphate	$4,34x10^{-4}$		0,229	
Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	$9,58x10^{-5}$	0,24	0,208	1,05
1-Octyl-3-methylimidazolium				
Hexafluorophosphate	$1,27x10^{-4}$	0,7	0,205	1,3
Tetrafluoroborate	$1,17x10^{-3}$	1,8	0,63	10,8
Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	$3,36x10^{-5}$	0,09	0,187	0,87
1-Methyl-3-propylpyridinium				
Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	$3,75x10^{-4}$		0,236	

I.6.6.2 Solubilité dans les solvants organiques

De manière générale, plus un solvant organique est polaire, plus il dissout le liquide ionique.

Les liquides ioniques sont donc miscibles dans les alcools à courte chaîne, l'acétone, le dichlorométhane, l'acétate d'éthyle et l'acétonitrile. La nature de l'anion peut accentuer ou on la miscibilité du liquide ionique dans les solvants apolaires tels que les alcanes, le dioxane, le toluène ou l'éther.

I.6.7 Volatilité

Physiques et chimiques favorables des LIs, une propriété importante des LIs qui stimule l'intérêt de les utiliser dans le contexte de la chimie dite verte est leur pression de vapeur essentiellement nulle, même à des températures élevées. Les LIs sont en effet non volatils en ce sens qu'à des températures proches de la température ambiante, leur pression de vapeur est négligeable. Pour les LIs typiques, les températures d'ébullition normales (T b), qui

sont en corrélation avec leur pression de vapeur dans une atmosphère, ne peuvent pas être déterminées expérimentalement car les LIs se décomposent à une température plus basse. Il a néanmoins été rapporté que les LIs peuvent être distillés à 200–300 ° C mais sous une pression significativement réduite et à un taux de distillation très faible (<0,01 g h -1). La pression de vapeur des LIs reste cependant négligeable dans des conditions proches de la température ambiante; ainsi, à toutes fins pratiques, ils peuvent être considérés comme des solvants non volatils. [24] Dans l'ensemble, la volatilité négligeable de ces LI indique que la pollution de l'air par rejet gazeux n'est pas un problème. Les LIs sont considérés comme non volatils et, par conséquent, non inflammables à des températures ambiantes et supérieures. Cependant, la libération potentielle de vapeurs d'LI (ou de produits de décomposition) doit être prise en compte lorsque les LIs sont utilisés à des températures élevées. [24]

I.6.8 Non inflammabilité

Les liquides ioniques sont en générales non inflammables, en exception les Lis inflammable appelée énergétique de composée d'ions de nitrate et de picrate.

I.6.9 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, bien que des études aient été menées afin d'établir leurs propriétés toxicologiques. Thuy Pham et collaborateurs ont répertorié une grande partie des études toxicologiques menées sur les liquides ioniques. Il en ressort plusieurs conclusions tels que :

- La toxicité des liquides ioniques augmente avec leur caractère non biodégradable. Pour les liquides ioniques de type alkylimidazolium il a été démontré que la toxicité de ces composés croît avec l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle.
- D'une manière générale, l'introduction d'une chaîne polaire réduit leur toxicité tout en augmentant leur biodégradabilité.
- Pour les composés aromatiques, la biodégradabilité diminue avec le nombre d'atomes d'azote présent dans le cycle. Dans ces conditions, les cations pyridiniums sont davantage biodégradables que les cations imidazoliums.
- L'anion a un effet moindre sur la toxicité du liquide ionique avec toutefois une exception dans le cas des anions NTF_2^- qui possèdent un impact toxicologique significatif sur l'environnement. [23]

I.7 Utilisation des liquides ioniques

Les liquides ioniques sont des matériaux très populaires possèdent des propriétés intéressantes et des applications dans divers domaines des sciences physiques.

Par exemple, ils sont utilisés comme «solvants» pour les synthèses organiques et organométalliques et la catalyse, comme électrolytes en électrochimie, dans les piles à combustible et solaires, comme lubrifiants, comme phase stationnaire pour la

chromatographie, comme matrices pour la spectrométrie de masse, supports pour l'immobilisation de les enzymes, dans les technologies de séparation, comme les cristaux liquides, les gabarits pour la synthèse des mésoporeux, les nanomatériaux et les films ordonnés, les matériaux pour l'embaumement et la conservation des tissus

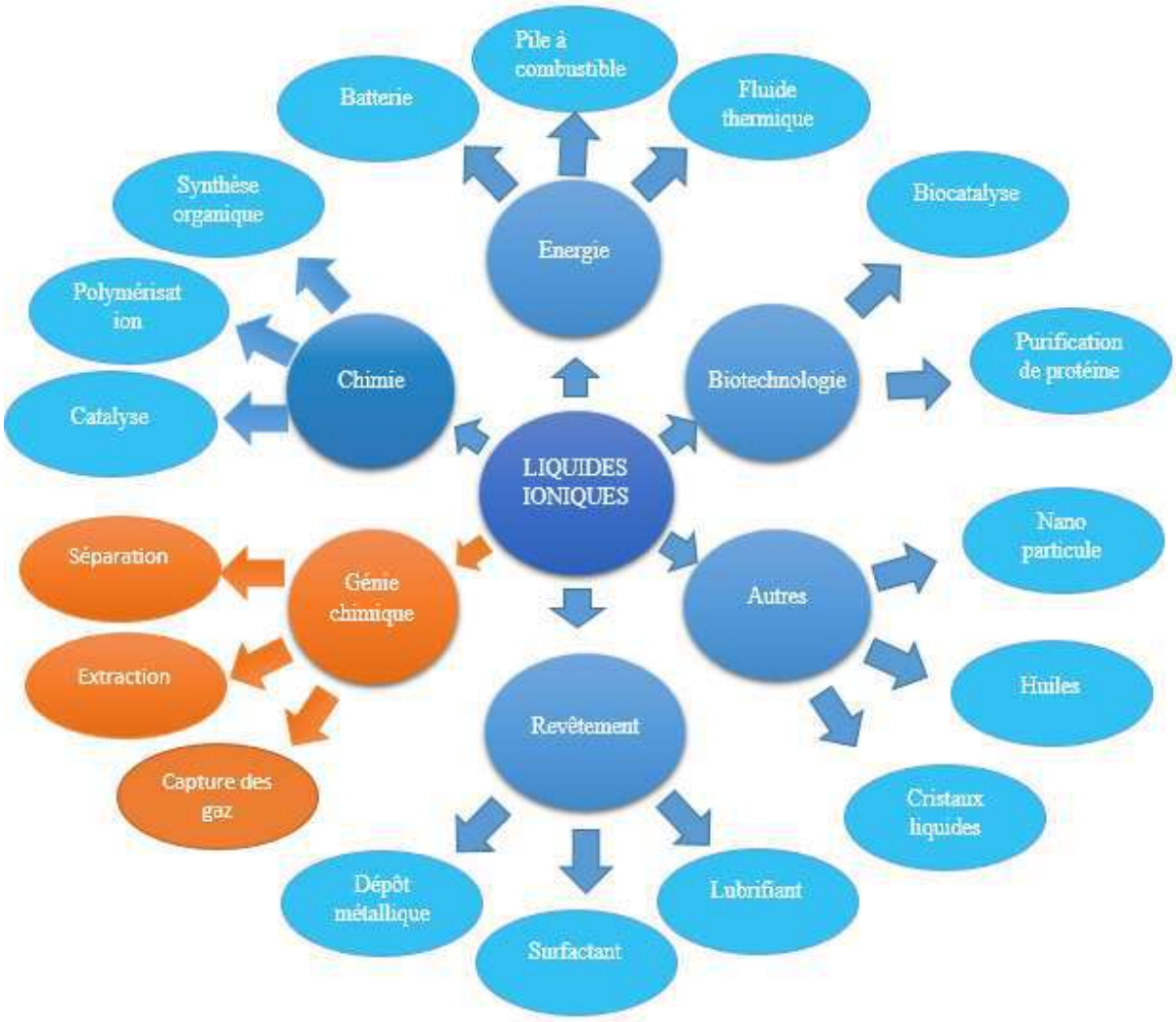


Figure I.9 : Applications des liquides ioniques.

I.7.1 Application dans l'industrie chimique

I.7.1.1 Applications en électrochimie

Les propriétés des liquides ioniques telles que leur très large domaine d'électro-activité, leur forte conductivité, et leur grande stabilité thermique ont fait de ces nouveaux milieux des candidats de choix dans la recherche de nouveaux systèmes d'énergie (cellule photovoltaïque, batterie…) [26,27]**.**Pour exemple, Caja et coll.[28]**,** ont montré, dans la recherche de batteries aux ions Li+ qui constitue un axe très important des batteries rechargeables, que les liquides ioniques, utilisés comme électrolyte, permettaient d'avoir une conductivité cinq fois supérieure aux électrolytes à base de solvant organique et de sel. [29] De plus, leurs domaines d'électro activité peuvent atteindre 4,5 V comparé à 1,2 V pour les

électrolytes aqueux et ils offrent une très bonne stabilité thermique et une meilleure solubilité que les composés usuels à base d'ammonium quaternaire.
Parmi les applications des LIs dans le domaine électrochimique, on trouve :

- Les batteries Li-ion: les LIs sont utilisées comme électrolytes dans les batteries Li-ion à cause de leur nature non inflammable pour remplacer les électrolytes organiques très volatiles et inflammables
- Piles à combustible : Certains LIs présentent une conductivité supérieure à 10^{-2}S/cm à température ambiante, valeur proche du niveau requis pour les applications de piles à combustible. La plupart des investigations sont axés sur le développement de LIs à base d'acide de Bronsted, synthétisés par un simple mélange d'amines ternaires et d'acides résultant en LIs avec proton libre. Ces LIs nommés, LIs protiques ont été étudiés largement pour le transfert de protons dans les électrolytes des piles à combustible. [30]

I.7.1.2 synthèse organique et 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. [31,32] D'un point de vue chimique, le principal potentiel des liquides ioniques est d'augmenter le rendement et la cinétique de la réaction et d'améliorer la chimio- et la régio-sélectivité par rapport aux solvants organiques. 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.

I.7.2 Applications dans le domaine des procèdes de séparation et de l'analyse

Les procédés de séparation sont au cœur de l'industrie chimique dans des domaines variés tels que la pétrochimie, l'hydrométallurgie, les industries pharmaceutique, agroalimentaire ou encore nucléaire. Grâce à leurs propriétés, les liquides ioniques sont envisagés pour deux techniques de séparation : la distillation extractive et l'extraction liquide liquide. [33] L'étude des liquides ioniques dans le domaine des technique chromatographiques et électrocinétiques est encore peu investiguée, toutefois un grand intérêt lui est porté ces dernières années.

I.7.2.1 Distillation extractive

La distillation extractive est un procédé de distillation qui permet de séparer, dans certains cas, les constituants d'un mélange ayant des points d'ébullition voisins ou formant un azéotrope. Un tiers corps, appelé entraîneur, est ajouté au mélange pour modifier la volatilité relative d'un des constituants. Cet entraîneur doit être sélectif vis-à-vis du système à séparer, peu volatil et il ne doit pas former d'azéotrope avec les constituants du mélange à traiter. Lorsqu'on ne connaît pas la totalité du diagramme de phases liquide vapeur du mélange avec l'entraîneur, la sélectivité de ce dernier est calculée à partir des coefficients d'activité à dilution infinie des constituants du mélange.

De nombreuses études sur la détermination des coefficients d'activité à dilution infinie de composés organiques dans les liquides ioniques ont montré que ces solvants présentent des sélectivités élevées pour de nombreux problèmes de séparation. L'utilisation de liquides ioniques pour la distillation extractive a déjà été étudiée dans la littérature. En effet, les liquides ioniques présentent de nombreux avantages pour la distillation extractive : ils ne sont pas volatils, ils sont capables de dissoudre une large gamme de composés organiques, ils sont peu visqueux aux températures d'opération et ils sont peu corrosifs par rapport aux autres solvants. L'utilisation des liquides ioniques dans ce type de procédés doit donc être envisagée, cependant l'étude de leurs propriétés physico-chimiques et thermodynamiques reste nécessaire pour le dimensionnement du procédé. [33]

I.7.2.2 Extraction liquide-liquide

Les liquides ioniques sont également considérés pour l'extraction liquide-liquide de solutés d'intérêt dans diverses applications. Celles-ci se divisent essentiellement en deux catégories :

• Extraction des alcools pour la synthèse des biocarburants

Les biocarburants sont envisagés comme une alternative aux carburants d'origine fossile. Les alcools : méthanol, éthanol, 1-propanol et 1-butanol peuvent être produits à partir de la biomasse par fermentation et sont donc considérés comme de bons candidats pour ce type de carburant. Lors de sa production, l'alcool synthétisé se trouve en mélange avec de l'eau et d'autres composés organiques. Des procédés de séparation sont donc nécessaires afin d'extraire l'alcool. La distillation est la technique généralement utilisée, mais elle est très coûteuse énergétiquement et recquiert une installation lourde pour arriver à la pureté désirée. L'extraction liquide-liquide à l'aide de liquides ioniques est donc proposée comme procédé alternatif. Pour cela, des liquides ioniques hydrophobes constitués généralement de l'anion [Tf2N] ou [PF6] sont utilisés. L'étude du système {1-butanol + eau + [HMIM][eFAP]} montre que ce liquide ionique présente une très bonne sélectivité (de l'ordre de 300) ainsi qu'un important coefficient de partage pour le 1-butanol. On peut donc envisager ce solvant pour ce type d'applications. [34]

• Extraction de composés aromatiques des vapeurs issues de procédés de raffinage

La séparation des composés aromatiques (benzène, toluène, éthylbenzène ou xylène) des hydrocarbures aliphatiques (butane au décane) est difficile car ces composés ont des températures d'ébullitions voisines et certains mélanges forment des azéotropes. L'un des procédés utilisés pour la séparation de ces mélanges est l'extraction liquide liquide avec des solvants organiques polaires comme le sulfolane. Cependant, la purification et la régénération du sulfolane nécessitent une importante quantité d'énergie. L'utilisation des liquides ioniques comme solvant de remplacement a donc été largement étudiée dans la littérature. La solubilité des n-alcanes est très faible dans les liquides ioniques, ce qui implique une sélectivité élevée.

Ont démontré que le liquide ionique [EMIM][Tf2N] est plus performant que le sulfolane pour la récupération des composés aromatiques .[34]

1.7.2.3 Micro-extraction en phase liquide (LPME)

La non-volatilité et les propriétés de miscibilité des liquides ioniques ont d'intéresser à ces nouveaux milieux pour réaliser des micro-extractions sur goutte pendante. On a une étude de trois liquides ioniques [CnMIM, PF6] (avec n = 4, 6,8) comparé avec l'octal en LPME des hydrocarbures poly aromatiques (HAP). Les résultats montrent amélioration de l'extraction avec les liquides ioniques comparés à l'octal, et une augmentation de l'efficacité de l'extraction avec les liquides ioniques à chaînes alkyles plus grandes.

1.7.2.4 Chromatographie en phase gazeuse (GC)

Les propriétés des liquides ioniques telles que leur non-volatilité, leur bonne solubilité leur polarité, leur grande viscosité et le fait qu'ils soient ininflammables, ont fait de composés, des candidats uniques dans la recherche de nouvelles phases stationnaires chromatographie en phase gazeuse. La première application des liquides ioniques comme phase stationnaire en GC a été réalisée par Barber et coll.

Mais c'est au cours des années 80 que cet axe de recherche a connu un réel essor par les travaux de l'équipe de Poole. Cependant, les études réalisées avec des liquides ioniques à base de cation alkyl ammonium et alkylphosphonium ont montré des limites telles que leur instabilité thermique et leur fenêtre de température relativement faible à l'état liquide. Plus récemment, l'émergence des liquides ioniques à base de cation imidazoliums et pyridinium, a permis, avec succès, de réaliser de nouvelles phases stationnaires stables avec des sélectivités particulières. Armstrong et coll. ont étudié le comportement chromatographique de plusieurs composés en utilisant le [BMIM, PF6] et le [BMIM, Cl] comme phase stationnaire.

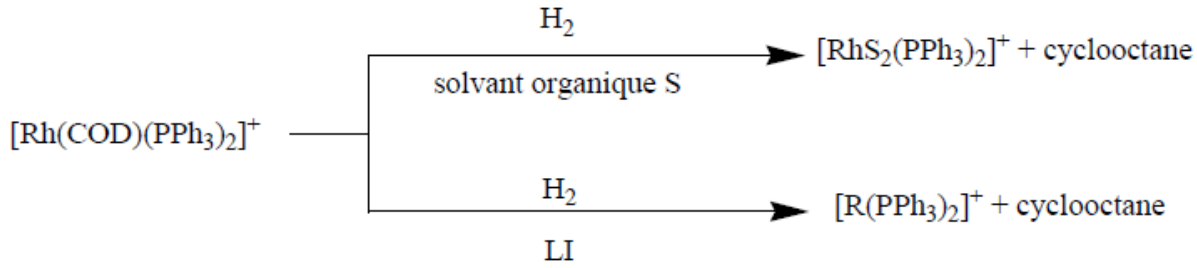
I.7.2.5 Chromatographie en phase liquide (LC)

Les précurseurs dans l'évaluation des liquides ioniques en chromatographie en phase liquide ont été l'équipe de Poole. Ils ont étudié les propriétés des nitrates et des thiocyanates de différents tétraalkylammonium. Les résultats ont montré que ces liquides ioniques ont des propriétés marquées d'accepteur de protons et une très faible capacité de donneur de protons.

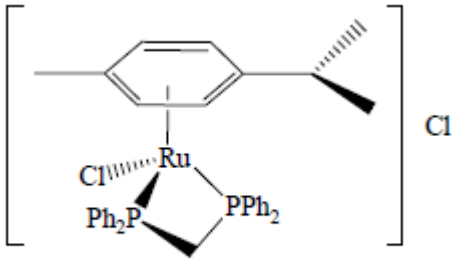
I.7.3 L'utilisation des LI comme solvants de réaction catalytique

L'utilisation des LI comme solvants de réaction catalytique est en plein essor ces dernières décennies. L'intérêt pour ces nouveaux milieux s'explique par la nécessité de trouver des procédés plus respectueux de l'environnement, les LI étant non-inflammables et très peu volatils. Cependant les effets de solvatation particuliers des LI induisent des différences de réactivités et de sélectivités des systèmes catalytiques mais restent mal compris et peu pris en compte. Chauvin a envisagé que le caractère non-coordonnant des LI entraînait la formation d'intermédiaire « nu » lors de la réaction d'hydrogénation par des catalyseurs à

base de rhodium expliquant la plus grande activité du système catalytique dans les LI comparativement aux solvants organiques. [35, 36]



Par contre, le caractère non-dissociant des LIs explique la chute de réactivité des catalyseurs à base de ruthénium **2**. En effet, l'absence de traces d'eau empêche la dissociation des ligands chlorure du catalyseur et inhibe la réaction.



2

Les LIs sont donc des milieux complexes dans lequel interviennent des interactions intra et intermoléculaires mal identifiées.

Dans la partie suivante, les avantages et les limites de l'emploi des LIs comme solvant sont exposés. Les problèmes et questions que soulève leur utilisation sont également abordés.

I.7.3.1 Leur intérêt en catalyse

Les LIs offrent l'opportunité de :

- ✓ Travailler en phase liquide dans un large domaine de température.
- ✓ Faciliter les échanges de chaleurs.
- ✓ Utiliser des procédés électrochimiques.
- ✓ Utiliser les micro-ondes pour accélérer les réactions. [37]
- ✓ Travailler à pression réduite.

De plus, la variation des anions et des cations du LI permettent d'ajuster les propriétés Physico-chimiques du système selon les besoins en particulier modifié :

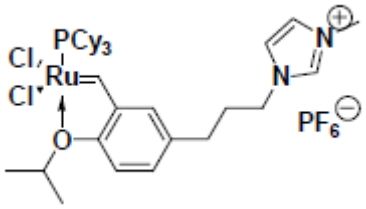
- ✓ la miscibilité relative des substrats/produits vis-à vis des LIs.
- ✓ la réactivité du LI vis-à vis du catalyseur.
- ✓ le caractère acide et/ou protique des LIs.

Mais les principaux avantages de l'utilisation des LIs en tant que solvants de réaction catalytique sont : la possibilité d'immobilisation du catalyseur dans la phase LI et une séparation aisée des produits de réaction du système catalytique.

- **Immobilisation du catalyseur dans les LI**

L'immobilisation du catalyseur dans la phase LI, un des intérêts majeurs de leur utilisation, est réalisée selon quatre approches. :

1. utilisation du caractère ionique de certains catalyseurs en choisissant soit un précurseur ionique tels que $[Rh(COD)(PPh_3)_2]^+$ (COD=1,3-cyclooctadiène)[101] soit un ligand ionique comme $[Ni(TPPMSNa)_3]$ (TPPMS=triphénylphosphine monosuflonée). [38]
2. Greffage du catalyseur sur le cation [39] ou sur l'anion.



3. Greffer les LI sur un support solide inorganique par l'intermédiaire de l'anion (Voie A) ou du cation (Voie B) (Figure I.9). [40]

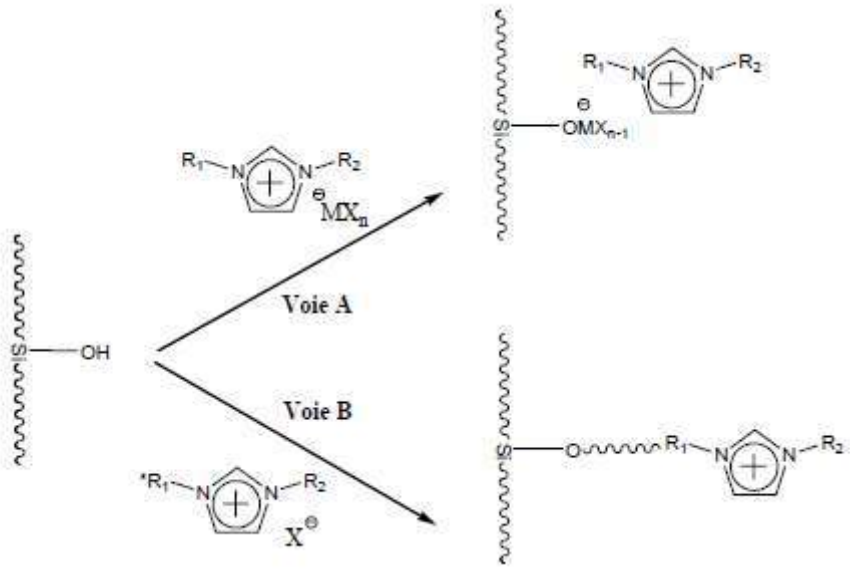


Figure I.10 : Préparation de LI supportés sur silice.

4. Supporter le catalyseur dans une couche de LI déposée sur un support solide inorganique. [41,43]

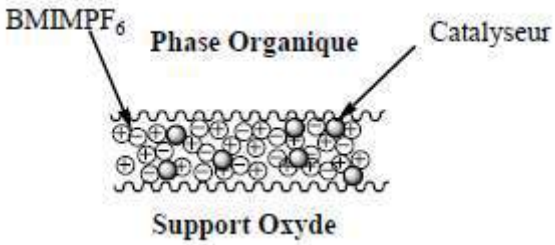


Figure I.11 : Immobilisation de catalyseur dans une couche de LI.

- **Séparation des produits en fin de réaction**

L'utilisation des LI en tant que solvants de réaction catalytique permet également une récupération aisée des produits de réaction. En effet, les produits organiques présentent généralement des solubilités limitées dans les LI ce qui peut permettre une extraction efficace en fin de réaction. Deux cas sont envisageables :

* Si la solubilité du produit dans les LI est nulle ou faible, le produit sera séparé au cours de la réaction par formation d'un système biphasique. La décantation est alors une solution possible pour la récupération du ou des produits de réaction et le recyclage du système catalyseur/LI. Cette technique est particulièrement adaptée aux produits apolaires notamment les hydrocarbures. Il faut également souligner que les réactions secondaires sont limitées dans ce cas.

* Si le ou les produits de réaction présentent une miscibilité partielle ou totale avec les LI, la distillation, bien que coûteuse en énergie, est une méthode efficace de récupération des produits en fin de réaction. Malheureusement cette technique n'est adaptée qu'aux composés volatiles et implique la stabilité thermique du système catalytique. L'extraction par un solvant organique peu miscible avec les LI voire l'utilisation de systèmes triphasique LI/Eau/Solvant organique est envisageable dans ce cas.

- **LI et $ScCO_2$**

L'utilisation de systèmes multiphasiques donne généralement lieu à des problèmes de contamination des produits par le LI voire de perte du catalyseur du fait de la solubilisation partielle des LI dans la phase organique. L'utilisation du dioxyde de carbone à l'état supercritique permet d'éviter ces phénomènes même si elle implique l'utilisation de systèmes à hautes pressions. Il a effectivement été démontré que la combinaison des LI et du scCO2 présentaient de nombreux avantages notamment du fait de la très grande solubilité du dioxyde de carbone dans les LI et de l'insolubilité des LI dans le scCO2. De plus, ce type de système permet de diminuer considérablement la viscosité des LI et ainsi limiter les problèmes liés au transfert de masse. [44,45]

Pour conclure, l'utilisation de LI comme solvants de réaction catalytique présente de nombreux intérêts que ce soit pour le recyclage du catalyseur ou la séparation des produits de réaction. Cependant les LI ne peuvent pas toujours être considérés comme des solvants classiques et certains problèmes inhérents à leur nature chimique peuvent limiter leur utilisation dans les réactions industrielles.

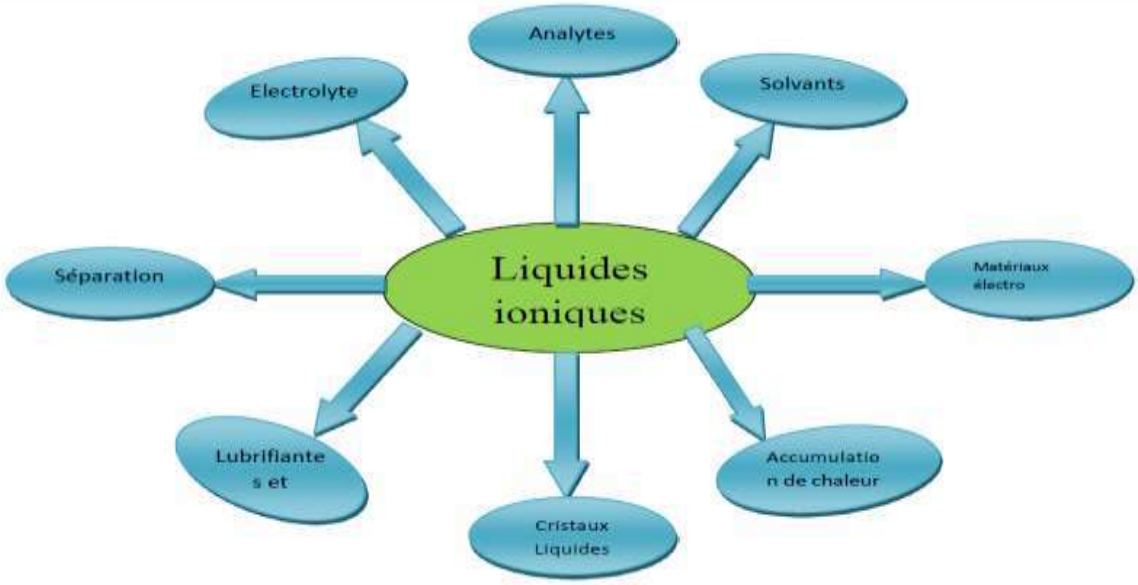


Figure I.12 : Schéma représentatif de diverses applications des liquides ionique.

I.8 Avantages des liquides ioniques

-On peut optimiser les caractéristiques des liquides ioniques pour une application donnée avec la modification de la nature du couple anion/cation de ces mêmes liquides ioniques.

-La sélectivité, la vitesse des réactions et le rendement sont souvent meilleurs dans les liquides ioniques.

-On met à profit le non volatilité des liquides ioniques dans de nombreux processus chimiques, car elle garantit notamment une non-exposition des opérateurs aux vapeurs de solvant.

-Les liquides ioniques sont des bons solvants pour les sels et sont immiscible dans d'autres solvants. Ils possèdent une pression de vapeur nulle aux conditions ambiantes et sont donc non-volatiles et permettent d'éviter les problèmes de sécurité et de pollution lié à l'évaporation du solvant.

-Le produit organique de la réaction peut être extrait des liquides ioniques dans lesquels sont présent les catalyseurs. Ces derniers peuvent être ainsi séparés des produits et réutilisés. Le procédé de réutilisation du catalyseur et du solvant reste bénéfique pour l'environnement bien que l'extraction nécessite l'utilisation d'un solvant organique. Les liquides ioniques peuvent être fonctionnalisés par l'ajout d'un groupement qui peut augmenter le caractère recyclable d'un liquide ionique**.**

I.9 Défauts

-Les liquides ioniques sont hautement toxiques pour le corps humain. [46]

-N'étant pas volatiles [47] l'élimination totale d'un nombre de ces composés est très difficile notamment lors du séchage de composés pharmaceutiquement actifs et ceci à cause d'une certaine toxicité cachée.

-Les solvants sont souvent utilisés comme volant thermiques pour sécuriser des procédés industriels, la température du milieu ne dépassant pas le point d'ébullition du solvant. Avec les liquides ioniques, cette barrière n'existe plus et un emballement de réaction est ainsi susceptible d'atteindre une éventuelle température de décomposition des produits formés.

-De même, en cas de surchauffe, des dégradations du solvant peuvent survenir à la place de son évaporation, pouvant mener à d'autres sous-produits toxiques.

-Le prix de revient élevé de ces solvants par rapport aux solvants classiques limite grandement leur utilisation, malgré les possibilités avancées de recyclage.

I.10 Conclusion

Cette étude bibliographique a souligné les avantages des liquides ioniques, leur applications dans les déférents domaines et leurs propriétés (physiques, chimiques et électrochimiques). Ces propriétés font que ces milieux commencent à être reconnus comme des solvants à part entière et non plus seulement comme des curiosités de laboratoire. De fait, de très nombreux travaux sont actuellement en cours, ce qui est avéré par le nombre croissant de publications les concernant paraissant dans les revues scientifiques

Chapitre II : Méthodes d'Intelligence Computationnelle

Chapitre II : Méthodes d'Intelligence Computationnelle : Généralités

II.1 Introduction

L'expression intelligence computationnelle (IC) désigne généralement la capacité d'un ordinateur à apprendre une tâche spécifique à partir de données ou d'observations expérimentales. Même s'il est communément considéré comme un synonyme d'informatique douce, il n'existe toujours pas de définition communément acceptée de l'intelligence computationnelle.

Généralement, l'intelligence computationnelle est un ensemble de méthodes et d'approches de calcul inspirées par la nature pour traiter des problèmes complexes du monde réel auxquels la modélisation mathématique ou traditionnelle peut s'avérer inutile pour plusieurs raisons: les processus peuvent être trop complexes pour le raisonnement mathématique, contenir des incertitudes au cours du processus, ou le processus peut simplement être de nature stochastique. En effet, de nombreux problèmes de la vie réelle ne peuvent pas être traduits en langage binaire (valeurs uniques de 0 et 1) pour que les ordinateurs le traitent. L'intelligence computationnelle fournit donc des solutions à ces problèmes.

Les méthodes utilisées sont proches de la façon dont l'humain se réduit, c'est-à-dire qu'il utilise des connaissances inexactes et incomplètes et qu'il est capable de produire des actions de contrôle de manière adaptative. L'IC utilise donc une combinaison de cinq techniques complémentaires principales. La logique floue qui permet à l'ordinateur de comprendre le langage naturel, les réseaux de neurones artificiels qui permettent au système d'apprendre des données expérimentales en fonctionnant comme la logique biologique, l'informatique évolutive, qui repose sur: le processus de sélection naturelle, la théorie du tir et les méthodes probabilistes qui aident à traiter l'imprécision de l'incertitude.

A l'exception de ces principes, les approche en vogue actuellement, comprennent des algorithmes inspirés par la biologie tels que l'intelligence en essaim, les systèmes immunitaires artificiels, qui peuvent être considérés comme une partie de calcul de l'évolution, le traitement d'image, l'extraction de données, le traitement du langage naturel, et l'intelligence artificielle, qui tend à être confondu avec l'intelligence informatique. Mais bien que l'intelligence computationnelle (IC) et l'intelligence artificielle (IA) poursuivent des objectifs similaires, il existe une distinction claire entre elles.

L'intelligence computationnelle est donc une façon de se comporter comme des êtres humains. En effet, la caractéristique de "l'intelligence" est généralement attribuée aux humains. Plus récemment, de nombreux produits et articles se disent également "intelligents", attribut directement lié au raisonnement et à la prise de décision.

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).

II.2 Réseaux de neurones artificiels

Depuis une dizaine d'années, l'utilisation des réseaux de neurones artificiels (RNA) s'est développée dans de nombreuses disciplines. Ils sont notamment appliqués pour résoudre des problèmes de classification, de prédiction, de catégorisation, d'optimisation, de reconnaissance des formes et de mémoire associative. Dans le cadre du traitement des données, les RNA constituent une méthode d'approximation de systèmes complexes, particulièrement utile lorsque ces systèmes sont difficiles à modéliser à l'aide des méthodes statistiques classiques. Les RNA sont également applicables dans toutes les situations où il existe une relation non linéaire entre une variable prédictive et une variable prédite. Par leur nature et leur fonctionnement, les RNA peuvent détecter les interactions multiples non linéaires parmi une série de variables d'entrée, ils peuvent donc gérer des relations complexes entre les variables indépendantes et les variables dépendantes.

II.2.1 Définition

Le réseau de neurones artificiels représente un ensemble d'algorithmes dont la conception est, à l'origine très schématiquement inspirée du fonctionnement des neurones biologiques, qui, par la suite, s'est rapproché des méthodes statistiques. Les réseaux des neurones sont donc généralement optimisés par des méthodes d'apprentissage de type probabiliste et, en particulier, bayésien. Les RNA sont placés à la fois dans la famille des applications statistiques mais aussi dans la famille des méthodes de l'intelligence artificielle. En effet, d'une part, ils enrichissent avec un ensemble de paradigmes qui permettent de créer des classifications rapides et d'autre part, ils fournissent un mécanisme perceptif indépendant des idées propres de celui qui implémente en donnant des informations d'entrée au raisonnement logique formel. [48]

II.2.2 Du neurone biologique au neurone artificiel

Un réseau de neurones artificiels ou Neural Network est un système informatique s'inspirant du fonctionnement du cerveau humain pour apprendre, donc il est inspiré de la manière par laquelle les neurones biologiques (Figure II. 2) traitent les informations.

Les réseaux de neurones biologiques qui constituent le cerveau humain réalisent simplement de nombreuses applications telles que la reconnaissance de formes, le traitement du signal, la mémorisation, la généralisation, l'apprentissage par exemple, etc. Or ces applications sont actuellement à la limite de leurs possibilités actuelles, même en tenant compte de tous les efforts déployés en algorithmique ou en intelligence artificielle. C'est à partir de l'hypothèse que le comportement intelligent humain est le résultat de la structure et des éléments de bases du système nerveux central (que sont les neurones), que l'on a développé les réseaux de neurones artificiels (Figure II.1) . Cette inspiration à partir du modèle biologique provient du fait que le cerveau humain est un système apprenant basé sur une structure contenant environ 100 milliards de neurones reliés entre eux par 10000 contacts synaptiques ce qui représente un million de milliards de synapses.

Les réseaux de neurones artificiels sont donc un moyen de modéliser le mécanisme d'apprentissage et de traitement de l'information qui se produit dans le cerveau humain.

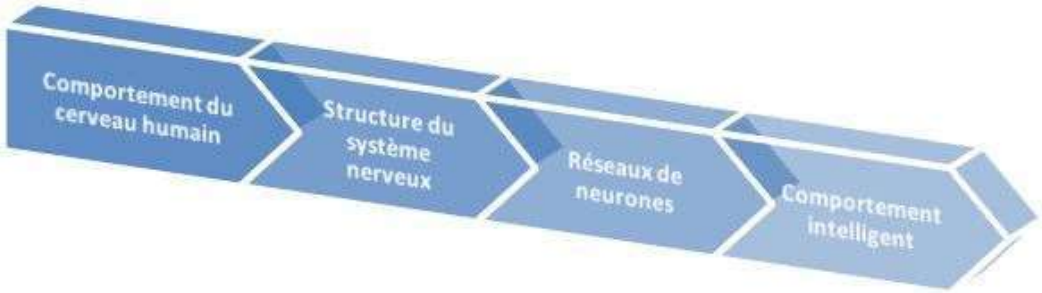


Figure II.1 : développement des neurones biologiques vers neurones artificielles.

Le réseau neuronal biologique est constitué de cellules nerveuses (neurones) comme sur la (Figure II.2), qui sont interconnectés. Le corps cellulaire du neurone, qui comprend le noyau du neurone, est l'endroit où se déroule la majeure partie du «calcul» neuronal. L'activité neuronale passe d'un neurone à l'autre en termes de déclencheurs électriques qui se déplacent d'une cellule à l'autre le long de l'axone du neurone, au moyen d'un processus électrochimique d'échange d'ions voltage-dépendants le long de l'axone et de diffusion de molécules de neurotransmetteurs à travers la membrane Au-dessus de l'espace synaptique, l'axone peut être considéré comme un fil de connexion. Cependant, le mécanisme du flux de signaux ne se fait pas par conduction électrique mais par échange de charges transporté par diffusion des ions. Ce processus de transport se déplace le long de la cellule du neurone, le long de l'axone, puis à travers les jonctions synaptiques à la fin de l'axone via un espace synaptique très étroit jusqu'aux dendrites et / ou soma du neurone suivant en moyenne vitesse de 3 m / sec. [49]

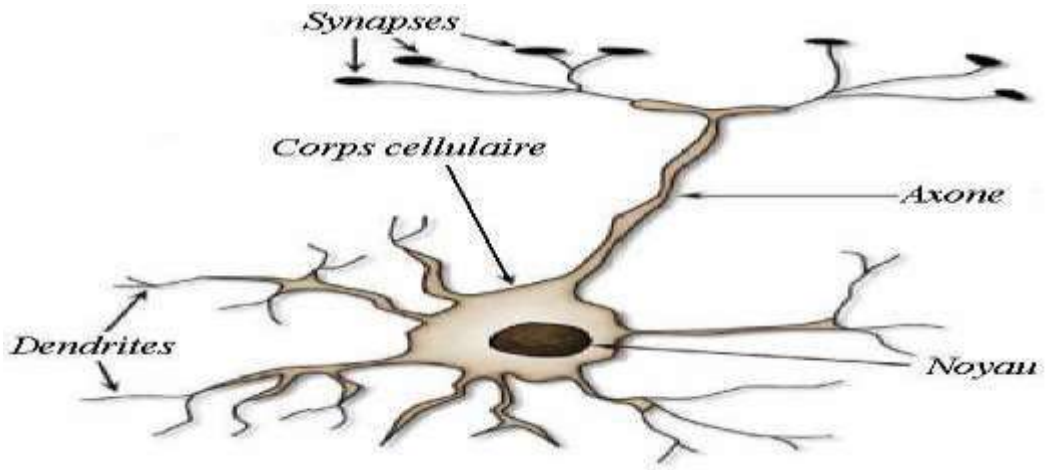


Figure II.2 : Neurone (une cellule neurale biologique).

Un réseau de neurones artificiels (Figure II.3) repose sur un grand nombre de processeurs opérant en parallèle et organisés en tiers. Le premier tiers reçoit les entrées d'informations brutes, un peu comme les nerfs optiques de l'être humain lorsqu'il traite des signaux visuels.

Par la suite, chaque tiers reçoit les sorties d'informations du tiers précédent**.** On retrouve le même processus chez l'Homme, lorsque les neurones reçoivent des signaux en provenance des neurones proches du nerf optique. Le dernier tiers, quant à lui, produit les résultats du système.

Par le biais d'un algorithme, le réseau de neurones artificiels permet à l'ordinateur d'apprendre à partir de nouvelles données**.** L'ordinateur doté du réseau de neurones apprend à effectuer une tâche en analysant des exemples pour s'entraîner.

Tableau II.1 : Comparaison entre neurone Biologique et artificiel.[54]

système nerveux	réseau neurone Artificiel
Neurone	Traitant élément, nœud, neurone artificiel, neurone abstrait,
Le corps cellulaire (soma)	Niveau de l'activation, fonction de l'activation, fonction du transfert, la fonction de la sortie
Axone	la communication avec d'autre neurone
Synapse	poids multiplicatifs

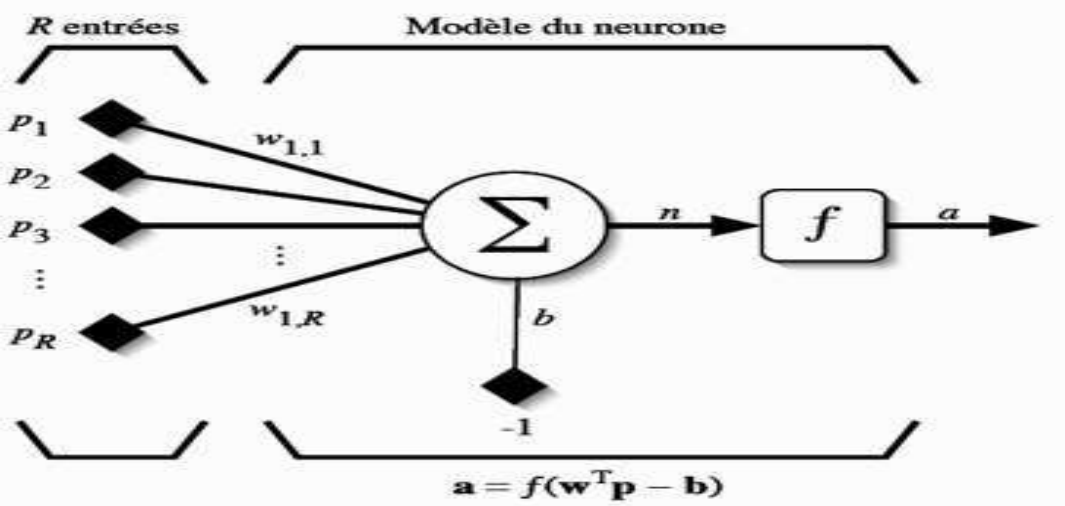


Figure II.3 : Schéma d'un neurone artificiel.

II.2.3 Concept du réseau de neurones de type feed forward

Chaque neurone artificiel est un processeur élémentaire (Figure II.4). Il reçoit un nombre variable d'entrées en provenance de neurones amont. A chacune de ces entrées est associé un poids w abréviation de weight (poids en anglais) représentatif de la force de la connexion. Chaque processeur élémentaire est doté d'une sortie unique, qui se ramifie ensuite pour alimenter un nombre variable de neurones avals. A chaque connexion est associé un poids.

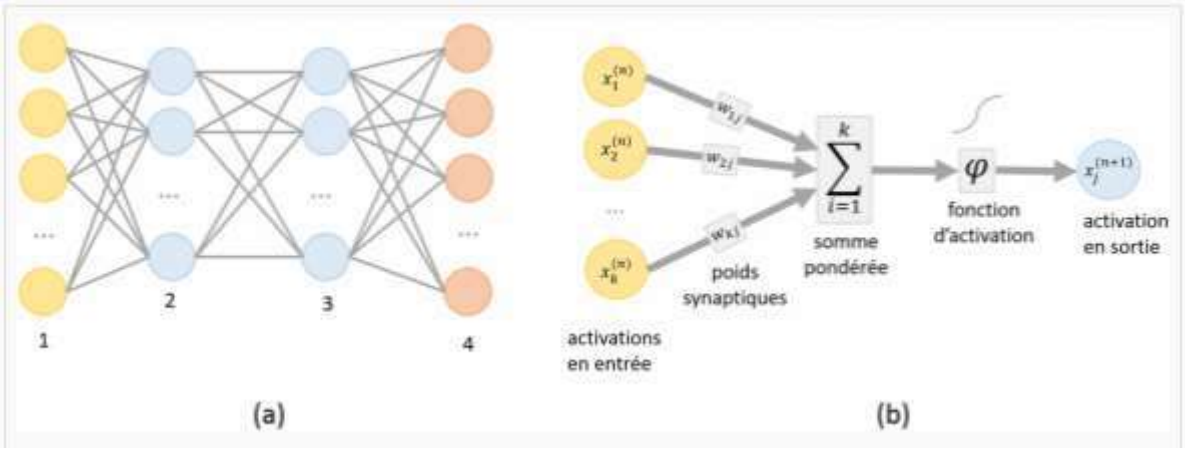


Figure II.4 : (a) un RN organisé en 4 couches, (b) le mécanisme d'activation d'un neurone.

La première couche du réseau est la couche d'entrée (Figure II.5). Elle contient (n) neurones. La deuxième couche, appelée couche cachée, contient pour sa part (m) neurones. La dernière couche du réseau est sa couche de sortie qui contient (p) neurones. Les neurones d'entrée sont numérotés de 1 à n, les neurones cachés de 1 à m, et les neurones de sortie de 1 à p. Par convention, le paramètre wij est relatif à la connexion allant du neurone i (ou de l'entrée i) vers le neurone j. Ainsi le paramètre wjk est relatif à la connexion allant du neurone caché j vers le neurone de sortie k.

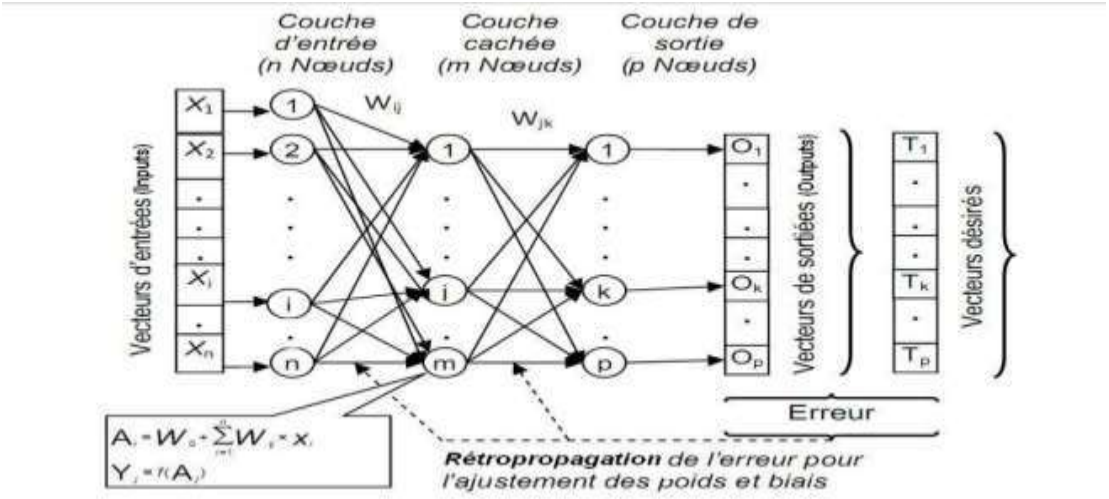


Figure II.5 : Architecture du perceptron multicouche modèle MLP.

Dans un tel RNA de type feed forward un neurone (Figure II.6) , dans une couche cachée ou une couche de sortie, a deux tâches :

Il additionne le biais aux entrées pondérés de plusieurs connexions et applique ensuite une fonction d'activation (dite aussi fonction de transfert ou encore fonction de seuillage) à cette somme comme donnée par l'équation II.1 (pour le neurone j de la couche cachée de la figure(II.5).

$$Zj = fh\ (\sum n\ i{=}1\ wjiI\ ui + bhj);\ j = 1, 2, \ldots, m \qquad \text{II.1}$$

Il propage la valeur résultante par les connexions partantes aux neurones de la couche suivante où elle subit le même processus tel que donné par l'équation II.2 (par exemple les sorties de la couche cachée alimentée au neurone k de la couche de sortie donnent la sortie vk):

$$vk = fo(\sum m\ j{=}1\ wkjh\ zj + bok);\ k = 1,2, \ldots, l \qquad \text{II.2}$$

En combinant des équations II.1 et II.2 on obtient la relation entre la sortie vk et les entrées ui du RN:

$$vk = fo(\sum m\ j{=}1\ wkjh\ fh(\sum n\ i{=}1\ wi{=}1I\ ui + bhj) + bok);\ k = 1,2, ,\ l \qquad \text{II.3}$$

Le nombre de neurones dans la couche d'entrée et la couche de sortie est fixé par le nombre de variables indépendantes et dépendantes respectivement. Le modélisateur définit le nombre de couches cachées et le nombre de neurones dans chaque couche cachée. Le développement du modèle est réalisé par un processus d'apprentissage dans laquelle un ensemble de données expérimentales des variables indépendantes est présenté à la couche d'entrée du réseau. Les sorties de la couche de sortie comprennent une prédiction des variables dépendantes. Le réseau apprend les relations entre les variables indépendantes et dépendantes par la comparaison itérative des sorties calculées et des sorties expérimentales et l'ajustement postérieur de la matrice de poids et le vecteur des biais de chaque couche par un algorithme d'apprentissage de rétro propagation du gradient de l'erreur. Ainsi le réseau développe un modèle neuronal capable de prédire avec précision acceptable les variables de sortie comprises dans le domaine des données d'apprentissage. Par conséquent, l'objectif de la modélisation neuronale est de réduire au minimum les erreurs de prédiction de l'ensemble des données de validation présentées au réseau à la fin de l'étape d'apprentissage. [50]

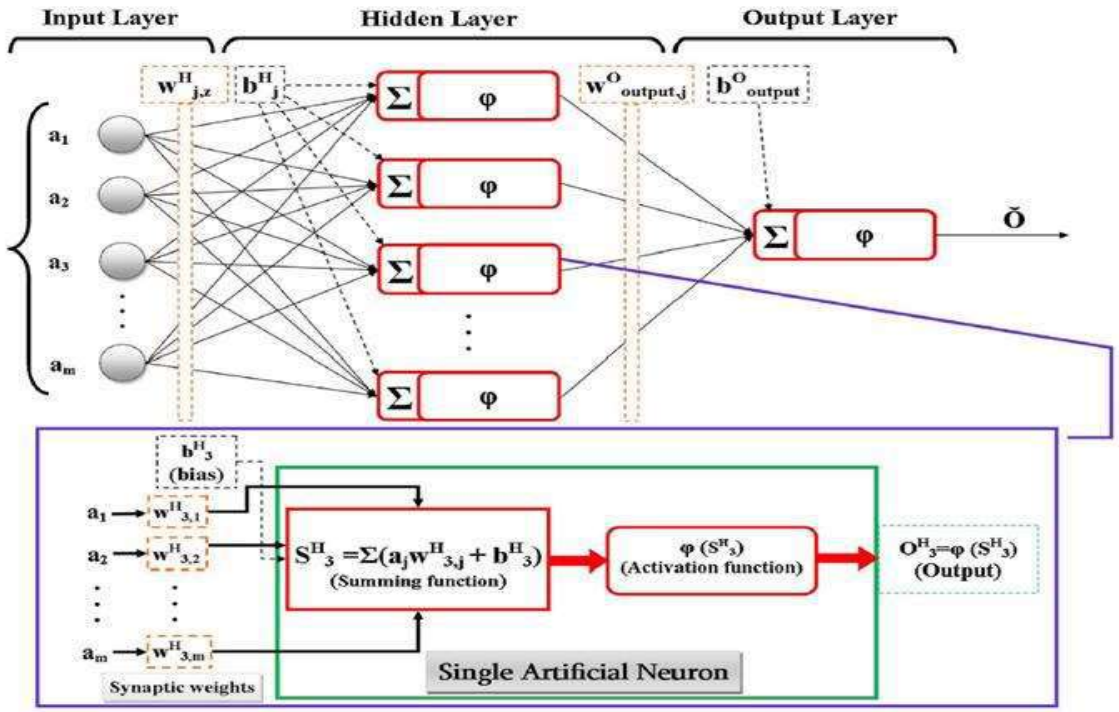


Figure II.6 : Structure de Réseau de neurones artificiels de type feedforward multicouches.

II.2.4 Fonctions d'activation

La fonction d'activation est la fonction de transfert qui relie la sommation pondéré au signal de sortie. Il y'a plusieurs types de fonction d'activation. Le (tableau II.1) illustre les fonctions d'activation les plus utilisées.

Dans le domaine des réseaux de neurones, cette fonction peut aussi porter le nom de fonction de combinaison, ou fonction de seuillage ou encore fonction de transfert. Biologiquement, l'idée d'une fonction d'activation vient de l'idée de mimer le fonctionnement d'un potentiel d'action d'un neurone biologique : si l'ensemble des stimuli en entrée d'un neurone atteignent son seuil d'excitabilité, alors ce neurone fournit une sortie (il décharge).

La plupart des fonctions de transfert sont continués, offrant une infinité de valeurs possibles comprises dans l'intervalle [0, +1] ou [-1, +1], elles permettent que chaque couche d'un réseau de neurones fonctionne de manière non linéaire, cette combinaison judicieuse de fonctions d'activation appropriées des couches de l'entrée vers la sortie améliore l'extraction des caractéristiques.

En outre, du fait que la continuité et la différentiabilité des fonctions d'activation à tous les points sont les caractéristiques requises par les algorithmes d'optimisation actuels, les fonctions d'activation typiques qui accomplissent ces exigences sont la fonction linéaire, la fonction tangente hyperbolique et la fonction sigmoïde logarithmique. La fonction linéaire est plus appropriée pour les neurones de sorties alors que les fonctions sigmoïdes sont plus appropriées pour les neurones des couches cachées. [50]

Tableau II.2 : Fonctions de transfert usuelles, a=f(n).

Nom de la fonction	Relation d'entrée / sortie	Icône
Seuil	$a = 0$ si $n < 0$ $a = 1$ si $n \geq 0$	
Seuil métrique	$a = -1$ si $n < 0$ $a = 1$ si $n \geq 0$	
Linéaire	$a = n$	
Linéaire saturée	$a = 0$ si $n < 0$ $a = n$ si $0 \leq n \leq 1$ $a = 1$ si $n > 1$	
Linéaire saturée symétrique	$a = -1$ si $n < -1$ $a = n$ si $-1 \leq n \leq 1$ $a = 1$ si $n > 1$	
Linéaire positive	$a = 0$ si $n < 0$ $a = n$ si $n \geq 0$	
Sigmoïde	$a = \frac{1}{1 + exp^{-n}}$	
Tangente hyperbolique	$a = \frac{e^{n} - e^{-n}}{e^{n} + e^{-n}}$	
Compétitive	$a = 0$ si n maximum $a = 1$ si autrement	

II.2.5 Sélection d'un réseau de neurones artificiel

Un réseau de neurones est un maillage de plusieurs neurones, généralement organisés en couches. Bien que la stratégie de sélection d'un modèle neuronal reste encore un sujet de débat, en raison peut être que le développement d'un modèle neuronal relève plus de l'art que de la science, il est clair que l'application réussie des RNA pour la modélisation des problèmes d'ingénierie est fortement affectée par quatre facteurs majeurs :

- Type de réseau.
- Structure de réseau (nombre de couches cachées, nombre de neurones par couche cachée).
- Fonctions d'activation.
- L'algorithme d'apprentissage.

II.2.5.1 Sélection du type de réseau

Lorsqu'un réseau propage l'information au travers de ses couches successives, de la couche d'entrée à la couche de sortie, et sans avoir un retour de l'information en arrière, alors il s'agit d'un réseau à propagation avant ou feedforward en anglais. Les exemples les plus connus sont les MLP et les RBF :

- Les réseaux de type **MLP** (multi-layer perceptron) calculent une combinaison linéaire des entrées, c'est-à-dire que la fonction de combinaison renvoie le produit scalaire entre le vecteur des entrées et le vecteur des poids synaptiques.

- Les réseaux de type **RBF** (radial basis function) calculent la distance entre les entrées, c'est-à-dire que la fonction de combinaison renvoie la norme euclidienne du vecteur issu de la différence vectorielle entre les vecteurs d'entrées.

La différence la plus importante entre le réseau MLP et le réseau RBF est considérée comme méthodes de génération de solutions aux problèmes. A savoir, le réseau MLP présente une approche générale dans son ensemble pour gérer la relation non linéaire entre le paramètre (s) d'entrée et paramètre (s) de sortie tout en RBF le réseau évalue les différents sous-espaces de l'ensemble d'entrée comme des relations différentes et produit des solutions locales. [51]

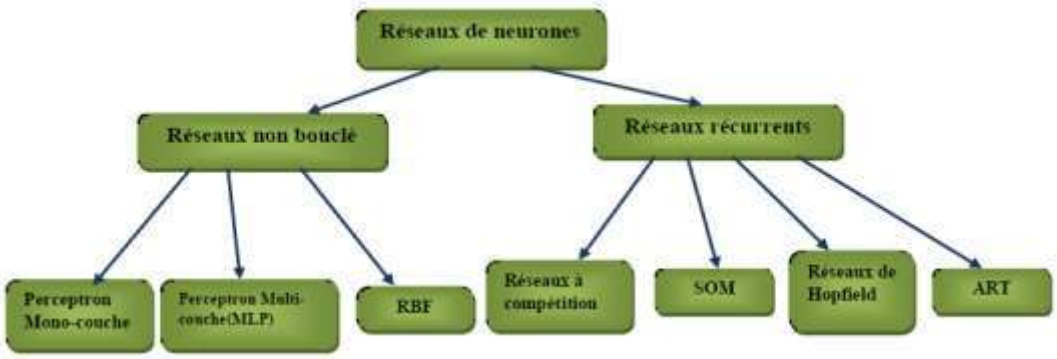


Figure II.7 : Les types de Réseaux de neurones les plus utilisés. [54]

II.2.5.2 Sélection de la structure du réseau

Il est bien établi que la variation du nombre des neurones de(s) couche(s) cachée(s) a un effet significatif sur la capacité prédiction du réseau. Le nombre adéquat de neurones cachées dépend d'une façon complexe de :

- les nombres de neurones de la couche d'entrées et de sorties.
- la taille ou la dimension de l'échantillon d'apprentissage.
- la quantité de bruit dans les cibles (sorties du réseau).
- la complexité de la fonction ou de la classification à faire apprendre au réseau.
- l'architecture du réseau.

- le type de fonction d'activation des neurones cachés.
- l'algorithme d'apprentissage.
- la régularisation.

Dans la plupart des situations, il n'y a aucune façon de déterminer le nombre adéquat de neurones cachés sans faire l'apprentissage de plusieurs réseaux et d'évaluer ensuite l'erreur de généralisation de chaque réseau. Très peu de neurones cachés donnent des erreurs d'apprentissage et de généralisation top élevées en raison du sous apprentissage. Par contre un nombre est trop élevé de neurones cachés, donne une erreur d'apprentissage très faible mais une erreur de généralisation top élevée en raison du sur apprentissage. La façon la plus commune d'optimiser la performance d'un RNA est en variant le nombre de neurones dans la couche (s) cachée et choisissant l'architecture avec la meilleure capacité de généralisation. Les règles heuristiques n'ont aucun sens parce qu'elles ignorent la taille de l'échantillon d'apprentissage, la quantité de bruit des cibles et la complexité de la fonction. Même si on limite la considération à la minimisation de l'erreur d'apprentissage sur des données non bruités, il est très facile de construire les contre-exemples qui réfutent ces règles.

La plus simple, raisonnable et probablement la plus populaire encore est la stratégie "du praticien" qui consiste à se concentrer sur la capacité de généralisation du RN et sur la minimisation de la racine de l'erreur quadratique moyenne. La difficulté évidente pour cette stratégie est le fardeau de calcul excessif provoqué par le processus d'expérimentation de modèles différents : la cause est "l'explosion combinatoire" du nombre des modèles neuronales différents qui doivent être exécutés. [50]

II.2.5.3 Apprentissage des réseaux de neurones

L'apprentissage a pour but d'augmenter les performances des réseaux en se basant sur une connaissance acquise des expériences passées (prototypes). Les poids d'un RNA représentent une mémoire distribuée, cette modification affecte les poids qui relient les neurones entre eux. En générale, l'apprentissage se réalise sur un intervalle longue, pendant la quelle chaque prototype d'entrée (et éventuellement de sortie désirée), est présente au réseau, plusieurs fois. L'apprentissage se fait en quatre étapes Ces étapes sont répétées jusqu'à la fin d'apprentissages:

- **Etape 1 :** Initialisation des poids du réseau à des petites valeurs aléatoires.
- **Etape2 :** Présentation du prototype d'entrée au RNA. Des valeurs de sortie correspondants sont ensuite calculées après propagation d'activation.
- **Etape 3 :** Calcul de l'erreur : ce terme s'emploi plus volontiers pour un apprentissage supervisé ou l'erreur tient compte de la différence entre l'activation des neurones de sortie et de la sortie désiré (lié au prototype d'entrée).
- **Etape 4 :** Calcul du vecteur de correction : à partir des valeurs d'erreurs, on détermine alors la correction à apporter aux poids des connexions et aux seuils des neurones.

En pratique l'apprentissage connexionniste n'est pas une technique suffisamment bien maîtrisée, pour pouvoir se dispenser de l'intervention humaine. Les règles d'apprentissage sont souvent coûteuses en temps de calcul, un utilisateur expérimenté est souvent nécessaire pour ajuster les divers paramètres de l'apprentissage au cours de l'entraînement. Une deuxième solution et qui est en général employée, est d'effectuer un apprentissage à part sur

un échantillon de prototypes présélectionnés dite base d'apprentissage. On peut considérer les neurones formels comme des boites noires contenant l'information qu'elle doit apprendre et mémoriser. Mais au démarrage lorsqu'on choisit notre réseau, la boite noire est vide et ne contient aucune information, ni aucune connaissance sur son sujet, c'est pourquoi un apprentissage est nécessaire.L'apprentissage d'un neurone formel consiste à adapter ses différents paramètres (poids) d'après un algorithme itératif d'ajustement ou d'adaptation lui permettant de prendre en considération toutes les données (exemples) qui lui sont fournies à son entrée et ainsi ajuster ses paramètres pour trouver le juste milieu admettant n'importe quel exemple ou donnée apparaissant à son entrée provenant de son environnement . Les algorithmes d'apprentissages donnent des meilleurs résultats lorsqu'on leur fournit des exemples multiples et variés ; ainsi le réseau peut assimiler toutes les connaissances. Il existe différentes règles d'apprentissage parmi lesquelles on peut distinguer : Règle de Widrow-Hoff, Règle de Hebb, Règle de rétro propagation et autres règles.

En effet, les approches d'apprentissage se partagent principalement en trois catégories :

1. Apprentissage supervisé ;
2. Apprentissage non supervisé ;
3. Apprentissage par renforcement ou semi – supervisé.[52]

II.2.5.3.1 Apprentissage supervisé

L'apprentissage supervisé ou l'apprentissage associatif, comme il est montré sur (la Figure II.8), le réseau adaptatif w compare les sorties y en utilisant une fonction d'activation df y), (des entrées u. Les différentes réponses sont connues à priori. On dispose d'une base d'apprentissage qui contient un ensemble d'observation sous forme des couples entrées/sorties associées, les poids sont modifiés en fonction des sorties désirées [52].

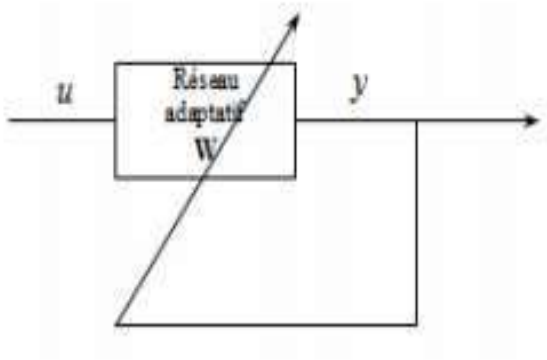


Figure II.8: Apprentissage supervise.

II.2.5.3.2 Apprentissage auto organisation

L'apprentissage auto organisation, comme il est montré sur la (Figure II.9), est basé sur la détermination des probabilités possible d'élaboration de modèle adéquate pour le système à modélisé. L'apprentissage auto organisation utilise les entrées de système seulement, sans le comportement de référence.

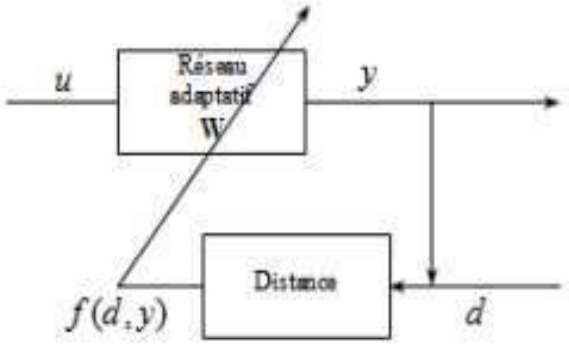


Figure II.9: Apprentissage auto organisation.

Cet apprentissage se fait sur la base d'informations locales existant aux niveaux des neurones. Il découvre les propriétés collectives qui existe entre les données et sur lesquelles le réseau s'organise. [52]

II.2.5.3.3 Apprentissage par renforcement (semi – supervisé)

Ce type d'apprentissage est moins classique que les deux derniers (ils sont les principaux). Il a d'une part en commun avec l'apprentissage supervisé la présence d'un critère qui juge l'évolution de l'apprentissage et d'autre part il ne nécessite que des entrées sans définir les sorties désirées. Comme dans l'activation non supervisé, le réseau ajuste les poids synaptiques suivant un critère de performance. Celui ci renforce les poids du réseau si le critère y est favorable et les punit dans le cas contraire. [52]

II.2.5.4 Fonctions d'activation des réseaux de neurones artificiels

Les fonctions d'activation utilisées dans les modèles connexionnistes d'aujourd'hui sont variées. On peut identifier trois principaux types de fonctions les plus connues: binaire **à** seuil, rampe avec saturation, et la sigmoïde.

- Fonction binaire à seuil:

La (figure II.10) présente la fonction d'activation qui a été utilisée dans. Le seuil introduit une non-linéarité dans le comportement du neurone, c'est le modèle tout ou rien. [53]

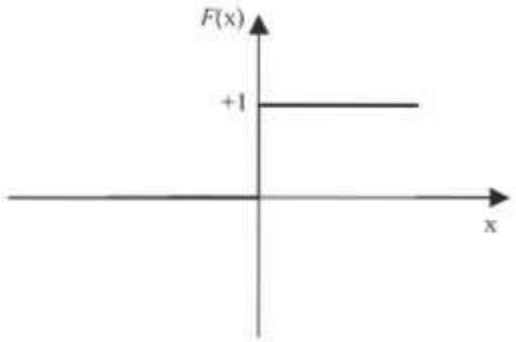


Figure II.10: Fonction d'activation binaire à seuil.

- Fonction à rampe avec saturation:

Cette fonction représente un compromis entre la fonction linéaire et la fonction seuil: entre ses deux bornes, elle confère au neurone une combinaison linéaire de l'entrée. À la limite, la fonction 1inéaire est équivalente à la fonction seuil. [53]

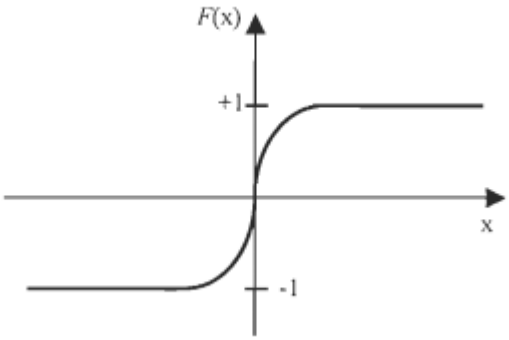


Figure II.11: Fonction d'activation à rampe avec saturation.

- Fonction sigmoïde:

La fonction sigmoïde est une fonction continue qui maintient la sortie dans l'intervalle [0,1] comme **logsig** et **tansig** (Figure II.12). Son avantage principal est l'existence de sa dérivée en tout point. Elle est employée en général dans le perceptron multicouche. [53]

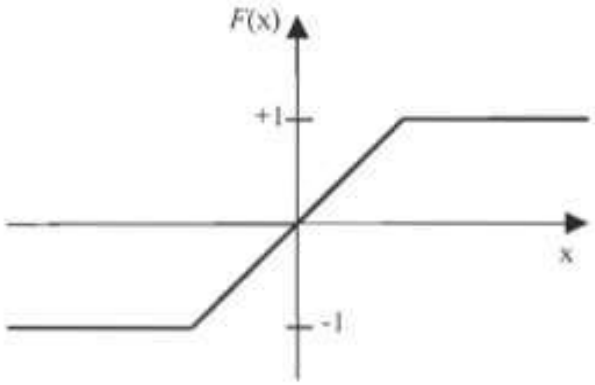


Figure II.12: Fonction d'activation sigmoïde.

L'exemple de la (Figure II.13) est une partie de l'application de reconnaissance du caractère manuscrit. Il nous donne une idée sur la forme générale d'un apprentissage de réseau de neurones.

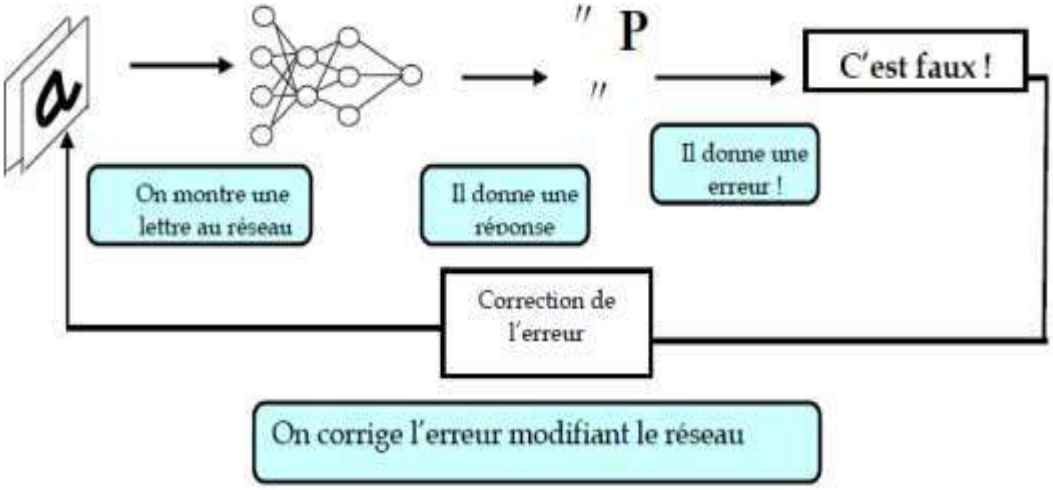


Figure II.13 : Exemple d'apprentissage.[54]

Pour des neurones cachés, des fonctions d'activation sigmoïdes sont d'habitude préférable aux fonctions d'activation de seuil. Les réseaux avec des unités de seuil sont difficiles à faire apprendre parce que la fonction d'erreur est constante, de là le gradient n'existe pas ou égal à zéro, écartant ainsi la possibilité d'utiliser les algorithmes d'apprentissage de rétro propagation du gradient de l'erreur qui sont plus efficaces. Même l'apprentissage par les méthodes qui n'utilisent pas les gradients " comme le recuit simulé (simulated annealing) et les algorithmes génétiques" les fonctions sigmoïdes sont plus faciles pour l'apprentissage que les fonctions de seuil. Avec des neurones sigmoïdes, une petite variation des poids synaptiques entraîne d'habitude une variation des sorties, qui permet de dire si la variation des poids est bonne ou mauvaise. Avec des unités de seuil, une petite variation des poids ne produira souvent aucune variation des sorties. Pour les neurones de la couche de sortie, le choix d'une fonction d'activation doit obéir à la convenance de la distribution des valeurs cibles pour :

- des cibles binaires (0/1), la fonction logistique est un choix excellent.
- des cibles continues et bornées, les fonctions **logsig** de **tansig** peuvent être utilisées, pourvu que les valeurs cibles soient normalisées.
- les valeurs cibles positives, mais n'ont aucune borne supérieure, la fonction d'activation exponentielle peut être utilisée, mais faire attention au problème de débordement.
- des cibles continues sans bornes connues, la fonction d'activation linéaire (purelin) est préférable.

II.2.6 Domaines d'application des réseaux de neurones artificiels

Les grands domaines d'application des réseaux de neurones découlent naturellement des propriétés énoncées précédemment. Nous présentons dans les sections suivantes quelques exemples pour montrer le vaste étendu de leur applicabilité.

II.2.6.1 La régression non linéaire, ou modélisation de données statiques

Une immense variété de phénomènes statiques peut être caractérisée par une relation déterministe entre des causes et des effets ; les réseaux de neurones sont de bons candidats pour modéliser de telles relations à partir d'observations expérimentales, sous réserve que celles-ci soient suffisamment nombreuses et représentatives [55].

II.2.6.2 La modélisation de processus dynamiques non linéaires

Modéliser un processus consiste à déterminer un ensemble d'équations mathématiques qui décrivent le comportement dynamique du processus, c'est-à-dire l'évolution de ses sorties en fonction de l'évolution de ses entrées. Ce problème peut être avantageusement résolu par un réseau de neurones, si le phénomène que l'on désire modéliser est non linéaire. [55]

II.2.6.3 La commande de processus

La commande d'un processus consiste à concevoir un système comprenant un organe qui calcule la commande à appliquer au processus pour assurer un comportement dynamique spécifié par des cahiers de charges: régulation au voisinage d'un point de fonctionnement, poursuite d'une trajectoire de consigne, commande optimale…. L'ensemble commande / processus peut donc être considéré comme un système qui réalise une fonction (non linéaire) qu'un réseau de neurone peut approcher. [55]

II.2.6.4 La classification

Une autre grande catégorie de problème industriel consiste à attribuer de façon automatique un objet à une classe, parmi d'autres classes possibles. Et en raison de leur propriété d'approximateurs universels, les réseaux de neurones sont capables d'estimer de manière précise la probabilité d'appartenance d'un objet inconnu à une classe parmi plusieurs possibles.

Citons également les applications en diagnostic de panne, contrôle de qualité, analyse du signal, élimination du bruit, reconnaissance de formes (bruits, images, paroles etc.) Dans le cadre de notre travail, nous nous somme intéressés à un champ d'application particulier: le diagnostic de pannes. [55]

II.2.7 Avantages des réseaux de neurones

Les principales qualités des réseaux de neurones sont :

- leur capacité d'adaptabilité et d'auto-organisation
- la possibilité de résoudre des problèmes non-linéaires avec une bonne approximation.
- Ils ont une bonne immunité aux bruits et se prêtent bien à une implantation parallèle.
- La rapidité d'exécution est une qualité importante et elle justifie souvent à elle seule le choix d'implanter un réseau de neurones.

Ces qualités ont permis de réaliser avec succès, plusieurs applications : classification, filtrage, compression de données, contrôleur, etc... [53]

II.3 Système d'Inférence Neuro-Flou Adaptatif (ANFIS)

Les systèmes Neuro-Flous permettent de combiner les avantages de deux techniques complémentaires. Les systèmes flous fournissent une bonne représentation des connaissances. L'intégration de réseaux de neurones au sein de ces systèmes améliore leurs performances grâce à la capacité d'apprentissage de réseaux de neurones. Inversement, l'injection des règles floues dans les réseaux de neurones, souvent critiques pour leur manque de lisibilité, clarifie la signification des paramètres du réseau et facilite leur initialisation, ce qui représente un gain de temps de calcule considérable pour leur identification. De nombreux types de systèmes Neuro-flous ont étés définit et développée ces dernières années, loin d'être uniformiser, et parfois équivoque et confuse. Afin de clarifie les définitions, nous proposons dans ce partie de chapitre une présentation bref des quelques types des systèmes Neuro-flous et présentation plus détailler de L'ANFIS. [56]

II.3.1 Réseaux de neurones flous

Le système Neuro-Flous se reporte à la manière d'appliquer de divers techniques d'apprentissage développer à la littérature de réseau de neurone au système d'inférence flou. [56]

II.3.2 Les réseaux adaptatifs

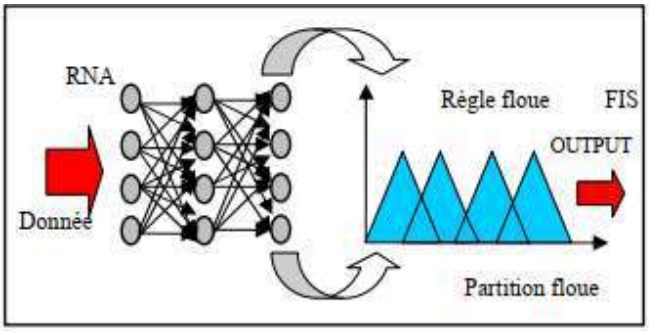
Comme son nom implique, un réseau adaptatif est une structure de réseau dont le comportement global d'entrée-sortie est déterminé par les valeurs de la collection de paramètres modifiables. Plus spécifiquement, la configuration d'un réseau adaptatif se compose d'ensemble de nœuds reliés par des liens orientés, où chaque nœud est un processus unitaire qui remplit une fonction statique sur ses signaux d'entrées pour générer un signal unique a la sortie de nœud et chaque nœud spécifier la direction de l'écoulement de signal d'un nœud à l'autre. Habituellement une fonction de nœud est fonction paramétrer avec des paramètres modifiables; en changeant la fonction de nœud en plus de le comportement global du réseau additif. Dans le cas le plus générale, un réseau adaptif est hétérogène et chaque nœud peut avoir une fonction différente des autres nœuds. Egalement il faut se rappeler que chaque lien dans un réseau adaptatif sont juste employés pour indiquer la direction de propagation de signal de sortie d'un nœud : généralement il n'y a aucun poids ou paramètre lié aux liens. [56]

II.3.3 Quelques types de combinaison Neuro-Floues

Il y a plusieurs types pour combiner les réseaux de neurone et les systèmes flous. Ces types peuvent être classées en fonctionnelle et structurelle, suivant leur architecture et la configuration recherche entre le système d'inférence flou et les réseaux de neurones. [56]

II.3.3.1 Systèmes Neuro-flou coopératifs et concourants

Un système Neuro-flou coopératif peut être considéré comme préprocesseur où le mécanisme d'apprentissage de réseaux de neurones artificiels (RNA) détermine les fonctions d'appartenance de Système d'inférence flou (SIF) ou les règles floues à partir données d'apprentissage. Une fois que les paramètres de SIF sont déterminés, RNA va au fond. La règle basée est habituellement déterminée par un algorithme clustering flou. Les fonctions d'appartenance sont habituellement approximer à partir RNA par les données d'apprentissage. Dans un système Neuro-flou concourant, RNA aide le SIF continûment pour déterminer les paramètres exiger particulièrement si les variables d'entrée du contrôleur ne peuvent pas être mesurées directement. Dans certains cas les sorties de SIF ne pourraient pas être directement applicables au processus. Les (Figures II.14 et II.15) représentent les modèles Neuro-Flou coopératifs et concourants**.** [56]



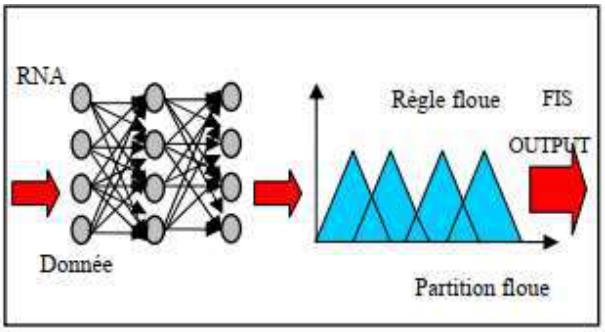


Figure II.14 : Système neuro-flou Coopératif. **Figure II.15** : Système neuro-flou concurrent.

II.3.3.2 Les systèmes Neuro- flou fondus

Dans une architecture Neuro-Flou fondue, les RNA sont utilisées pour déterminer les paramètres de SIF. Les systèmes Neuro-Flou fondus partagent les structures de données et la représentation de connaissance. Une manière habituel d'appliquer un algorithme d'apprentissage à un système flou est à représentez-la dans une architecture spéciale.

De quelque manière que l'algorithme d'apprentissage de l'RNA ne peut pas être appliqués directement à un système d'inférence comme une fonction parce que les fonctions utilisées dans le système d'inférence sont habituellement non différentiables. Ce problème peut être abordé en employant des fonctions différentiables dans le système d'inférence ou près ne pas utiliser l'algorithme d'apprentissage de RNA standard. Certains types de systèmes Neuro-Flou principaux GARIC, FAUCON, ANFIS, NEFCON AMUSEMENT, SONFIN, et beaucoup d'autres. [56]

II.3.3.3 Falcon (Fuzzy Adaptive Learning Control Network)

FALCON à une architecture cinq couches, comme il est représenté dans la (Figure II.16).

Il y a deux neurones pour chaque variable de sortie. Une pour les données d'apprentissage (sortie désirée) et l'autre est pour la sortie de FALCON. La première couche cachée sert à fuzzifier les variables d'entrées. Chaque neurone dans cette couche représentant une fonction d'appartenance à un ensemble floue. La deuxième couche cachée définit les parties antécédentes des règles floues suivie part les parties conséquences des règles dans la

troisième couche cachée. FALCON emploie un algorithme d'apprentissage hybride comportant l'apprentissage non supervisée pour localiser des fonctions d'appartenance et base des règles initiale et l'apprentissage supervisé pour optimiser l'ajustement des paramètres du MF pour générer les sorties désirées. [56]

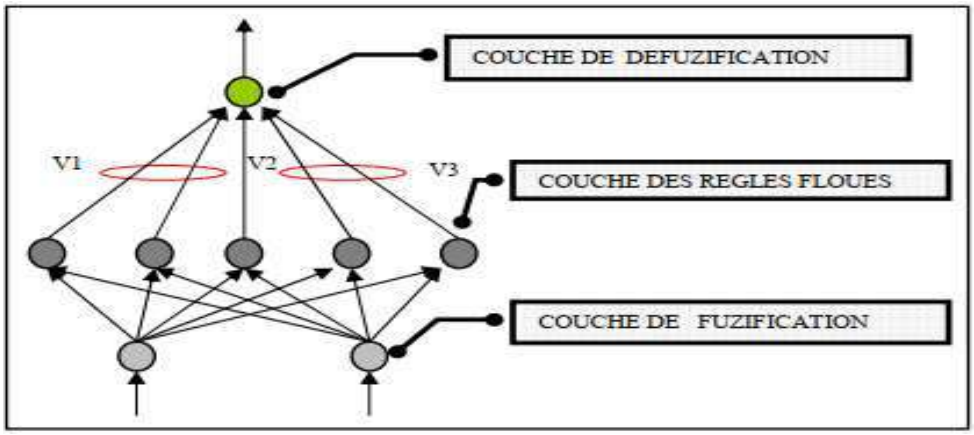


Figure II.16 : architecture de FALCON.

II.3.3.4 Le NEFCON (Neuro-Fuzzy CONtrol)

NEFCON est conçu pour mettre en application le système d'inférence flou type Mandani. Il est consiste de 2 couches dont les poids sont les ensembles flous et les règles floues. Avec la même utilisation antécédente supposée ont partagé les poids, qui sont représentés par des ellipses dessinées autour des raccordements. Elles assurent l'intégrité de la base de règle. La couche d'entrée assure la tâche de l'interface de fuzzification, la logique d'inférence est représentée par les fonctions de propagation, et la couche de sortie est l'interface de défuzzification. L'apprentissage du modèle de NEFCON est basé sur un mélange de l'apprentissage non supervisé et supervisée (rétropropagation). NEFCON peut être employé pour apprendre des règles initiales, si aucune connaissance du système n'est disponible ou même pour optimiser une base manuellement définie de règle. [56]

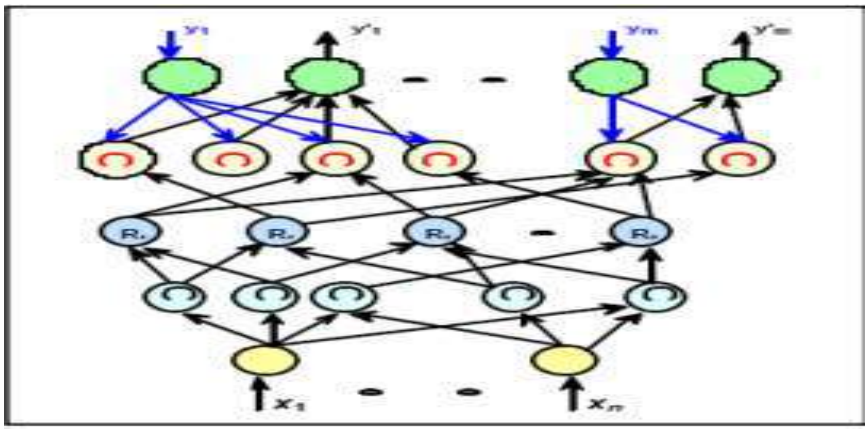


Figure II.17 : L'architecture de NEFCON.

II.3.4 Le Modèle ANFIS

II.3.4.1 Architecture de l'ANFIS

ANFIS (**Adaptive Network Based Fuzzy Inference System**) 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.

Règle1 : si x = A1 et y = B1 Alors $f1 = p1x + q1x + r1$ II.4

Règle2 : si x = A2 et y = B2 Alors $f2 = p2x + q2x + r2$ II.5

Où A1, A2 et B1, B2 sont les fonctions d'appartenance de chaque entrée x et y (partie des locaux), tandis que p1, q1, r1 et p2, q2, r2 sont des paramètres linéaires dans la partie -Alors (partie consécutive) de Takagi– Modèle d'inférence floue Sugeno.

L'ANFIS à une architecture posée par cinq couches comme représenté sur la (Figure II.18).

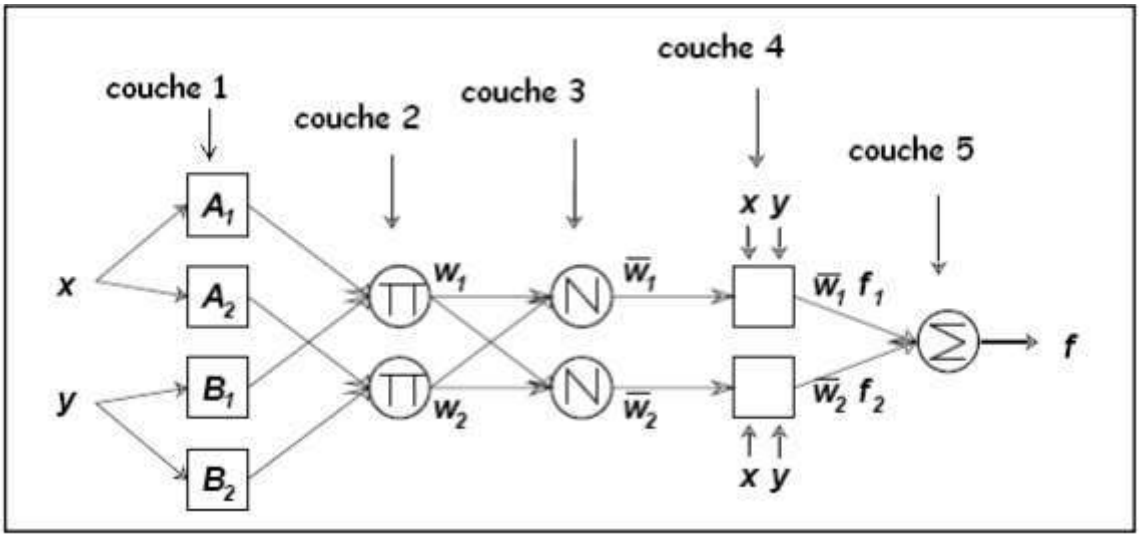


Figure II.18 : L'Architecture de l'ANFIS.

Une architecture classique peut être décrite de la manière suivante :

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 :

$$f_{i1} = \mu_{Ai}(x) \qquad \text{II.6}$$

Tel que x est l'entrée au neurone **i**, et A_i est un sous ensemble floue correspondant au variable x. En d'autres termes, f_{1i} est la fonction d'appartenance du A_i et il indique le degré auquel donné x satisfait le quantifier A_i. Nous choisissons $\mu_{Ai}(x)$ 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 est :

Triangle : $\mu(x)=\max\left(\min\left(\frac{x-a}{b-a},\frac{c-x}{c-b}\right),0\right)$ II.7

Trapézoïdale : $\mu(x)= \max\left(\min\left(\frac{x-a}{b-a}, 1,\frac{d-x}{d-c},0\right)\right.$ II.8

Gaussienne : $\mu(x)=\exp^{\left(-\frac{(x-c)^2}{\sigma^2}\right)}$ II.9

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 linguistique Ai. Les paramètres dans cette couche désigné sous le nom des paramètres de fonction d'appartenance.

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. 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 :

$$\overline{W_k} = \mu_{Ai}(x) * \mu_{Bj}(y) \qquad \text{II.10}$$

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

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 **iemme** neurone calcule le rapport entre **iemme** poids de règles et la somme de toutes les poids des règles. Cette opération est appelée **la normalisation des poids.**

$$\overline{W_k}=\frac{W_k}{\sum W_i} \qquad \text{II.11}$$

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

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

$$f_k^4=\overline{W}k*fk)=\overline{W}k*(p_kx+q_ky+r_k) \qquad \text{II.12}$$

Où Wk est la sortie de la troisième couche, et $\{p_i , q_i , r_i\}$ est l'ensemble des paramètres. Ces paramètres désigner sous le nom les paramètres conséquents.

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 :

$$f_k^5=\sum \overline{W}_k* \ f_k^4 \qquad \text{II.13}$$

La (Figure II.19) représente un système ANFIS, à 2 entrées chaque entrée repartie en trois sous ensemble floue et 9 règles.[56]

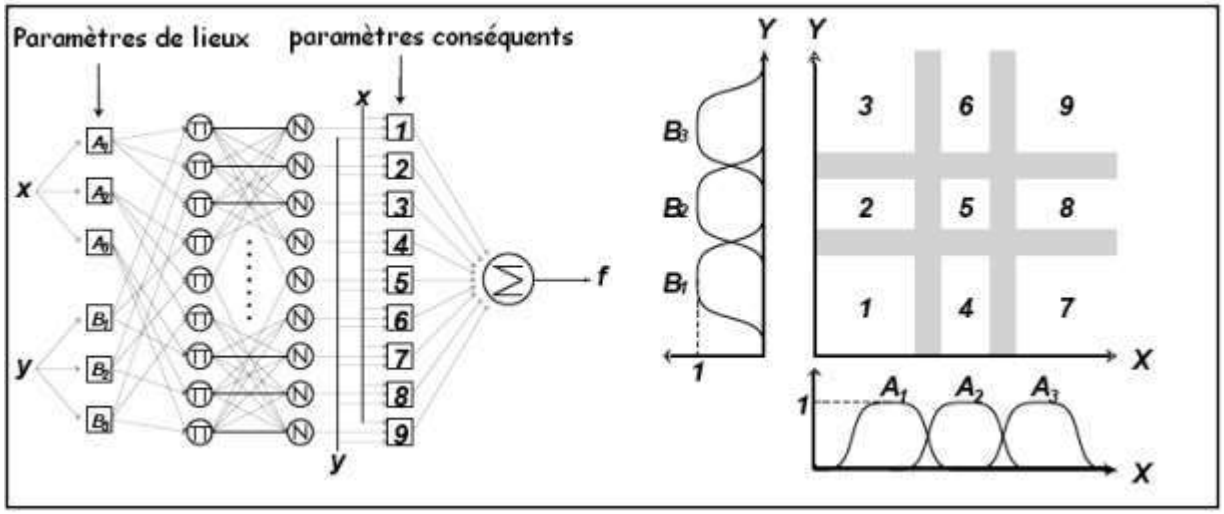


Figure II.19 : Exemple ANFIS à 2 entées avec 9 règles

Tableau II.3 : les différentes couches d'un système ANFIS.

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

Tel que :
n : le nombre des entrées.
p : le nombre des sous ensembles flous d'entrée (partition flou).

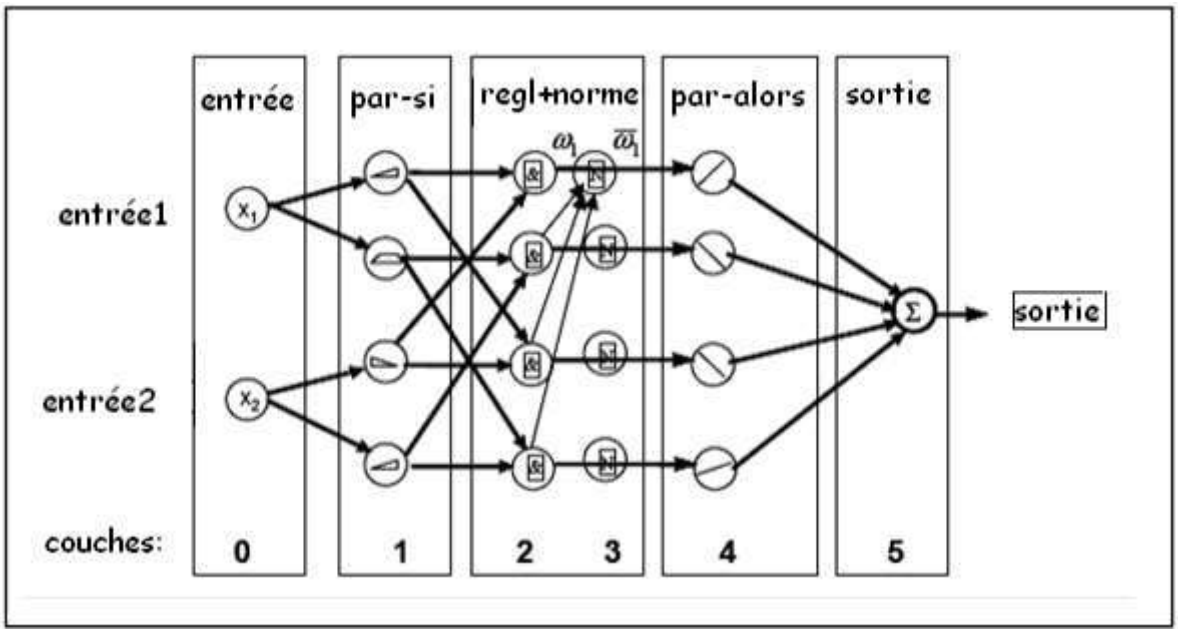


Figure II.20 : Réseau d'ANFIS.

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]. [56]

II.3.4.2 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 rétropropagation, ou en combinaison avec un autre type d'algorithmes comme

le moindre carré. Dans l'architecture ANFIS proposée dans la figure 4.5, 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 4.5 peut être récrit comme [56]:

$$F=\frac{w1}{w1+w2}f1+\frac{w2}{w1+w2}f2 \qquad \text{II.14}$$

$$=(\bar{w_1}x)p_1+(\bar{w_1}y)q_1+(\bar{w_1})r_1+(\bar{w_2}x)p_2+(\bar{w_2}y)q_2+(\bar{w_2})r_2$$

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

  S1= $\{\{a_{11}, b_{11}, c_{11}\}, \{a_{12}, b_{12}, c_{12}\},\ldots, \{a_{1p}, b_{1p}, c_{1p}\},\ldots, \{a_{np}, b_{np}, c_{np}\}\}$ II.15

  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)

  S2 = $\{p_1, p_2, p_3\ldots, q_1, q_2, q_3\ldots, r_1, r_2, r_3\ldots\}$ II.16

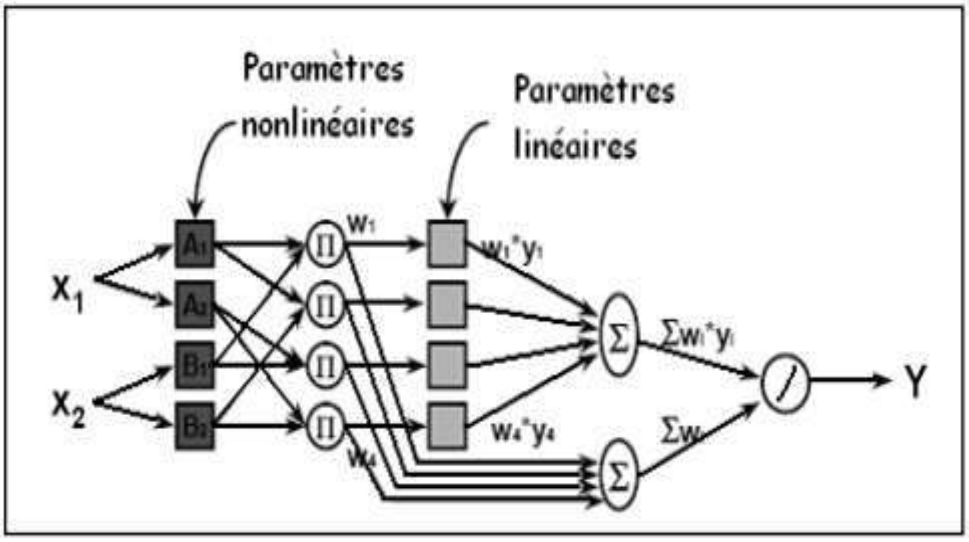


Figure II.21: Méthode d'apprentissage Hybride.[56]

Tableau II.4 : Les paramètres à ajuster d'un système ANFIS.

	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)	moindres carrés	Fixe

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).[56]
- **Passage en arrière**: S2 est fixe et S1 est calculé en utilisant l'algorithme de **Rétro –Propagation**

A. **Rétro Propagation de l'ANFIS :**

Mesure d'erreur E_k pour l'entrée k iemme donné d'apprentissage:

$$E_k=\sum_{i=1}^{N(L)}(di - xLi)^2 \qquad \text{II.17}$$

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

di : Iemme composant de vecteur de sortie désiré

x_{Li} : Iemme composant de vecteur de sortie de réel (de l'ANFIS)

Mesure d'erreur globale E:

$$E =\sum_{k=1}^{k} Ek \qquad \text{II.18}$$

Pour chaque paramètre ($\alpha \in S_1$) sont modifies en suivant l'équation :

$$\Delta\alpha_i=-\eta\frac{dE}{d\alpha i} \qquad \text{II.19}$$

Où | est une constante positive appelée **pas d'apprentissage**). [56]

II.3.4.3 Les 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. [56]

II.4 Machines à vecteurs de support (Support Vector Machines) (SVM)

Le classifieur SVM a été conçu pour une séparation de deux ensembles de donnée. Il est considéré donc comme un classifieur binaire.

Le but de SVM est de trouver un hyperplan qui va séparer et maximiser la marge de séparation entre deux classes. Le problème de recherche de l'hyperplan séparateur possède une formulation duale. Ceci est particulièrement intéressant car, sous cette formulation duale, le problème peut être résolu au moyen de méthode d'optimisation quadratique.

Différents algorithmes d'optimisation ont été développés parmi eux l'algorithme SMO (optimisation minimale et séquentielle) qui est un algorithme rapide proposé par platt pour résoudre le problème de programmation quadratique des SVM.

II.4.1 Historique de SVM

L'origine des machines à vecteurs de support (SVM) remonte à 1975 lorsque Vapnik et Chervonenkis proposèrent le principe du risque structurel et la dimension VC pour caractériser la capacité d'une machine d'apprentissage. A cette époque, Ce principe n'a pas trouvé place et il n'existait pas encore un modèle de classification solidement appréhendé pour être utilisable. Il a fallu attendre jusqu'à l'an 1982 pour que Vapnik propose un premier classificateur basé sur la minimisation du risque structurel baptisé SVM.[57]

II.4.2 C'est quoi un support à vecteur machine ?

Les Support Vector Machines (SVM) 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. [57]

Les SVM fournissent une approche très intéressante de l'approximation statistique. Souvent, le nombre des exemples pour l'apprentissage est insuffisant pour que les estimateurs fournissent un modèle avec une bonne précision. D'un autre côté, l'acquisition d'un grand nombre d'exemples s'avère être souvent très coû-teuse et peut même mener à des problèmes de sur-apprentissage dans le cas ou la capacité du modèle est très complexe. Pour ces deux raisons, il faut arriver à un compromis entre la taille des échantillons et la précision recherchée. Dans ces cas spécifiques comme la reconnaissance de formes, il serait intéressant de trouver une mesure de la fiabilité de l'apprentissage, et d'avoir une mesure du taux d'erreur qui sera commis durant la phase de test. Ces nouvelles techniques unifient deux théories : Minimisation du risque empirique et Capacité d'apprentissage d'une famille de fonctions. C'est la Minimisation du Risque Structurel. [57]

II.4.3 Le principe des SVM

Le principe des SVM consiste à projeter les données de l'espace d'entrée (appartenant à deux classes différentes) non-linéairement séparables dans un espace 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 [57] :

_ 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. La (Figure II.21) représente le principe de la technique SVM.

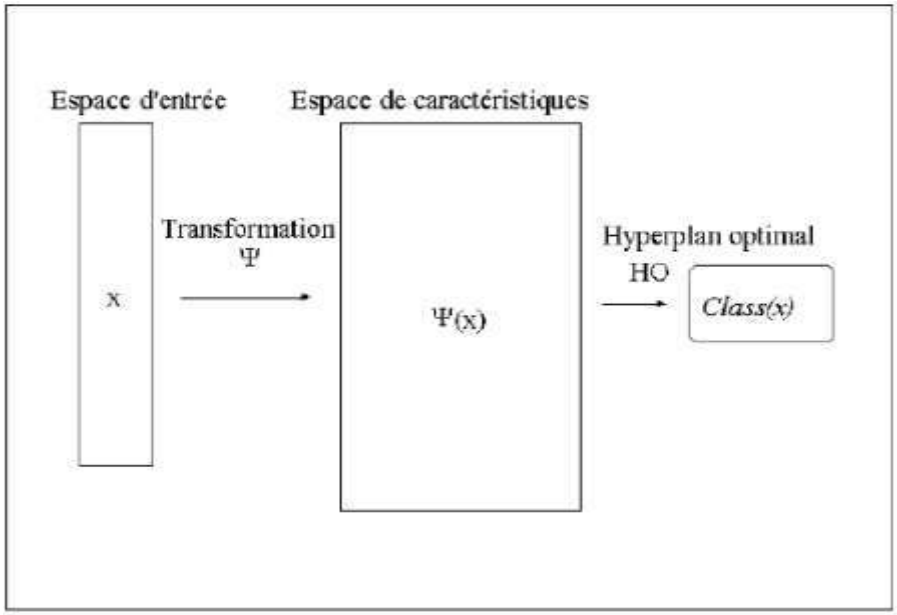


Figure II.22: Principe des techniques SVM. [57]

II.4.4 Notions sur l'apprentissage statistique:

D'après Mari & Napoli (1996), une classification, c'est mettre en évidence, d'une part, des relations entre des objets et, d'autre part les relations entre ces objets et leurs paramètres. Il s'agit de construire une partition de l'ensemble des objets en un ensemble de classes qui soient les plus homogènes possible .La classification, a donc deux objectifs à atteindre :

- Trouver un modèle capable de représenter la répartition des données (catégorisation).
- Définir de manière formelle l'appartenance à l'une ou l'autre des classes de toute nouvelle donnée (généralisation).En effet la classification a pour but de réduire l'espace de recherche dans une base de données lors du processus d'identification. En pratique, on peut rencontrer deux catégories de problèmes de classification, la classification supervisée et non-supervisée :
- **Apprentissage supervisé:** dans ce type d'apprentissage, on cherche à : Estimer une fonction f'(x) qui est la relation entre les objets et leurs classes. Les objets utilisés comme données d'apprentissages sont accompagnés par la classe à laquelle ils appartiennent.
- **Apprentissage non supervisé:** on ne cherche pas cette fois à estimer une fonction mais

on cherche à regrouper les objets ayant des caractéristique commune, les objets utilisés comme données d'apprentissage sont présentés sans leur classes. [58]

II.4.5 SVM principe de fonctionnement général

II.4.5.1 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 [59].

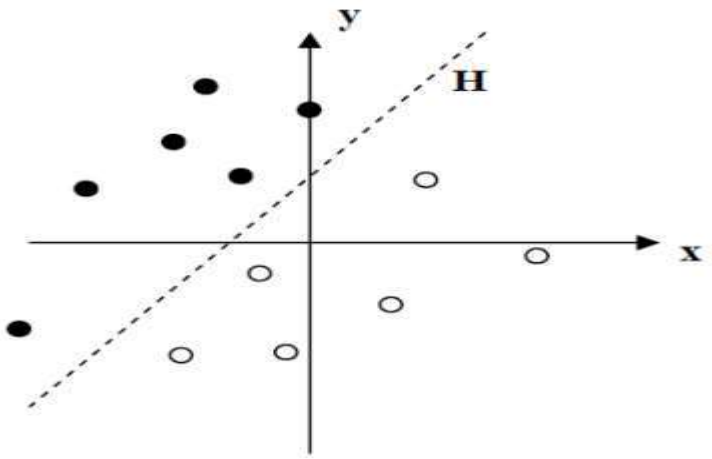


Figure II.23 : Exemple d'un hyperplan séparateur. [59]

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

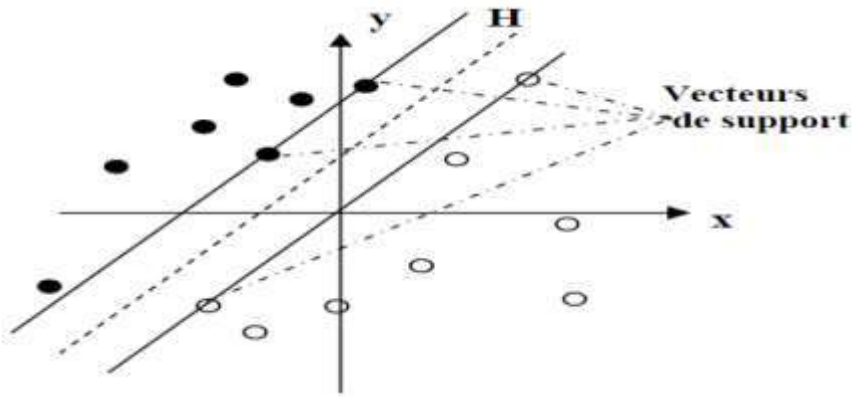


Figure II.24: Exemple de vecteurs de support [59].

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 » [57].

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 [57].

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 [59].

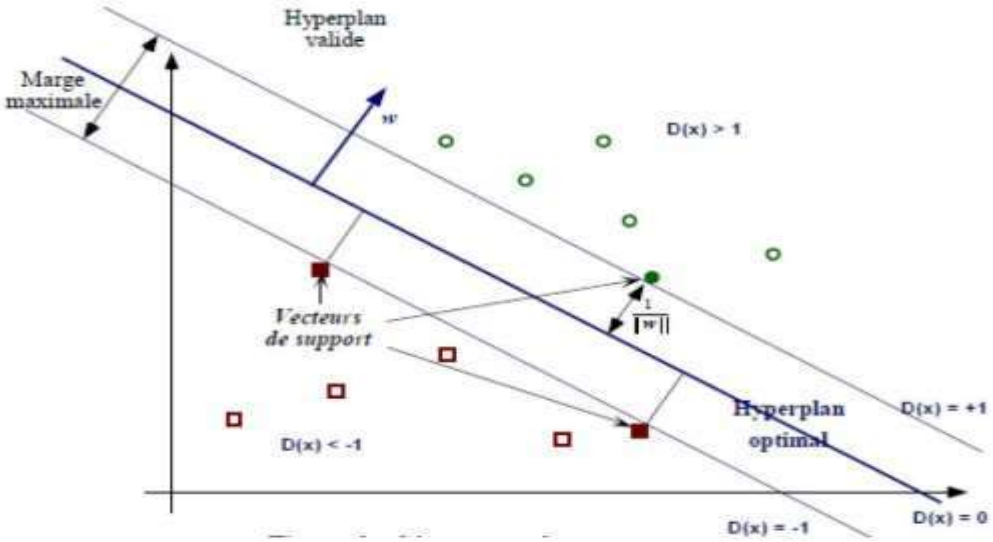


Figure II.25 : Exemple de marge maximal (hyperplan valide) [59].

II.4.5.2 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 [59].

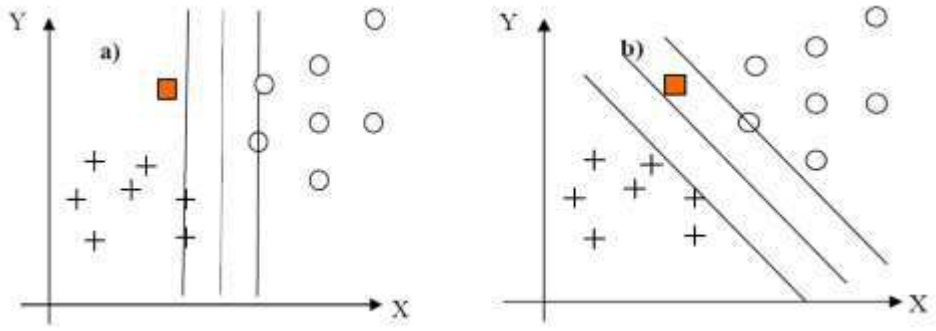


Figure II.26 :a) Hyperplan avec faible marge, **b)** Meilleur hyperplan séparateur [59].

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 « + ».

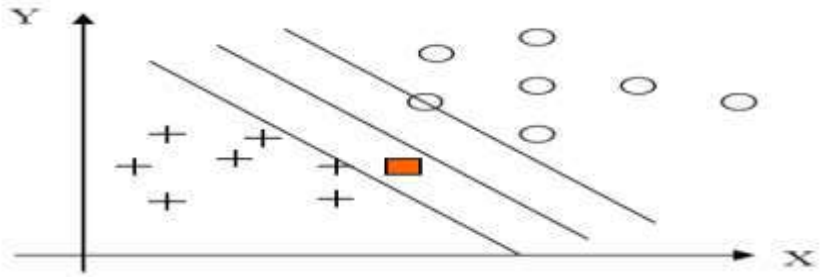


Figure II.27: Exemple de classification d'un nouvel élément [59].

II.4.5.3 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 [57].

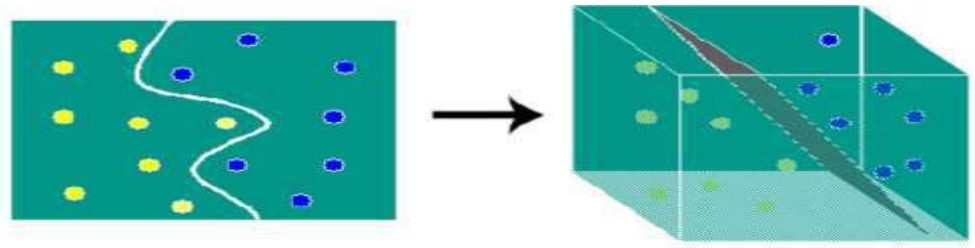


Figure II.28 : a) Cas linéairement séparable, **b)** Cas non linéairement séparable [60].

II.4.5.4 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 redescription ».En effet, intuitivement, plus la dimension de l'espace de redescription est grande, plus la probabilité de pouvoir trouver un hyperplan séparateur entre les exemples est élevée. Ceci est illustré par le schéma suivant [59]:

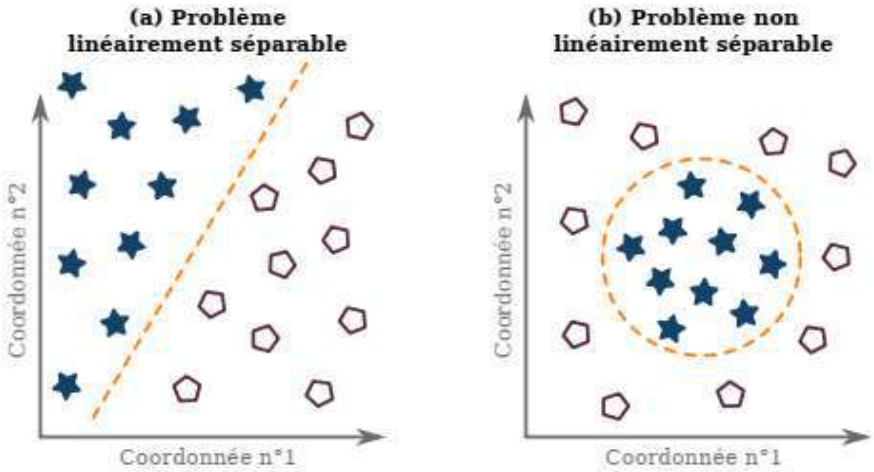


Figure II.29 : Exemple de changement de l'espace de données. [59].

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 redescription de plus grande dimension. Cette transformation non linéaire est réalisée via une fonction noyau [59]. 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 la placien [61].

II.4.5.5 Illustration de transformation de cas non linéaire : le cas XOR

Le cas de XOR n'est pas linéairement séparable, si on place les points dans un plan à deux dimensions, on obtient la figure suivante : Coordonnées des points : (0,0) ; (0,1) ; (1,0) ; (1,1)

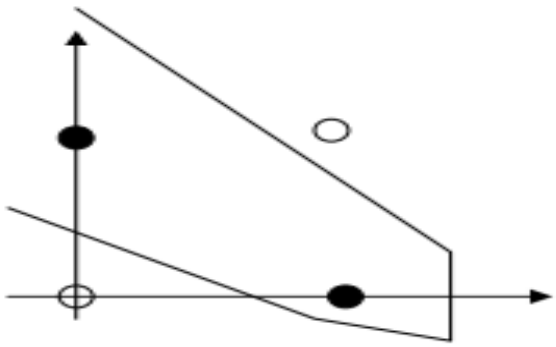


Figure II.30 : Illustration de cas non linéairement séparable (le cas XOR) [62].

Si on prend une fonction polynomiale (x, y) → (x, y, z) qui fait passer d'un espace d dimensions 2 à un espace de dimension 3, on obtient un problème en trois dimensions linéairement séparable :

(0,0) → (0, 0,0)　　(1,0) → (1, 0,0)
(0,1) → (0, 1,0)　　(1,1) → (1, 1,1)

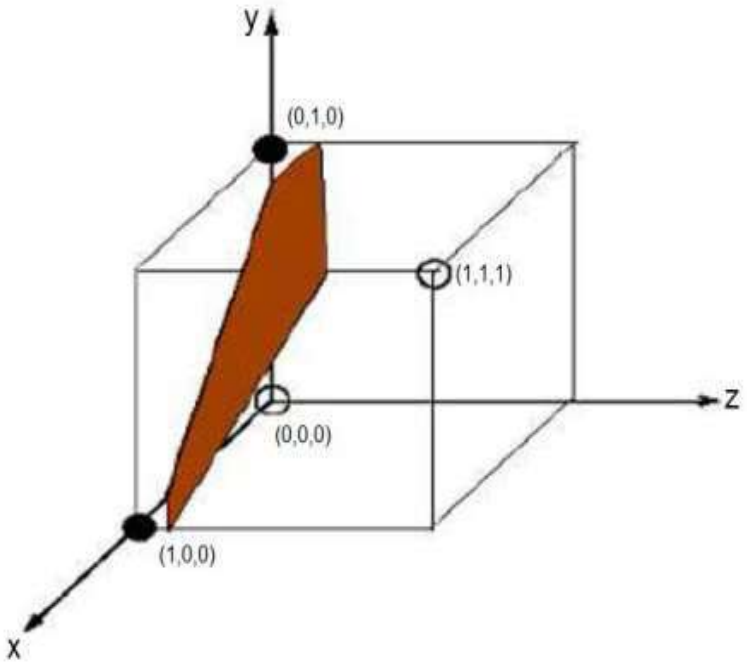


Figure II.31 : Illustration de passage d'un espace 2D à un espace 3D [59].

II.4.6 Fondement mathématique

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

II.4.6.1 Problème d'apprentissage

La notion d'apprentissage étant importante, nous allons commencer par effectuer un rappel. L'apprentissage par induction permet d'arriver à des conclusions par l'examen d'exemples particuliers. Il se divise en apprentissage supervisé et non supervisé. Le cas qui concerne les SVM est l'apprentissage supervisé. Les exemples particuliers sont représentés par un ensemble de couples d'entrée/sortie. Le but est d'apprendre une fonction qui correspond aux exemples vus et qui prédit les sorties pour les entrées qui n'ont pas encore été vues. Les entrées peuvent être des descriptions d'objets et les sorties la classe des objets donnés en entrée. [63]

On s'intéresse à un phénomène f (éventuellement non déterministe) qui, a partir d'un certain jeu d'entrées x, produit une sortie y = f(x).

Le but est de retrouver cette fonction f à partir de la seule observation d'un certain nombre de couples entrée-sortie {(xi; yi) : i = 1, .., n} afin de " prédire " d'autres événements.

On considère un couple (X, Y) de variables aléatoires a valeurs dans **X x Y**. Seul le cas **Y** = {-1, 1} (classification) nous intéresse ici (on peut facilement étendre au cas Card (**Y**) = m > 2 et au cas **Y** =R). La distribution jointe de (X, Y) est inconnue.

Sachant qu'on observe un échantillon S = {(X1, Y1),..., (Xn, Yn)} de n copies indépendantes de (X, Y), on veut: construire une fonction h : X → Y telle que P (h(X) != Y) soit minimale. [62]

II.4.6.2 Classification a valeurs réelles

Plutôt que de construire directement h : **X**→ {-1, 1}, on construit :

f : **X**→**R** (ensemble des réels).

La classe est donnée par le signe de f ;

h = signe(f).

L'erreur se calcule avec P (h(X) != Y) = P (Yf(X) ≤0). Ceci donne une certaine idée de la confiance dans la classification. Idéalement, |Yf(X)| est proportionnel a P(Y|X). Yf(X) représente la marge de f en (X, Y).

Le but à atteindre est la construction de f et donc h. Nous allons voir comment y parvenir.[62]

- **Transformation des entrées**

Il est peut être nécessaire de transformer les entrées dans le but de les traiter plus

facilement.

X est un espace quelconque d'objets.

On transforme les entrées en vecteurs dans un espace de caractéristiques **F** (feature espace) par une fonction :

Φ: X → F

F n'est pas nécessairement de dimension finie mais dispose d'un produit scalaire (espace de Hilbert). L'espace de Hilbert est une généralisation de l'espace euclidien qui peut avoir un nombre infini de dimensions.

La non-linéarité est traitée dans cette transformation, on peut donc choisir une séparation linéaire (on verra plus loin comment on arrive à ramener un problème non linéaire en un problème linéaire classique).

Des 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. [62]

❖ **Problème primal**

Un point (x; y) est bien classe si et seulement si yf(x) > 0

Comme le couple (w, b) est défini à un coefficient multiplicatif prés, on s'impose yf(x) ≥ 1

On en déduit (en s'appuyant également sur le paragraphe précédent), le problème de minimisation sous contraintes suivantes :

$\min \frac{1}{2}\|w\|2$ $\forall i, y_i(w.x_i W+b)>1$

Il peut être en effet plus aisé de minimiser ||w||2 plutôt que directement ||w||. [62]

II.4.7 Application des SVM

- Les avantages théoriques (minimisation de l'erreur empirique et structurelle) et pratiques (algorithmes optimisés) des SVM en ont fait un outil très prisé dans de nombreux problèmes pratiques de classification.
- Dans bien des cas, il s'agit de construire un noyau (donc une mesure de similarité) adapté aux données à traiter. [64]

II.4.7.1 Exemple D'application de SVM

- Classification de données biologiques/physiques.
- Classification de documents numériques.
- Classification d'expressions faciales.
- Classification de textures.
- E-Learning.
- Détection d'intrusion.
- Reconnaissance de la parole.
- CBIR : Content Based Image Retrieval. [64]

II.4.8 Avantages

- Capacité à traiter de grandes dimensionnalités (#variables élevé).
- Robuste même quand le rapport ''#observations / #variables'' est inversé.
- Traitement des problèmes non linéaires avec le choix des noyaux.
- Non paramétrique.
- Robuste par rapport aux points aberrants (contrôlé avec le paramètre C).
- points supports donne une bonne indication de la complexité du problème traité.
- Souvent performant dans les comparaisons avec les autres approches.
- Paramétrage permet de la souplesse (ex. résistance au sur-apprentissage avec C). [64]

II.5 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 faciliter la résolution d'un problème mathématique.

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

Chapitre III : Résultats et interprétations

Chapitre III : Résultats et interprétations

III.1 Introduction

La littérature sur les liquides ioniques propose aujourd'hui des bases de données de mesures expérimentales pour les différentes propriétés physico-chimiques.

Les techniques de modélisation décrites dans le chapitre II ont été appliquées aux données expérimentales de la capacité calorifique pour 17 mélanges binaires (LI+ Eau/Solvants organiques). Dans ce chapitre on vient de présenter la base de données élaborée ainsi que les résultats de modélisation par les méthodes de RNA, ANFIS, SVM et leurs interprétations.

III.2 Elaboration de la base de données expérimentale de la capacité calorifique :

La base de données élaborée regroupe des données expérimentales de la capacité calorifique des mélanges binaires qui sont trouvées à différentes températures et compositions du mélange. Les cations et les anions constituant les LIs considérés dans cette études sont représentés dans les tableaux III.1 et III.2 respectivement. La source et les domaines de température et de compostions des données des 17 mélanges binaires considérés dans cette étude sont résumés dans le tableau III.3.

Tableau III.1 : La liste des cations.

N	Nom du cation	Abréviation	famille
1	1-butyl-3-methylimidazolium	[C4MIm]	Imidazolium
2	1-Hexyl-3-methylimidazolium	[C6MIm]	
3	1-octyl-3-methylimidazolium	[C8MIm]	
4	N-octylisoquinolinium	[C8iQuin]	Quinolinium
5	N-hexylisoquinolinium	[HiQuin]	
6	1-Butyl-3-methylpyridinium	[bmpyr]	pyridinium
7	1-butyl-3-methylpyridinium	[bpyr]	
8	1-ethyl-1-methylmorpholinium	[EMMOR]	morpholinium
9	1-ethyl-1-methyl-piperidinium	[EMPIP]	piperidinium
10	1-ethyl-1-methylpyrrolidinium	[EMPYR]	pyrrolidinium
11	pyrrolidinium	[Pyrr]	

Tableau III.2 : La liste des anions.

N	Nom de l'anion	Abréviation
1	Tetrafluoroborate	[BF4]
2	Trifluorométhylsulfonyl	[NTf2]
3	Hexafluorophosphate	[PF6]
4	Methylsulfate	[MeSO4]
5	Trifluoromethylsulfonate	[TfO]
6	Ethylsulfate	[EtSO4]
7	Thiocyanate	[SCN]
8	Nitrate	[NO3]

Tableau III.3 : Source et domaines des données expérimentales des mélanges binaires étudiés.

N	LI	solvant	T(K)	X_{1LI}	C_{p1}	C_{p2}	Np	Référence
1	[C6MIm][BF4]	acetonitrile	[283,15-323,15]	[0,0000-1,0000]	[90,0-93,0]	[425,0-445,8]	91	[65]
2	[C8MIm][BF4]	acetonitrile	[283,15-323,15]	[0,0000-1,0000]	[90,0-93,0]	[429,6-513,3]	99	[65]
3	[C8iQuin][NTf2]	Benzene	[288,15-338,15]	[0,0000-1,0000]	[134,0-145,0]	[761,0-798,0]	99	[66]
4	[C8iQuin][NTf2]	Butan-1-ol	[288,15-338,15]	[0,0000-1,0000]	[169,0-207,0]	[761,0-798,0]	100	[66]
5	[bmpyr][BF4]	éthanol	[293,15-318,15]	[0,0000-1,0000]	[111,3-122,1]	[385,8-399,3]	96	[65]
6	[C8MIm][BF4]	méthanol	[283,15-323,15]	[0,0000-1,0000]	[78,6-87,0]	[423,2-514,2]	143	[65]
7	[bpyr][BF4]	Nitromethane	[293,15-318,15]	[0,0000-1,0000]	[106,6-108,6]	[385,8-399,3]	84	[67]
8	[C4MIm][PF6]	Eau	[303,20-353,20]	[0,0000-2,0000]	[75,2-75,7]	[413,1-442,5]	45	[65]
9	[bpyr][BF4]	Eau	[293,15-318,15]	[0,0000-1,0000]	[75,2-75,3]	[385,8-399,3]	96	[67]
10	[C4MIm][BF4]	Eau	[303,20-353,20]	[0,2000-0,8000]	[75,2-75,7]	[368,4-390,9]	44	[65]
11	[C4MIm][MeSO4]	Eau	[303,20-353,20]	[0,2000-0,8000]	[75,2-75,7]	[385,5-405,5]	43	[65]
12	[C4MIm][TfO]	Eau	[303,20-353,20]	[0,2000-0,8000]	[72,2-75,7]	[441,9-466,6]	44	[65]
13	[EMMOR][EtSO4]	Eau	[288,15-383,15]	[0,0000-1,0000]	[75,2-76,1]	[443,0-489,0]	180	[68]
14	[EMPIP][EtSO4]	Eau	[288,15-383,15]	[0,0000-1,0000]	[75,2-76,1]	[422,0-483,0]	240	[68]
15	[EMPYR][EtSO4]	Eau	[288,15-383,15]	[0,0000-1,0000]	[75,2-76,1]	[413,0-455,0]	160	[68]
16	[HiQuin][SCN]	Eau	[288,15-343,15]	[0,0000-1,0000]	[75,2-75,5]	[433,0-463,0]	108	[69]
17	[Pyrr][NO3]	Eau	[298,15-298,15]	[0,0000-1,0000]	[75,3-75,3]	[228,0-228,0]	12	[70]

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 capacité calorifique du mélange C_{pm} comme fonction de la Température (K) la fraction molaire X_{LI} (ou X_1) du LI et les capacités calorifiques C_{P1} et C_{P2}:

$$C_{pm} = f\,(T, X_{LI}, C_{P1}, C_{P2}) \qquad \text{III.1}$$

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

Pour les trois techniques l'ensemble des données d'apprentissage est constitué de 70% des données choisies aléatoirement par l'utilisation de la fonction ***dividerand*** de MATLAB 2019. 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 MATLAB pour calculer les 15 valeurs statistiques et les trois 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.

III.3.4 Modélisation par RNA

Nous avons expérimenté l'algorithme d'apprentissage de retro-propagation de Levenberg-Marqhardt (fonction ***trainlm*** de MATLAB) et l'algorithme de la régularisation Bayisienne (fonction ***trainbr*** de MATLAB). Ce choix est justifié par le fait que ces deux algorithmes sont considérés comme les meilleures dans plusieurs études antérieures.

Pour la fonction d'activation nous avons expérimentés les fonctions ***logsig*** et ***tansig*** pour les couches cachées et la fonction ***purelin*** pour la couche de sortie.

III.3.4.1 Développement du modèle

Nous avons élaboré un programme sous MATLAB 2019, ou on fait varier de nombre de neurone 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. Les tableaux III.4 et III.5 résument respectivement le calcul des différents critères statistiques et les différentes erreurs pour les trois topologies de modèle RNA. Il est clair que tous les critères statistiques vérifient les conditions d'acceptabilité. Cependant le modèle optimisé en utilisant l'algorithme d'apprentissage ***trainlm*** et la fonction d'activation ***logsig*** donne l'égerment les meilleures valeurs des critères statistiques et des erreurs.

Tableau III.4 : Critères statistiques des modèles du RNA.

	Trainlm logsig			**Trainlm tansig**			**Trainbr logsig**			**Trainbr tansig**		
Critères statistiques	**Train**	**Test**	**Global**	**Train**	**Test**	**Global**	**Train**	**Test**	**Global**	**Train**	**Test**	**Global**
Q2F1	0,9991	0,9992	0,9992	0,9991	0,9990	0,9991	0,9991	0,9991	0,9991	0,9991	0,9992	0,9991
Q2F2	0,9991	0,9992	0,9992	0,9991	0,9990	0,9991	0,9991	0,9991	0,9991	0,9991	0,9992	0,9991
Q2F3	0,9991	0,9991	0,9991	0,9991	0,9990	0,9991	0,9991	0,9990	0,9991	0,9991	0,9991	0,9991
Q2CCC	0,9996	0,9996	0,9996	0,9996	0,9995	0,9996	0,9995	0,9995	0,9995	0,9995	0,9996	0,9996
R^2	0,9991	0,9992	0,9992	0,9991	0,9990	0,9991	0,9991	0,9991	0,9991	0,9991	0,9992	0,9991
R	0,9996	0,9996	0,9996	0,9996	0,9995	0,9996	0,9995	0,9995	0,9995	0,9995	0,9996	0,9996
K	0,9998	1,0004	1,0000	1,0000	1,0003	1,0001	0,9999	0,9994	0,9998	1,0000	1,0004	1,0001
K'	1,0000	0,9995	0,9998	0,9998	0,9995	0,9997	0,9999	1,0004	1,0000	0,9998	0,9994	0,9997
R_0^2	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
$R_0'^2$	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
M	-0,00085	-0,00081	-0,00084	-0,00086	-0,00096	-0,00089	-0,0009	-0,00091	-0,0009	-0,00092	-0,00080	-0,00088
N	-0,00085	-0,00081	-0,00084	-0,00086	-0,00096	-0,00089	-0,0009	-0,00091	-0,0009	-0,00092	-0,00080	-0,00088
R_m	0,9700	0,9706	0,9702	0,9698	0,9679	0,9692	0,9690	0,9688	0,9690	0,9687	0,9709	0,9694
A_f	1,0148	1,0155	1,0150	1,0160	1,0178	1,0166	1,0168	1,0170	1,0169	1,0162	1,0162	1,0162
B_f	1,0005	0,9992	1,0001	1,0007	0,9987	1,0001	1,0007	1,0002	1,0005	1,0004	0,9986	0,9998

Tableau III.5 : Différentes erreurs des modèles de RNA.

	trainlm logsig			**trainlm tansig**			**trainbr logsig**			**trainbr tansig**		
	Train	**Test**	**Global**	**Train**	**Test**	**Global**	**Train**	**Test**	**Global**	**Train**	**Test**	**Global**
ERAM%	1,4736	1,5380	**1,4929**	1,5886	1,7541	1,6383	1,6701	1,6899	1,6761	1,6092	1,6036	1,6075
REQM	4,1922	4,2840	4,2200	4,2523	4,5779	4,3527	4,3419	4,4819	4,3844	4,3133	4,3419	4,3219
EQM	17,5748	18,3527	17,8086	18,0821	20,9568	18,9459	18,8521	20,0870	19,2232	18,6042	18,8520	18,6786

L'évaluation graphique est réalisée à l'aide de diagramme de dispersion (pour les ensembles d'apprentissage, de test, de validation et global), le diagramme de ER% et le diagramme de distribution de ER%. Les figures III.1 à III.4 montrent respectivement le diagramme de dispersion de la capacité calorifique calculée en fonction de la capacité calorifique expérimentale pour les quatre topologies considérées. 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 l'existence d'un certains nombre de points légèrement éloignés qui seront élucidés par la suite à travers une analyse de diagnostic des points aberrants.

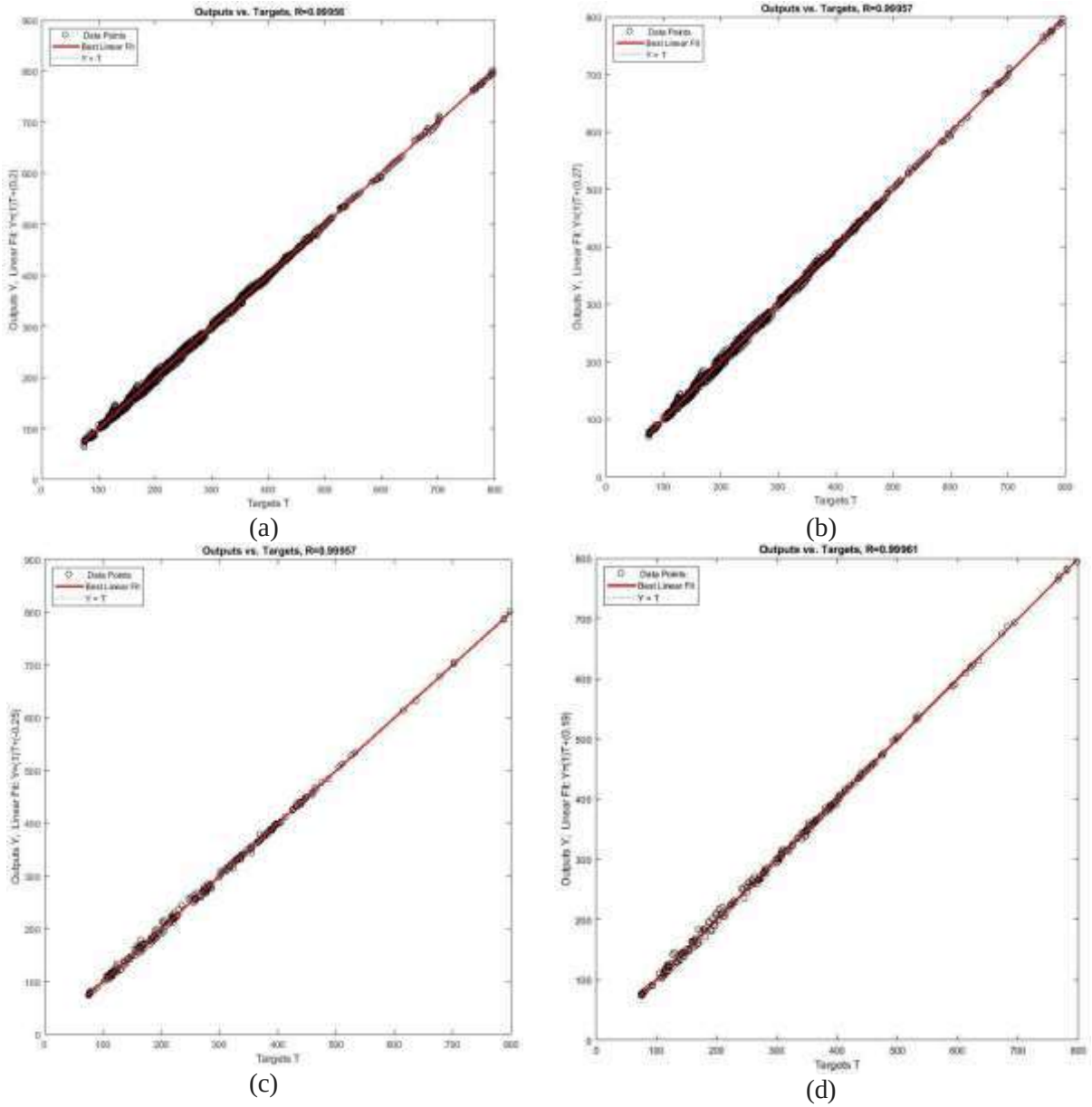
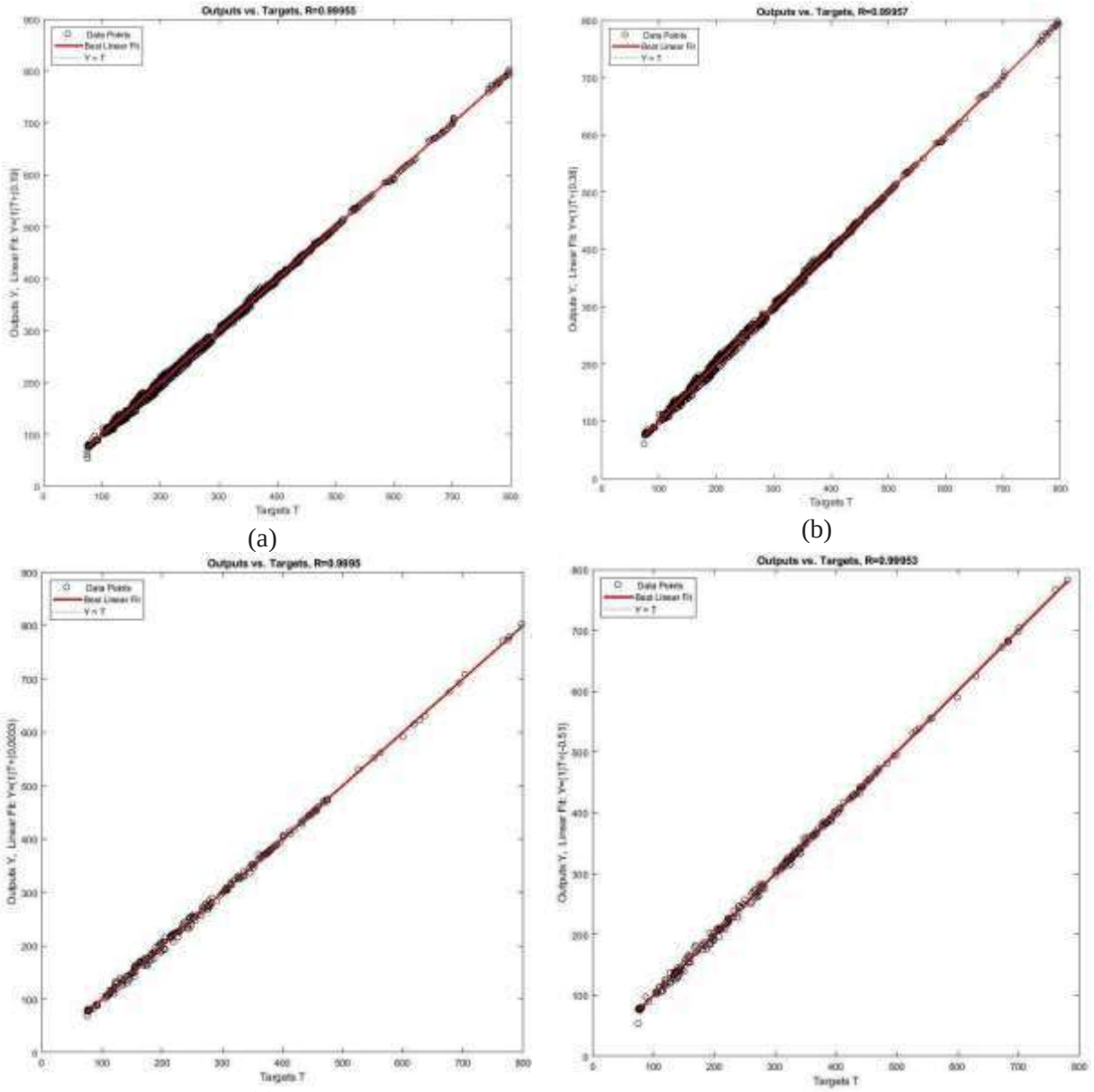


Figure III.1 : Diagramme de dispersion de la capacité calorifique calculée en fonction de la capacité calorifique expérimental : (a) Base globale, (b) Ensemble d'apprentissage, (c) Ensemble de validation, (d) Ensemble du test par le modèle RNA « ***trainlm, logsig*** ».



(a) (b)

(c) (d)

Figure III.2 : Diagramme de dispersion de la capacité calorifique calculée en fonction de la capacité calorifique expérimental : (a) Base globale, (b) Ensemble d'apprentissage, (c) Ensemble de validation, (d) Ensemble du test par le modèle RNA « ***trainlm, tansig*** ».

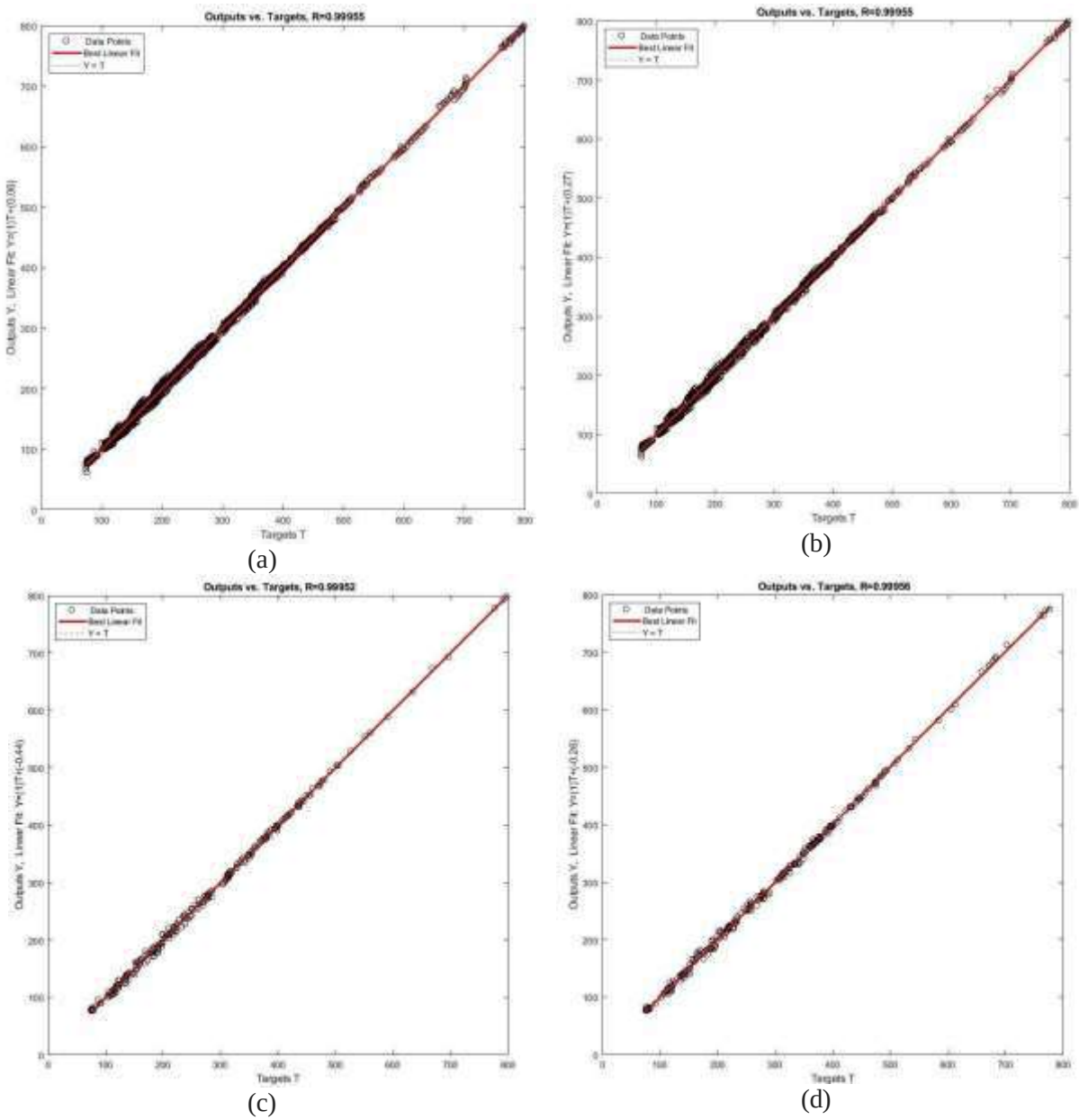


Figure III.3 : Diagramme de dispersion de la capacité calorifique calculée en fonction de la capacité calorifique expérimental : (a) Base globale, (b) Ensemble d'apprentissage, (c) Ensemble de validation, (d) Ensemble du test par le modèle RNA « ***trainbr, logsig*** ».

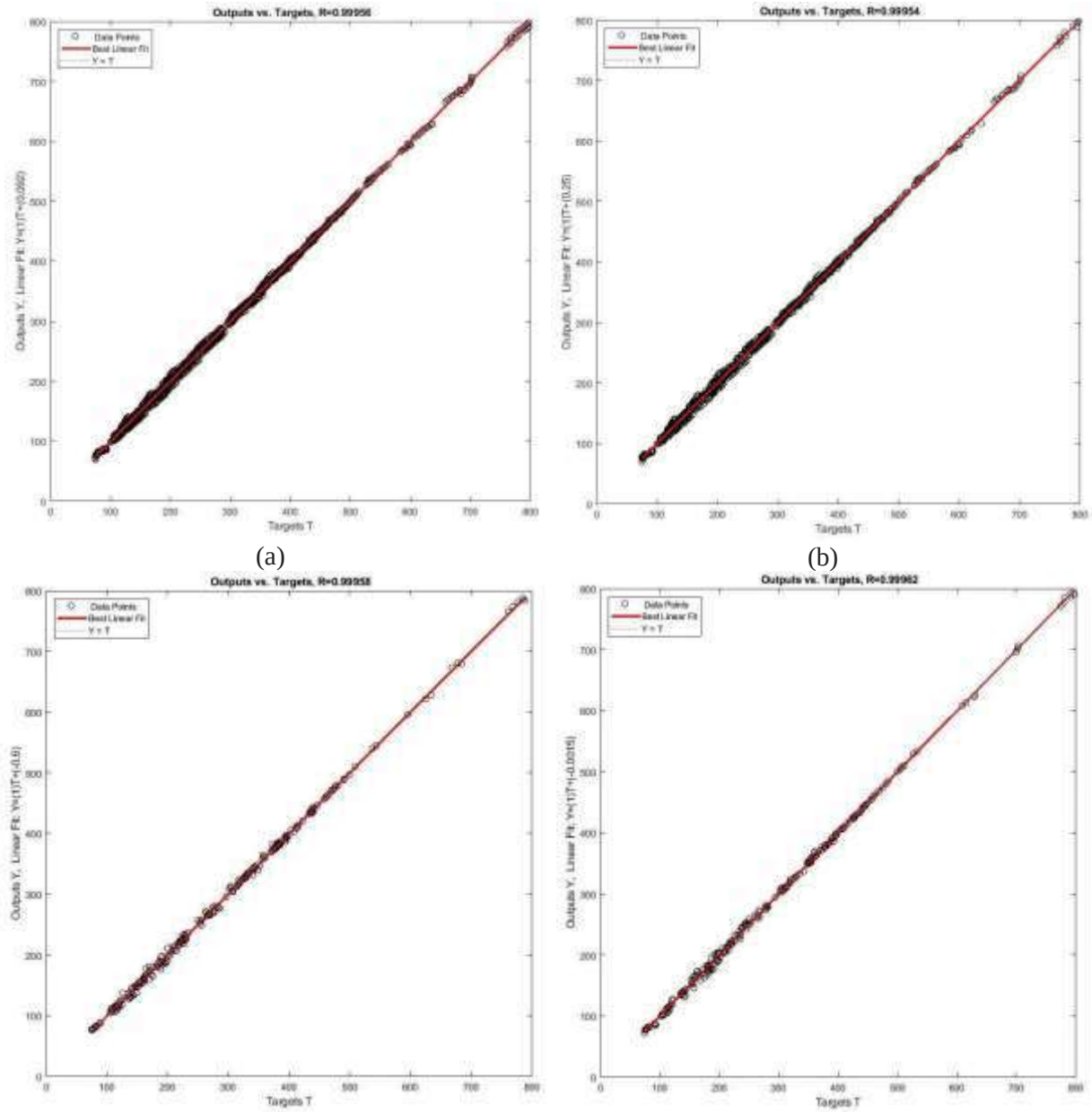


Figure III.4 : Diagramme de dispersion de la capacité calorifique calculée en fonction de la capacité calorifique expérimental : (a) Base globale, (b) Ensemble d'apprentissage, (c) Ensemble de validation, (d) Ensemble du test par le modèle RNA « ***trainbr, tansig*** ».

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 capacité calorifique et le deuxième montre la distribution de la valeur absolue de cette erreur en %. Les figures III.5 à III.8 représentent l'erreur relative en fonction de la capacité calorifique pour les quatre topologies respectivement. Pour les quatre modèles la majorité des points sont situés autour de la ligne zéro. Quantitativement l'ER pour les quelques points aberrant ne dépasse pas 15% pour la topologie optimale.

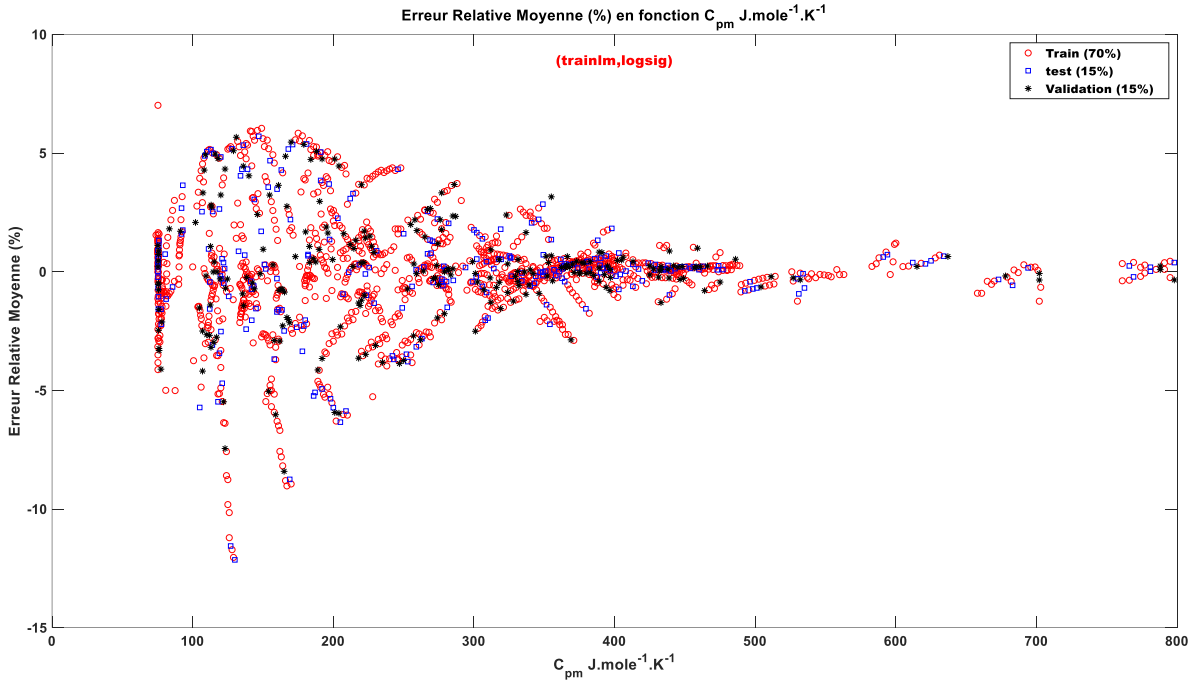


Figure III.5 : L'erreur relative (%) de la capacité calorifique par le modèle de RNA « trainlm, logsig ».

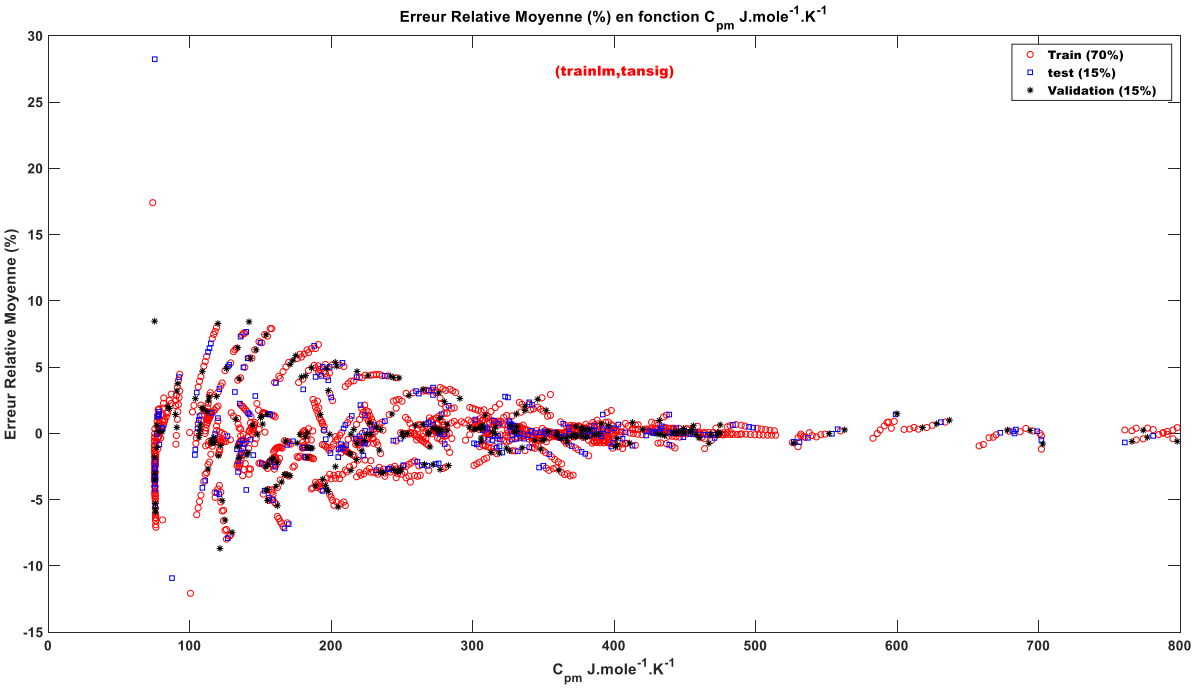


Figure III.6 : L'erreur relative (%) de la capacité calorifique par le modèle de RNA « trainlm, tansig ».

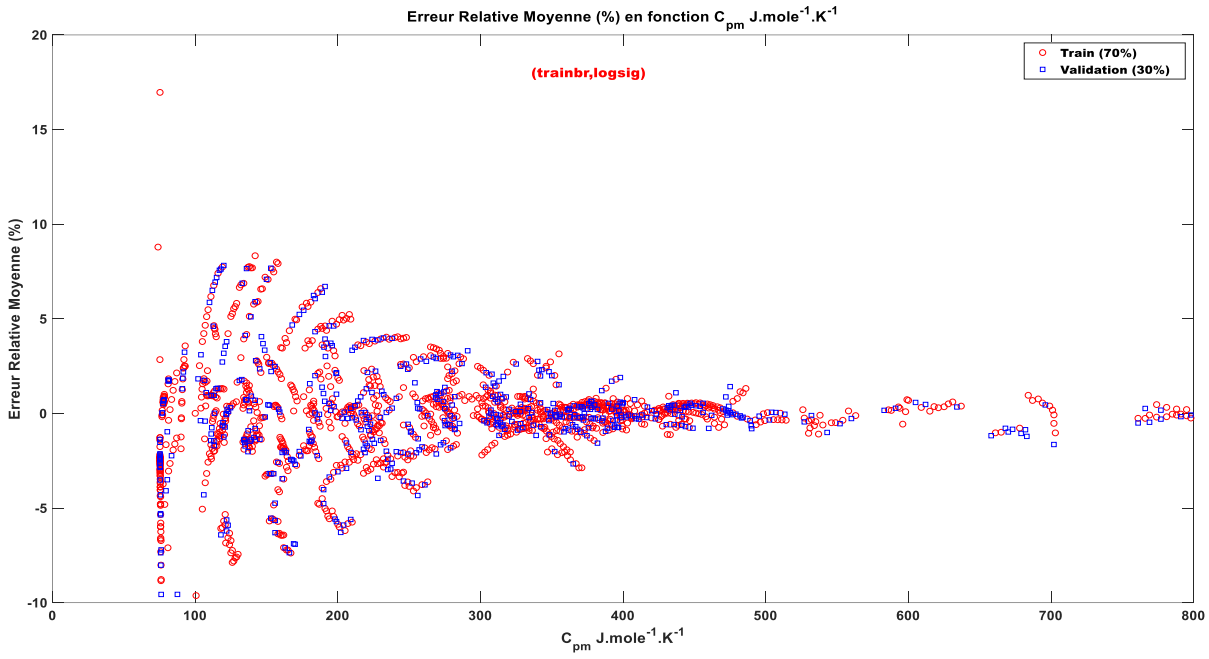


Figure III.7 : L'erreur relative (%) de la capacité calorifique par le modèle de RNA « trainbr, logsig ».

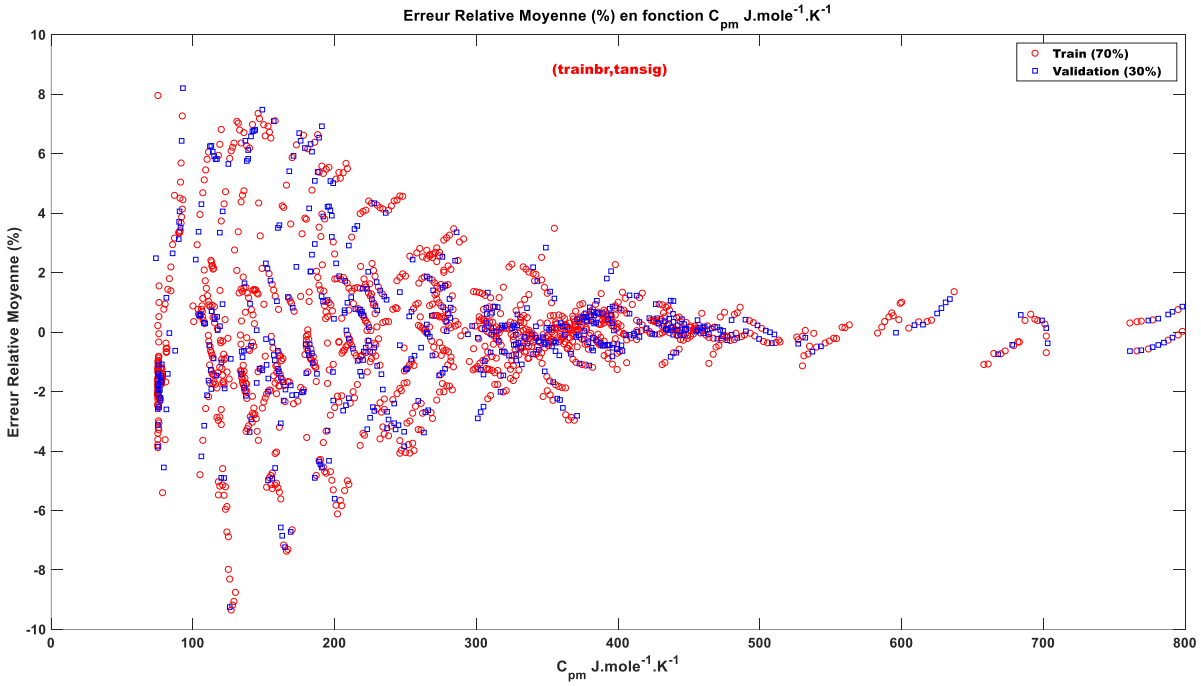


Figure III.8 : L'erreur relative (%) de la capacité calorifique par le modèle de RNA « trainbr, tansig ».

Ces remarques relatives à l'ER sont mieux illustrées sur les diagrammes de distribution des figures III.9 à III.12.

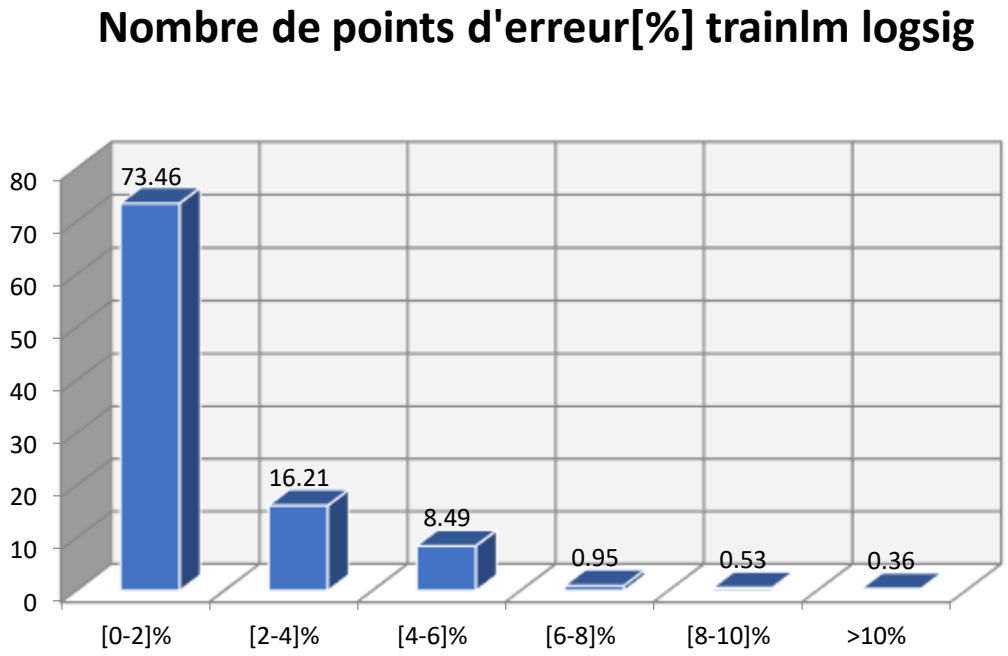


Figure III.9 : Diagrammes de distribution de la valeur absolue de l'ER [%] du modèle RNA « trainlm, logsig ».

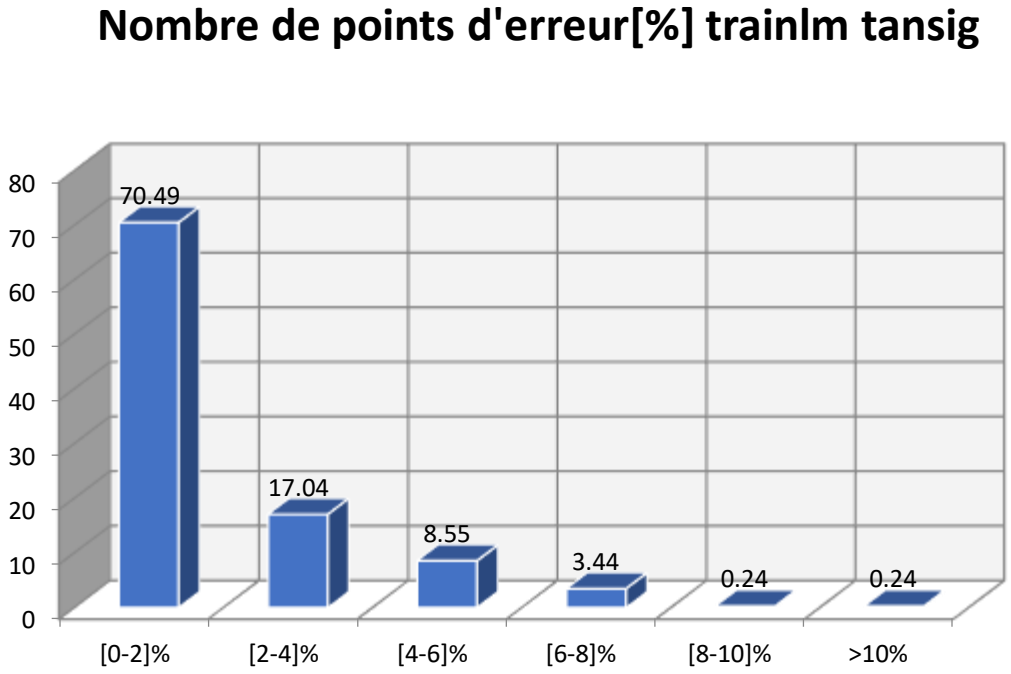


Figure III.10 : Diagrammes de distribution de la valeur absolue de l'ER [%] du modèle RNA « trainlm, tansig ».

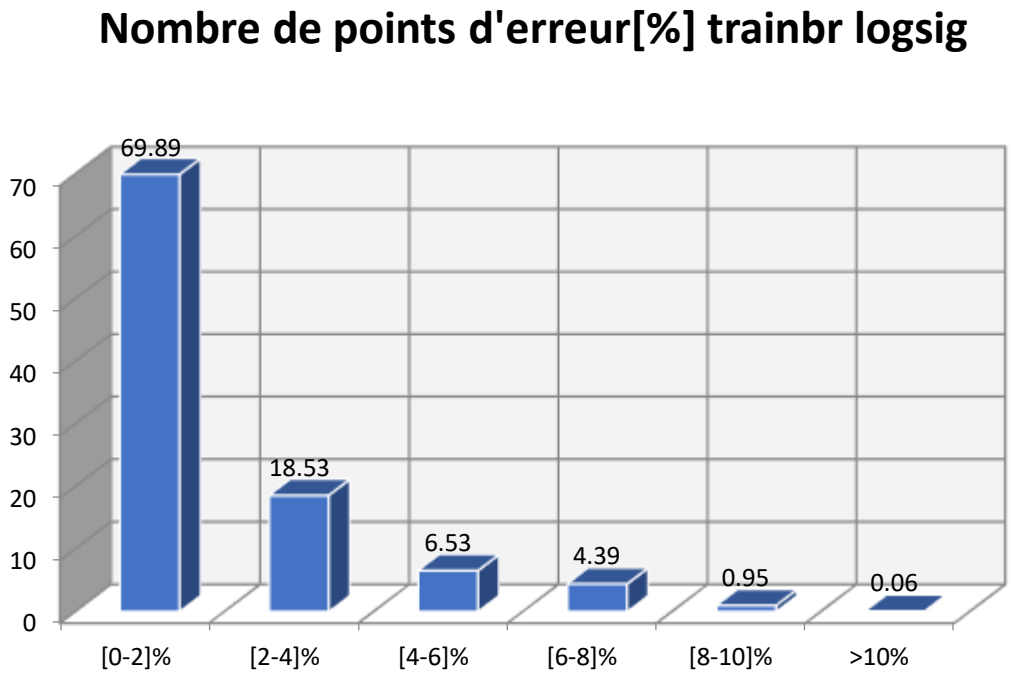


Figure III.11 : Diagrammes de distribution de la valeur absolue de l'ER [%] du modèle RNA « trainbr, logsig ».

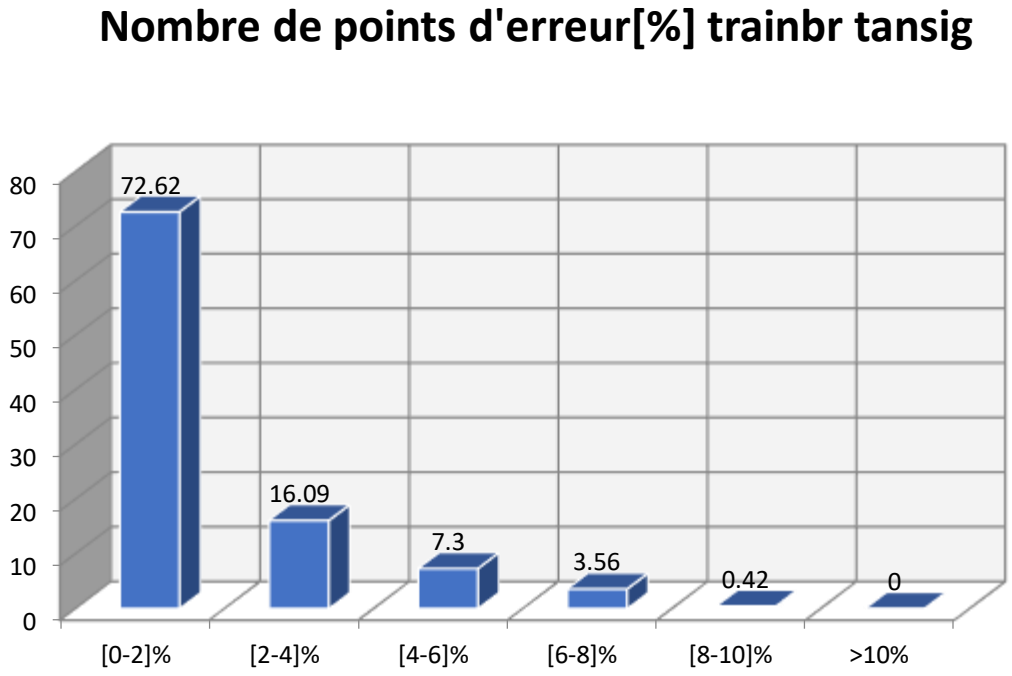


Figure III.12 : Diagrammes de distribution de la valeur absolue de l'ER [%] du modèle RNA « trainbr, tansig ».

III.3.4.2 Analyse de sensibilité

Pour déterminer l'importance relative des variables d'entrée, différentes méthodes statistiques peuvent être appliquées (*Olden et al, 2004 et Gevrey et al, 2003)*

Dans ce travail nous avons adoptés la méthode de Garson et la méthode des poids des connections pour calculer l'importance relative de chaque variable :

(a) La méthode de poids (Connection Weights) [71]

La procédure de partitionnement des poids de connexion pour déterminer l'importance relative des différents intrants a d'abord été proposée par Garson (1991) et répétée par Goh (1995). Le procédé consiste essentiellement à partitionner les poids de connexion à sortie cachée de chaque neurone caché en composants associés à chaque neurone d'entrée. Nous avons suggéré de simplifier cet algorithme qui donne des résultats identiques à l'algorithme initialement proposé:

(1) Pour chaque neurone caché h, divisez la valeur absolue du poids de connexion de couche cachée en entrée par la somme de la valeur absolue du poids de connexion de couche cachée en entrée de tous les neurones d'entrée, c'est-à-dire

For h=1 to nh,
For i=1 to ni,

$$Q_{ih} = \frac{|W_{ih}|}{\sum_{i=1}^{ni}|W_{ih}|}$$

end,
end.

(2) Pour chaque neurone d'entrée i, divisez la somme de Qih pour chaque neurone caché par la somme de chaque neurone caché de la somme pour chaque neurone d'entrée de Qih, multipliez par 100. L'importance relative de tous les poids de sortie attribuables à la une variable d'entrée donnée est alors obtenue.

L'élimination des variables d'entrée (en arrière pas à pas).

1) Avance pas à pas: dix modèles ont été générés, chacun utilisant une seule entrée de variables disponibles. Ensuite, neuf modèles ont été générés, combinant la variable qui a entraîné la plus petite erreur (pour une seule variable d'entrée) avec chacune des variables restantes, cette procédure a été répétée en utilisant des modèles avec trois variables d'entrée, quatre. . . jusqu'à ce que toutes les variables soient ajoutées (Maier et al., 1998). L'ordre d'intégration des variables d'entrée dans le réseau est l'ordre d'importance de leurs contributions.

2) Rétro pas à pas: dix modèles ont été générés, chacun utilisant seulement neuf des variables disponibles comme entrées. La dixième variable manquée pour laquelle les modèles résultants ont donné la plus grande erreur est la plus importante.

(b) La méthode de Garson [72]

Partitionne les poids de connexion à sortie cachée en composants associés à chaque neurone d'entrée en utilisant des valeurs absolues de poids de connexion (voir Garson, 1991). Appelé la méthode des «poids» par Gevrey et al. (2003).

Les figures III.13 et III.14 montrent l'importance relative calculée par les méthodes CW et Garson respectivement pour la méthode RNA trainlm logsig ; puisque RNA lm logsig qui a donner l'ERAM le plus faible parmi les quatre méthodes RNA. Pour les deux méthodes l'importance relative de la température la plus faible (<7%). Cependant la variable la plus importante varie selon la méthode choisie (fraction molaire de LI pour la méthode de Garson ; CP2 pour la méthode de CW).

Les figures III.15 et III.16 montrent la sensibilité relative calculée par les méthodes de Con-weight et Garson respectivement.

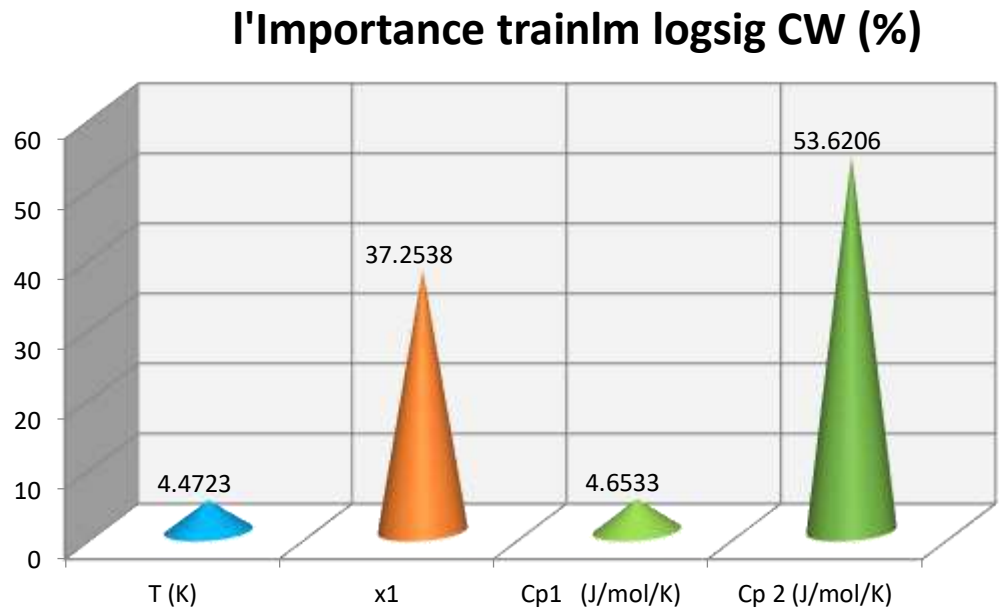


Figure III.13 : L'importance relative des variables par la méthode de Connexion-Weight du modèle RNA « trainlm,logsig ».

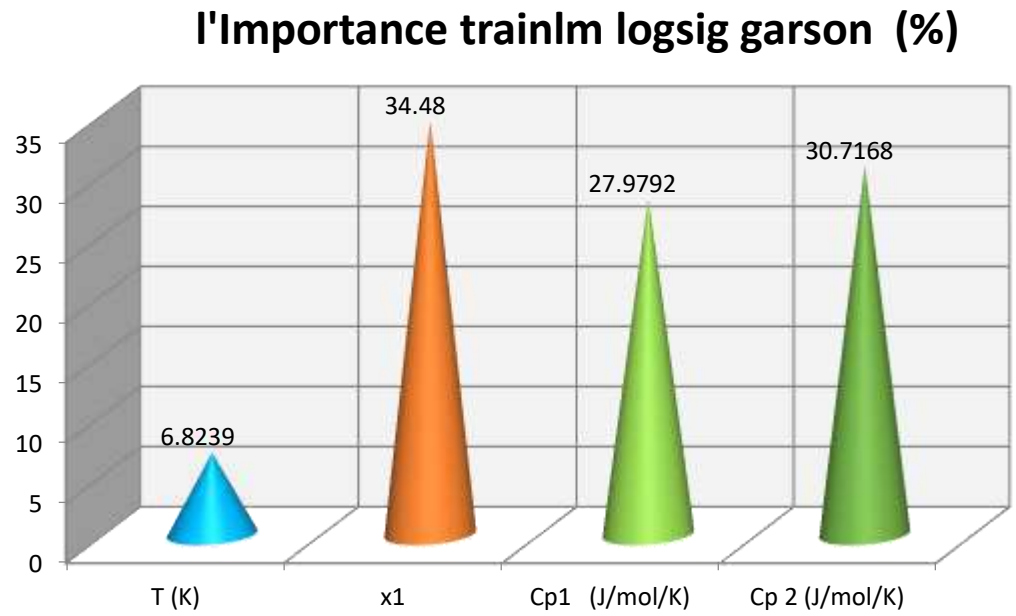


Figure III.14 : L'importance relative des variables par la méthode de Garson du modèle RNA « trainlm,logsig ».

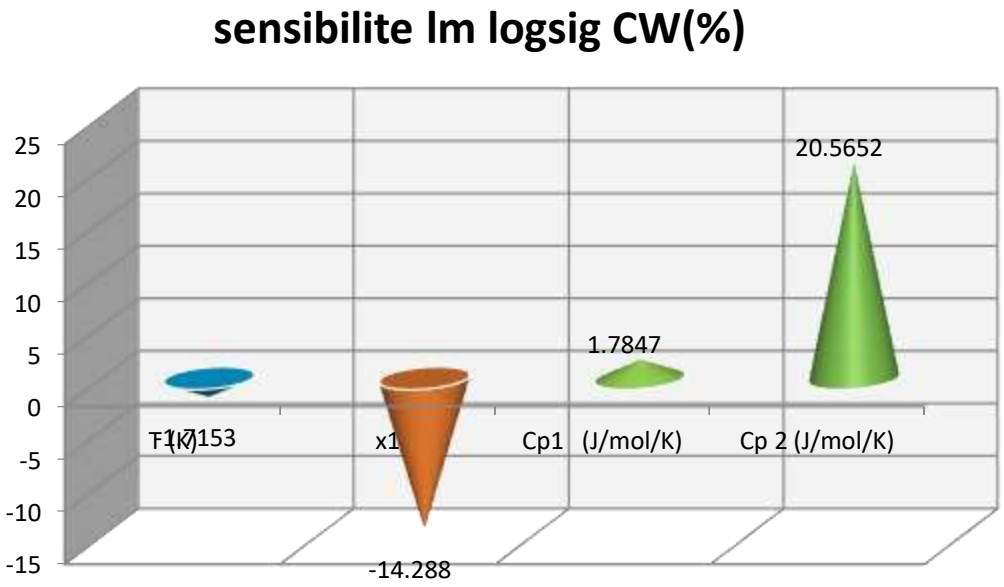


Figure III.15 : La sensibilité par la méthode de Connexion-Weight du modèle RNA «trainlm,logsig ».

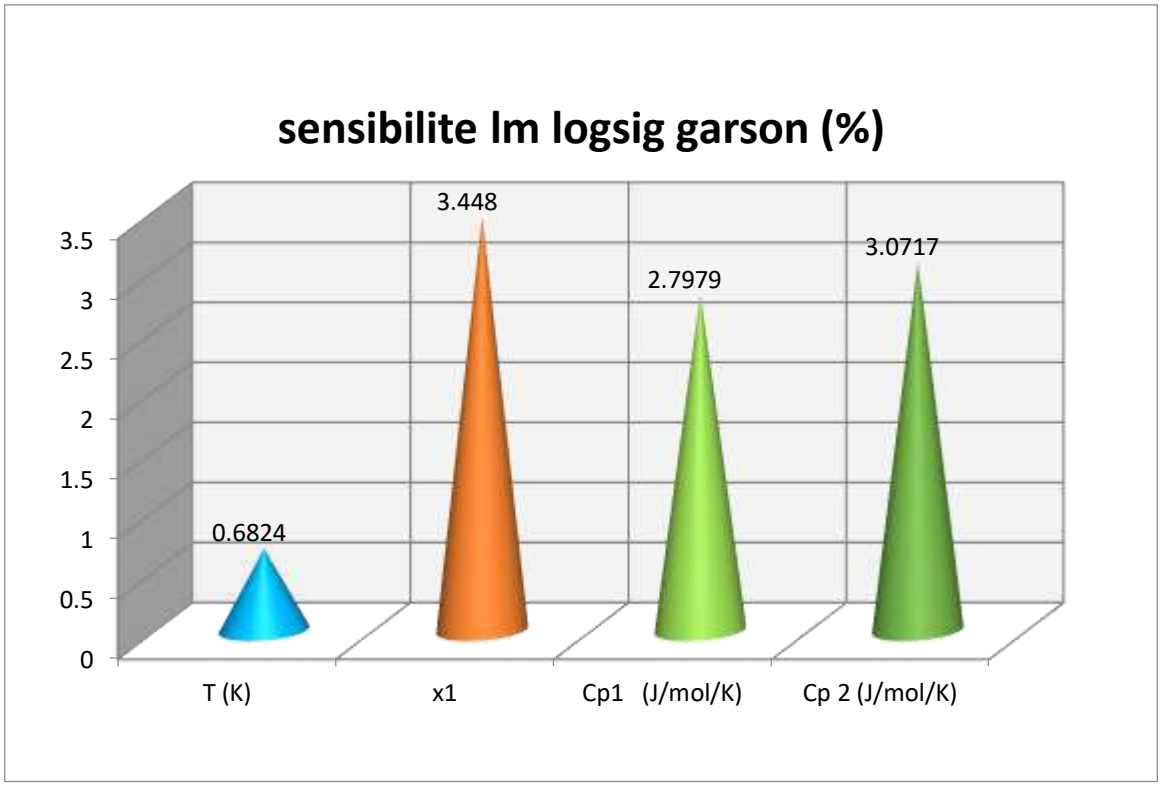


Figure III.16 : La sensibilité par la méthode de Garson du modèle RNA « trainlm,logsig ».

III.3.5 Modélisation par ANFIS

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), 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 système FIS TSK. Les fonctions d'appartenance (Membership Functions MF) ***linear*** de sept types (dsigmf / gbellmf / gaussmf / pimf / psigmf / trapmf / trimf ***)*** ont été utilisées dans la modélisation. Il est essentiel de former le FIS initial pour obtenir de meilleures performances.

Dans cette étude, le FIS initial a été formée selon une méthode prédéfinie dans la boîte à outils de la logique floue MATLAB, appelée méthode hybride. Le tableau III.6 présente les paramètres détaillés pour l'entraînement du FIS principal.

Dans ce travail on élaboré un programme MATLAB ou on fait varier la fonction d'appartenance des entrées (07 fonction comme indiqué dans le tableau III.6) ainsi que le nombre de fonctions d'appartenance associées avec chaque sortie (2 et 3 fonctions). Le modèle optimal est celui qui correspond à 3 fonctions d'appartenance associés avec chaque sorite de type gaussmf.

Tableau III.6 : 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	dsigmf / gbellmf / gaussmf / pimf / psigmf / trapmf / trimf
Fonctions d'appartenance de sortie	Linear
Nombre de Fonctions d'appartenance associées avec chaque sortie	**2 et 3**
Nombre d'entrées	**4**
Nombre de sorties	**1**
Méthode d'optimisation	Hybride (Moindre carrés et backpropagation)
Nombre maximum d'époques d'apprentissage	**30**
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	256

L'évaluation du modèle est réalisée à l'aide d'outils statistiques et graphiques. Les tableaux III.7 et III.8 résument respectivement le calcul des différents critères statistiques et les différentes erreurs du modèle optimal ANFIS gaussfm3. Il est clair que tous les critères statistiques vérifient les conditions d'acceptabilité.

Tableau III.7 : Critères statistiques du modèle ANFIS Gaussmf3 et gbellmf3

	Gaussmf 3			**Gbellmf 3**		
Critères statistiques	**Train**	**Test**	**Global**	**Train**	**Test**	**Global**
Q2F1	0,9997	0,9993	0,9996	0,9997	0,9995	0,9996
Q2F2	0,9997	0,9993	0,9996	0,9997	0,9995	0,9996
Q2F3	0,9997	0,9992	0,9996	0,9997	0,9995	0,9996
Q2CCC	0,9999	0,9997	0,9998	0,9998	0,9997	0,9998
R^2	0,9997	0,9993	0,9996	0,9997	0,9995	0,9996
R	0,9999	0,9997	0,9998	0,9998	0,9997	0,9998
K	1,0000	0,9992	0,9998	1,0000	1,0004	1,0001
K'	0,9999	1,0006	1,0001	0,9999	0,9995	0,9995
R_0^2	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
$R_0'^2$	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
M	-0,000286	-0,000668	-0,000412	-0,000286	-0,000668	-0,000412

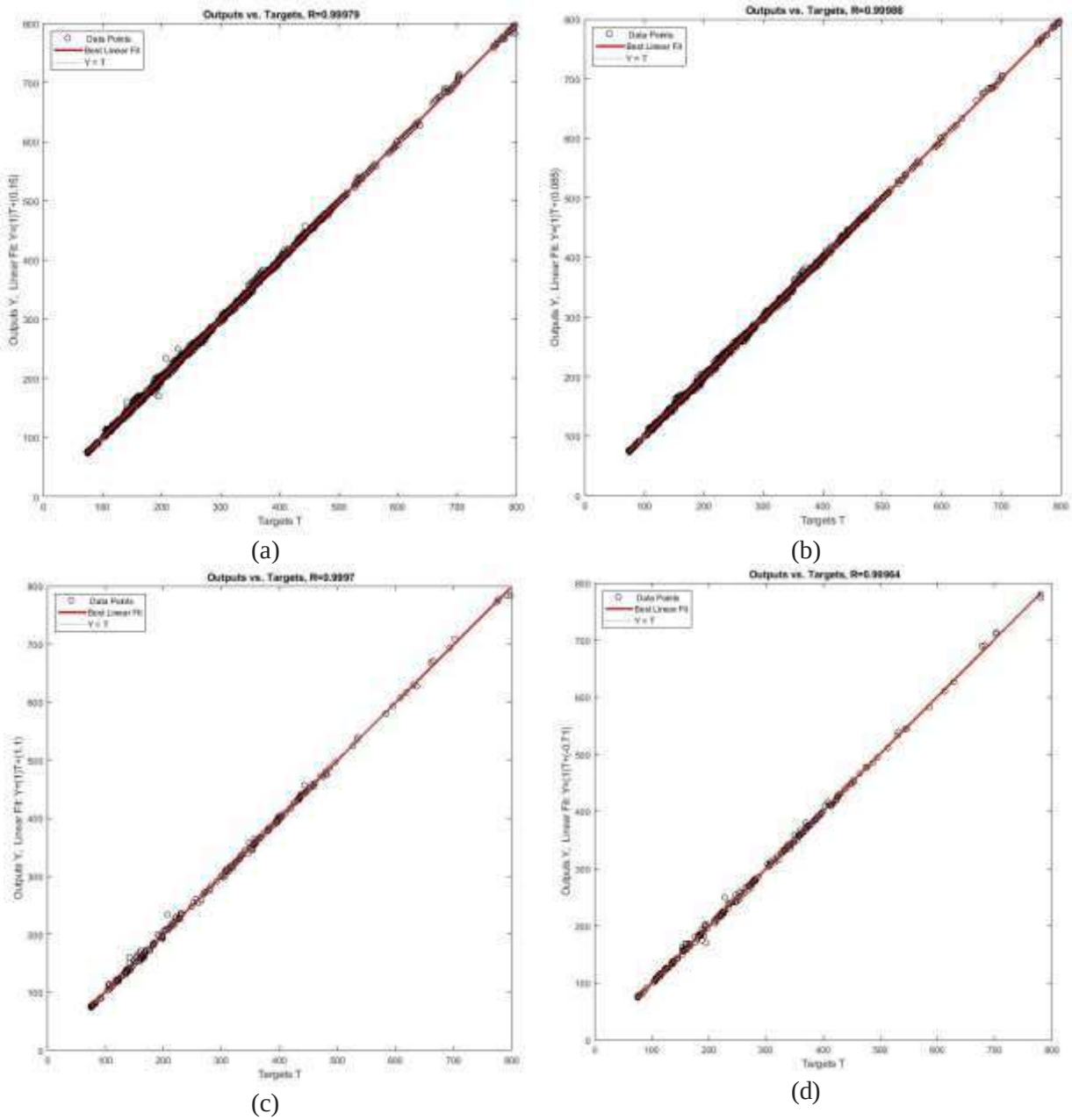
N	-0,000286	-0,000669	-0,000412	-0,000286	-0,000669	-0,000412
R_m	0,9828	0,9735	0,9793	0,9828	0,9735	0,9793
A_f	1,0071	1,0106	1,0081	1,0071	1,0106	1,0081
B_f	1,0001	1,0009	1,0003	1,0001	1,0009	1,0003

Tableau III.8 : Différentes erreurs des modèles de ANFIS Gaussmf3 et gbellmf3.

	Gaussmf 3			**Gbellmf 3**		
Erreurs	**Train**	**Test**	**Global**	**Train**	**Test**	**Global**
ERAM[%]	0,7063	1,0626	0,8133	0,8156	0,9628	0,8598
REQM	2,4117	3,9375	2,9542	2,6165	3,1648	2,7926
EQM	5,8161	15,5043	8,7272	6,8462	10,0161	7,7987

L'évaluation graphique est réalisée à l'aide de diagramme de dispersion (pour les ensembles d'apprentissage, de test, de validation et global), diagramme de ER% et le diagramme de distribution de ER%. La figure III.17 montre le diagramme de dispersion de la capacité calorifique calculée en fonction de la capacité calorifique 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.

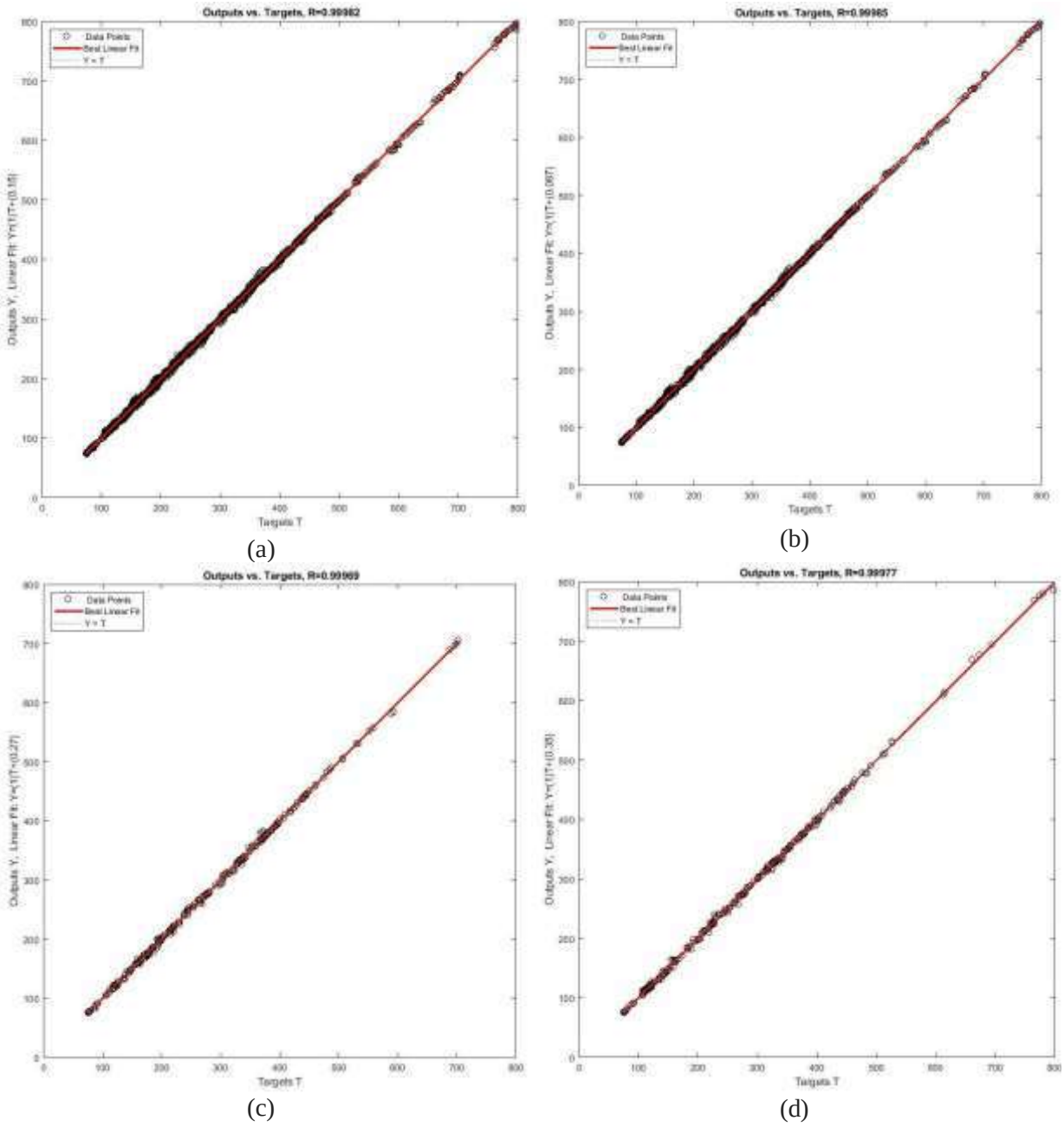
Cependant on peut remarquer l'existence d'un certain nombre de points légèrement éloignés qui seront élucidés par la suite à travers une analyse de diagnostic des points aberrants.



(a) (b)

(c) (d)

Figure III.17 : Diagramme de dispersion de la capacité calorifique calculée en fonction de la capacité calorifique expérimentale : (a) Base globale, (b) Ensemble d'apprentissage, (c) Ensemble de la validation, (d) Ensemble du test par le modèle ANFIS « Gaussmf3 ».



(a) (b)

(c) (d)

Figure III.18 : Diagramme de dispersion de la capacité calorifique calculée en fonction de la capacité calorifique expérimentale : (a) Base globale, (b) Ensemble d'apprentissage, (c) Ensemble de la validation, (d) Ensemble du test par le modèle ANFIS « gbellmf3 ».

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 capacité calorifique et le deuxième montre la distribution de cette erreur. Les figure III.19 et III.20 représente l'erreur relative en fonction de la tension superficielle pour les fonctions gaussmf3 et gbellmf3 respectivement. Pour L'erreur maximale la quasi totalité des points sont situés entre ±5 %

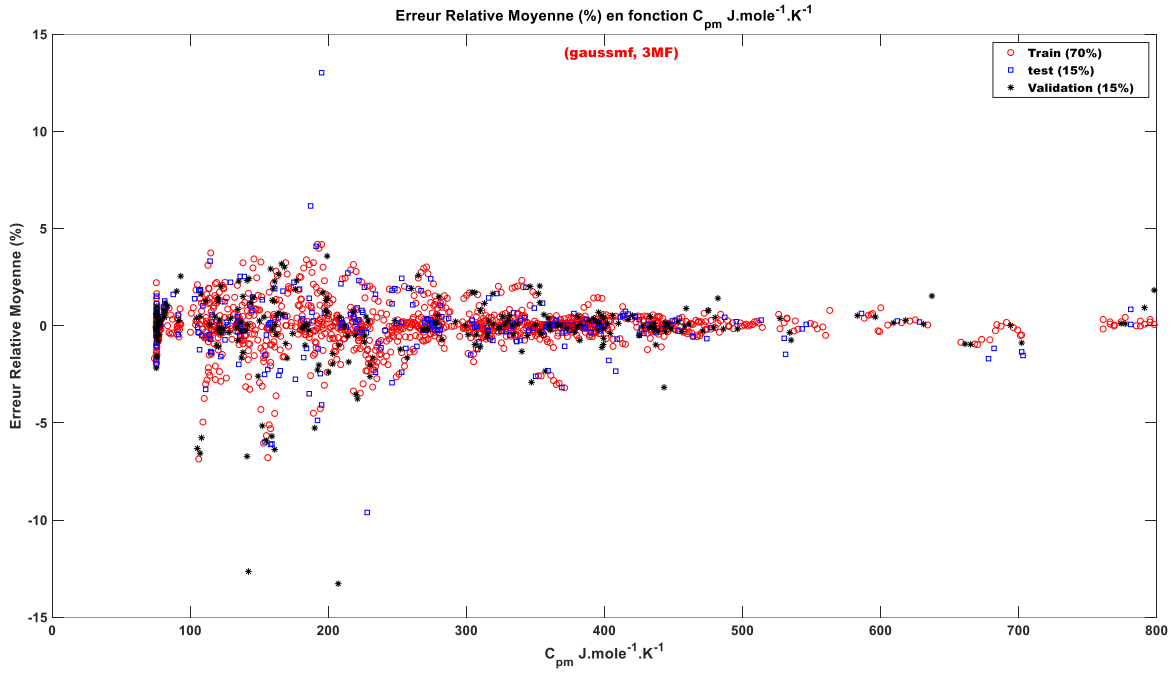


Figure III.19 : L'erreur relative (%) de la capacité calorifique par le modèle ANFIS. « gaussmf 3MF »

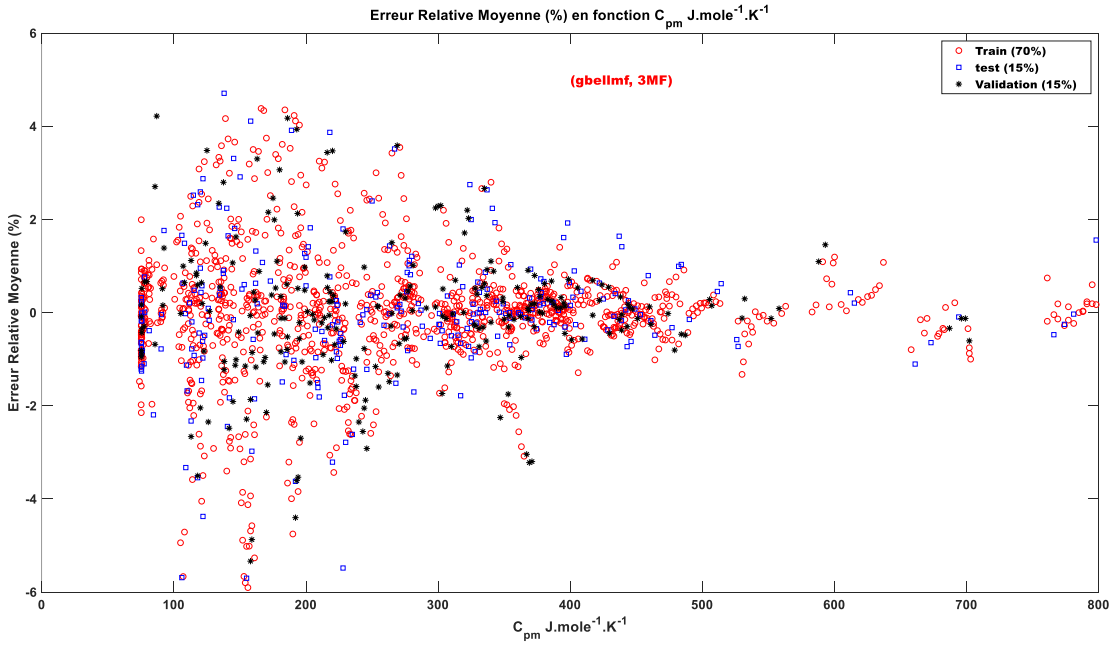


Figure III.20 : L'erreur relative (%) de la capacité calorifique par le modèle ANFIS. « gbellmf 3MF »

Cette remarque relative à l'ER est mieux illustrée sur le diagramme de distribution de la figure III.21 et figure III.22

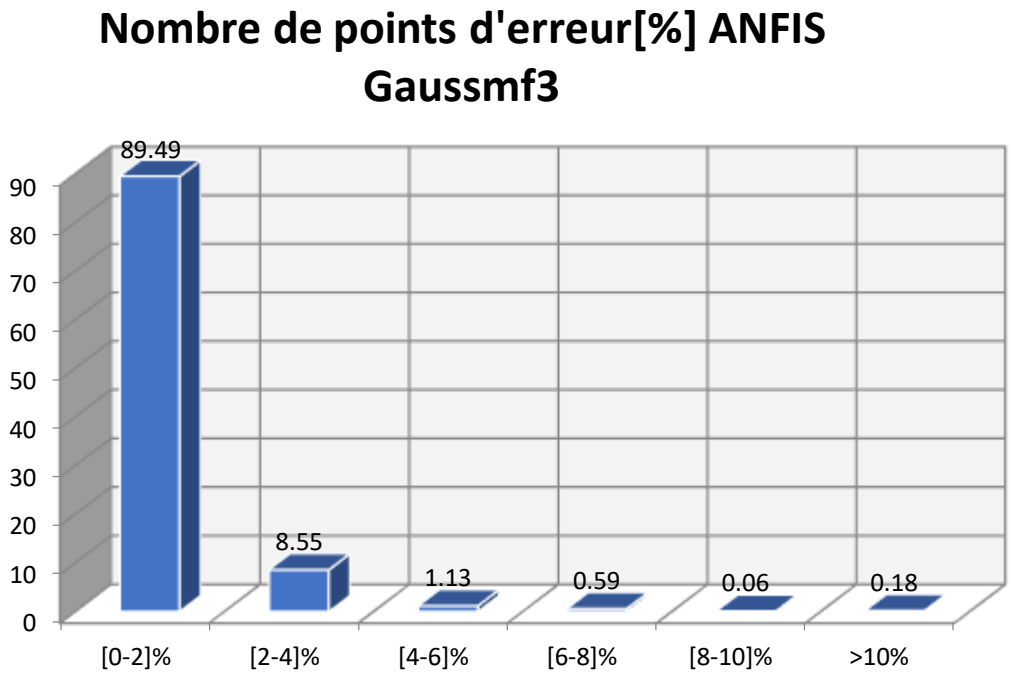


Figure III.21 : Diagrammes de distribution de la valeur absolue de l'ER [%] du modèle ANFIS « gaussmf 3MF ».

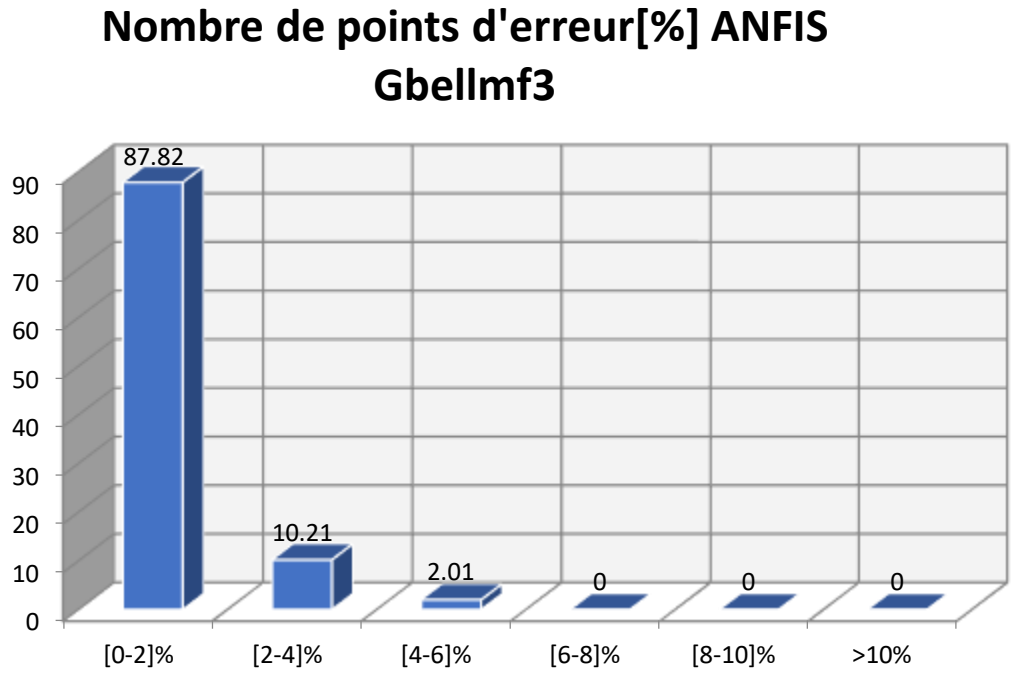


Figure III.22 : Diagrammes de distribution de la valeur absolue de l'ER [%] du modèle ANFIS « gbellmf 3MF ».

III.3.6 Modélisation par SVM

Pour SVM nous avons choisir le modèle SVM regression de MATLAB et l'algorithme Dragonfly (DA). Cette fonction compte plusieurs options de calculs relatives au choix de la méthode de la validation croisée, la fonction noyaux (gaussian, rbf et polynomial), le solver (ISDA). Elle vise à déterminer les valeurs optimales de la constante C (boxConstraint), epsilon et le paramètre de la fonction noyaux (KernelScale) du modèle. Dans cette étude nous avons choisir la méthode de Cross-validation « holdout » que nous avons fixé à 0.3 qui signifie de 70% des données sont utilisées pour l'apprentissage et 30% pour la validation.

Les paramètres optimisés du modèles SVM sont présentés dans le tableau III.9

Tableau III.9 : Les paramètres optimisés du modèle SVM.

C	ε	K	Quantité de Vecteur de Support	Fonction kernel
15.5095	62.21	1.7518	1045	gaussian
213.6825	51.0037	2	1056	polynomial
907.7967	29.6038	1	991	rbf

Tableau III.10 : Critères statistiques des modèles SVM.

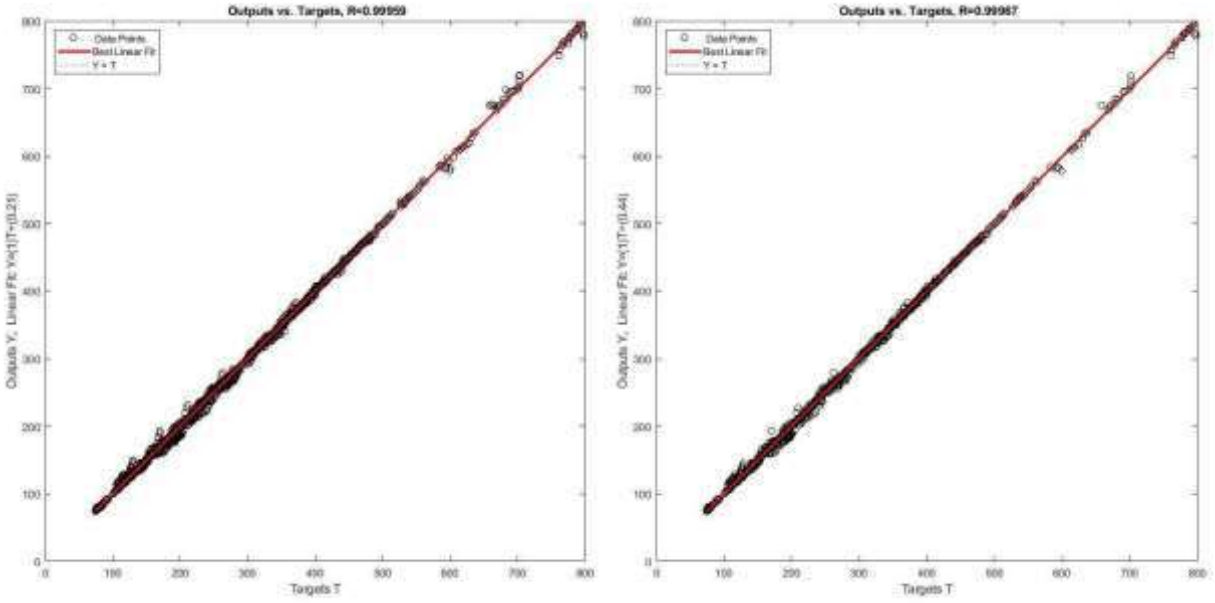
	gaussian			polynomial			rbf		
Critères statistiques	Train	Test	Global	Train	Test	Global	Train	Test	Global
Q2F1	0,9976	0,9970	0,9975	0.9977	0.9975	0.9977	0,9993	0,9988	0,9991
Q2F2	0,9976	0,9970	0,9975	0.9977	0.9975	0.9977	0,9993	0,9988	0,9991
Q2F3	0,9976	0,9971	0,9975	0.9977	0.9976	0.9977	0,9993	0,9985	0,9990
Q2CCC	0,9988	0,9985	0,9987	0,9989	0,9988	0,9988	0,9996	0,9994	0,9995
R^2	0,9976	0,9970	0,9975	0,9977	0,9975	0,9977	0,9993	0,9988	0,9991
R	0,9989	0,9986	0,9988	0,9989	0,9988	0,9989	0,9996	0,9994	0,9996
K	1,0029	1,0049	1,0035	1,0027	1,0026	1,0027	1,0004	1,0009	1,0006
K'	0,9966	0,9945	0,9960	0,9968	0,9969	0,9968	0,9994	0,9988	0,9992
R_0^2	1,0000	0,9999	0,9999	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
$R_0'^2$	0,9999	0,9999	0,9999	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
M	-0,0023	-0,0029	-0,0025	-0,0022	-0,0024	-0,0023	-0,0007	-0,0012	-0,0008
N	-0,0023	-0,0028	-0,0025	-0,0022	-0,0024	-0,0023	-0,0007	-0,0012	-0,0008
R_m	0,9496	0,9436	0,9477	0,9506	0,9484	0,9500	0,9724	0,9636	,09692
A_f	1,0184	1,0211	1,0192	1,0186	1,0214	1,0195	1,0102	1,0125	1,0109
B_f	0,9940	0,9906	0,9930	0,9939	0,9932	0,9937	1,0010	1,0011	1,0010

Tableau III.11 : Différentes erreurs des modèles SVM

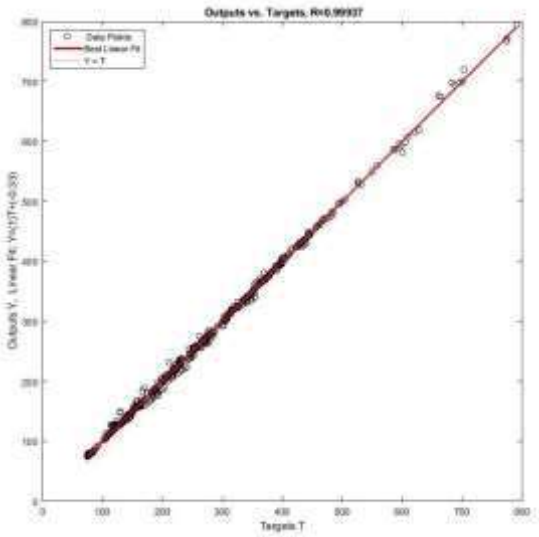
	Gaussian			**Polynomial**			**rbf**		
Erreurs	**Train**	**Test**	**Global**	**Train**	**Test**	**Global**	**Train**	**Test**	**Global**
ERAM [%]	1,7849	2,0398	1,8613	1.8167	2.0818	1.8962	1.0179	1.2484	1.0870
REQM	7,0772	7.8876	7,3296	6.9480	7.1417	7.0066	3.8050	5.4409	4.3605
EQM	50,0864	62,2137	53,7232	48.2740	51.0037	49.0926	14.4780	29.6038	19.0139

Les tableaux III.10 et III.11 résument respectivement le calcul des différents critères statistiques et les différentes erreurs de modèle SVM optimisé. Il est clair que tous les critères 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.

Les figures III.23, III.24 et III.25 montrent les diagrammes de dispersion de la capacité calorifique calculée en fonction de la capacité calorifique expérimentale. 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 l'existence d'un certain nombre de points éloignés qui peuvent être attribué à l'existence de points aberrants et la qualité de généralisation du modèle.

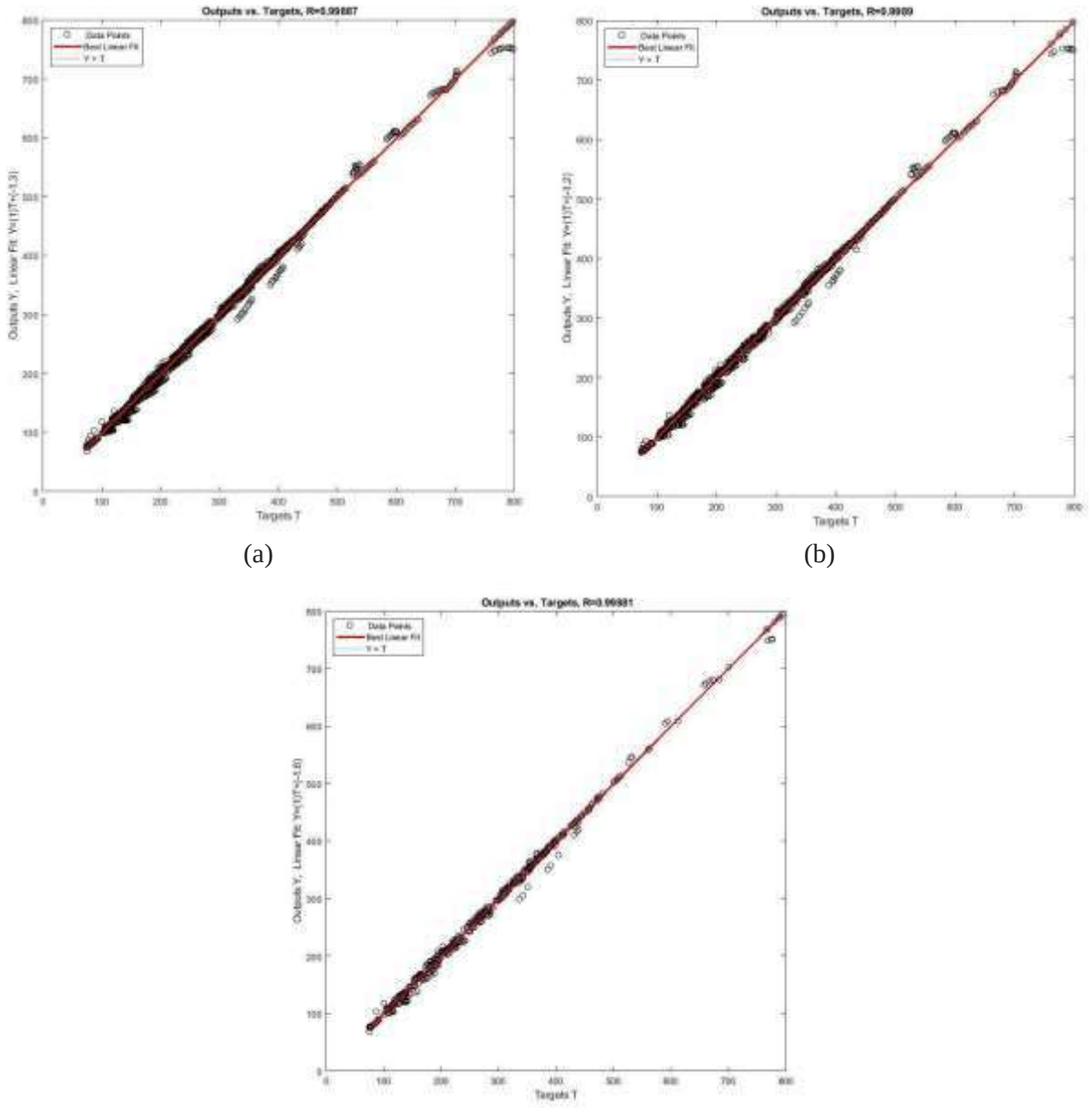


(a) (b)



(c)

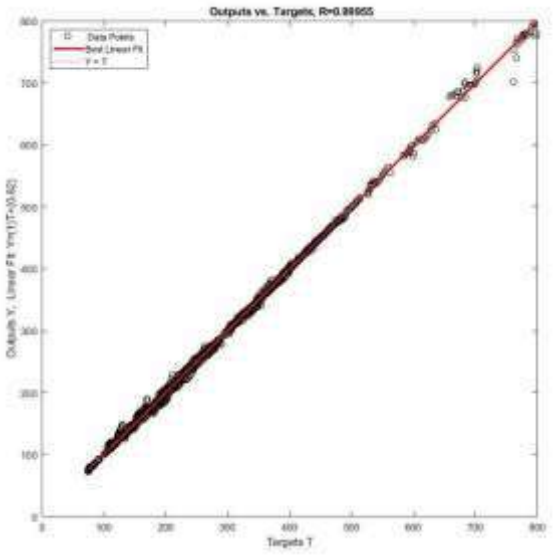
Figure III.23 : Diagramme de dispersion de la capacité calorifique calculée en fonction de la capacité calorifique expérimental : (a) Base globale, (b) Ensemble d'apprentissage, (c)Ensemble du test par le modèle SVM « gaussian ».



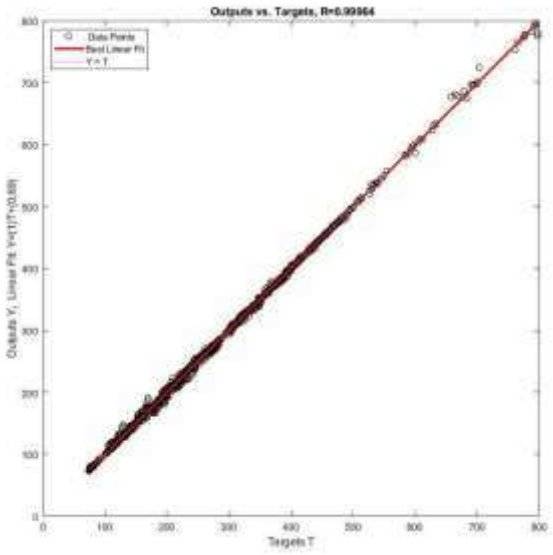
(a) (b)

(c)

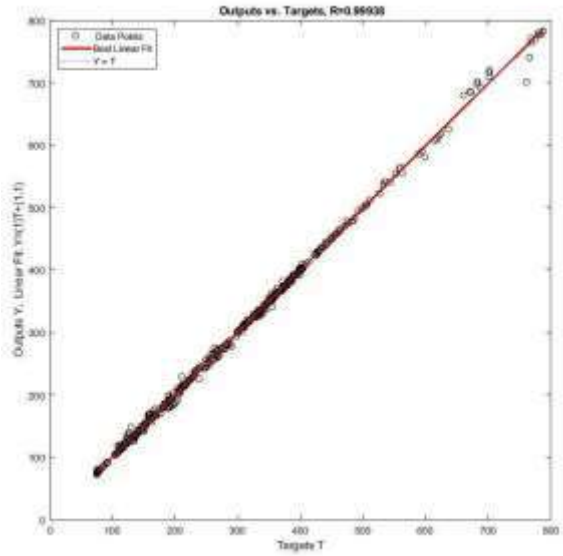
Figure III.24 : Diagramme de dispersion de la capacité calorifique calculée en fonction de la capacité calorifique expérimental : (a) Base globale, (b) Ensemble d'apprentissage, (c)Ensemble du test par le modèle SVM « polynomial ».



(a)



(b)



(c)

Figure III.25 : Diagramme de dispersion de la capacité calorifique calculée en fonction de la capacité calorifique expérimental : (a) Base globale, (b) Ensemble d'apprentissage, (c)Ensemble du test par le modèle SVM « rbf ».

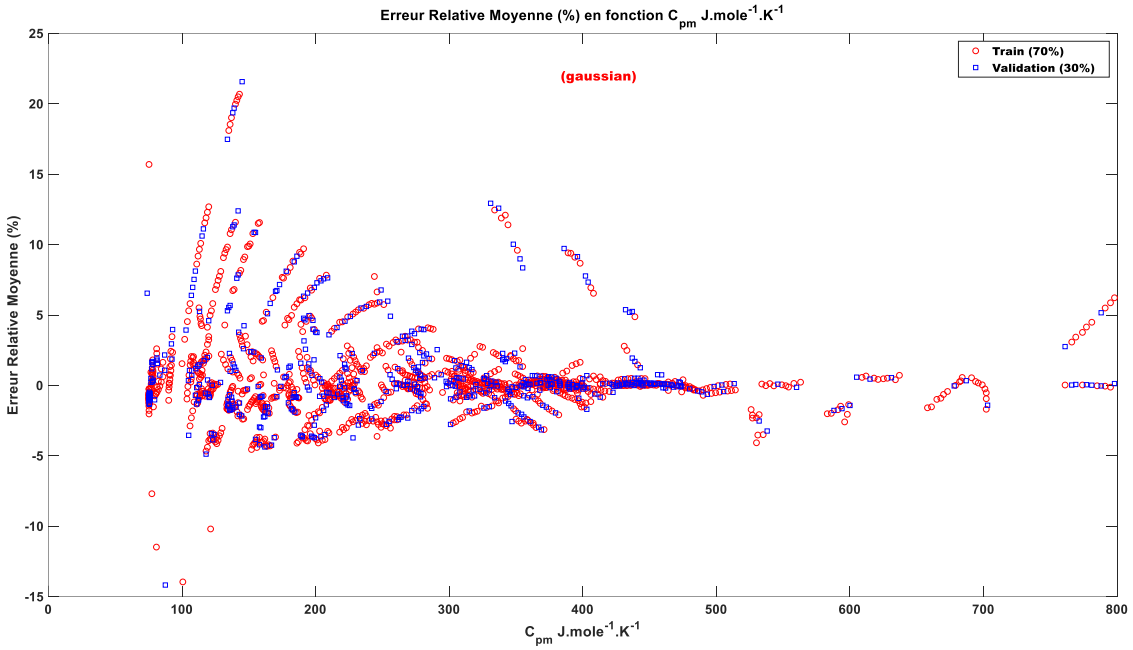


Figure III.26 : L'erreur relative (%) de la capacité calorifique par le modèle de SVM « Gaussian ».

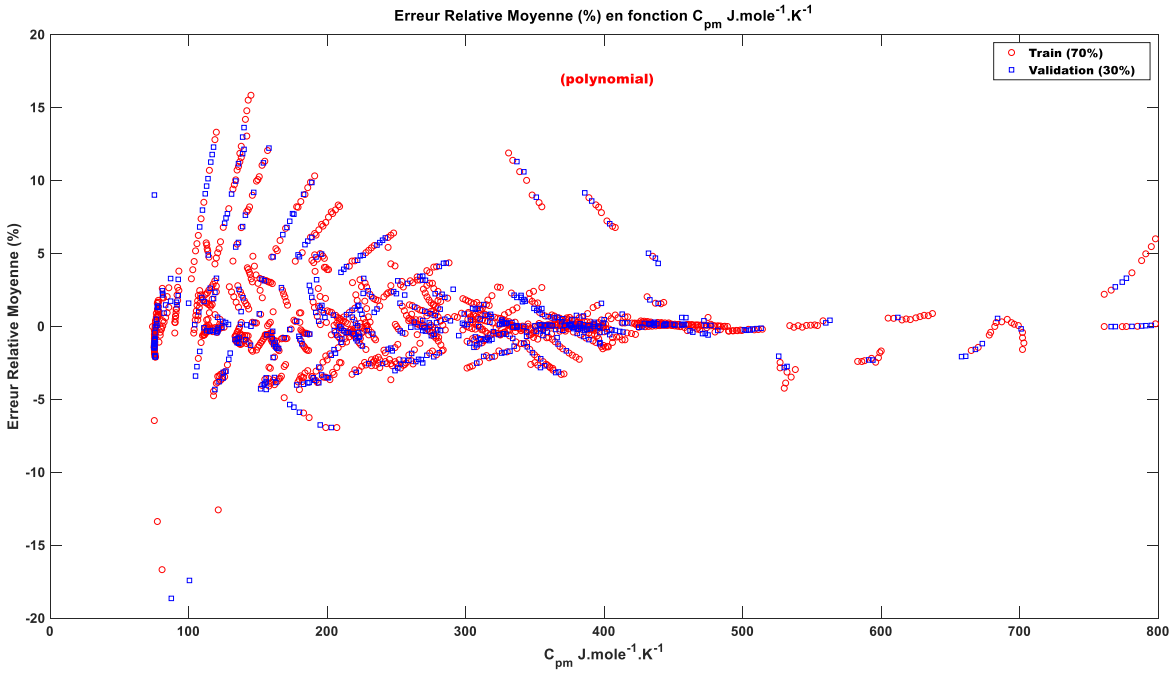


Figure III.27 : L'erreur relative (%) de la capacité calorifique par le modèle de SVM « polynomial».

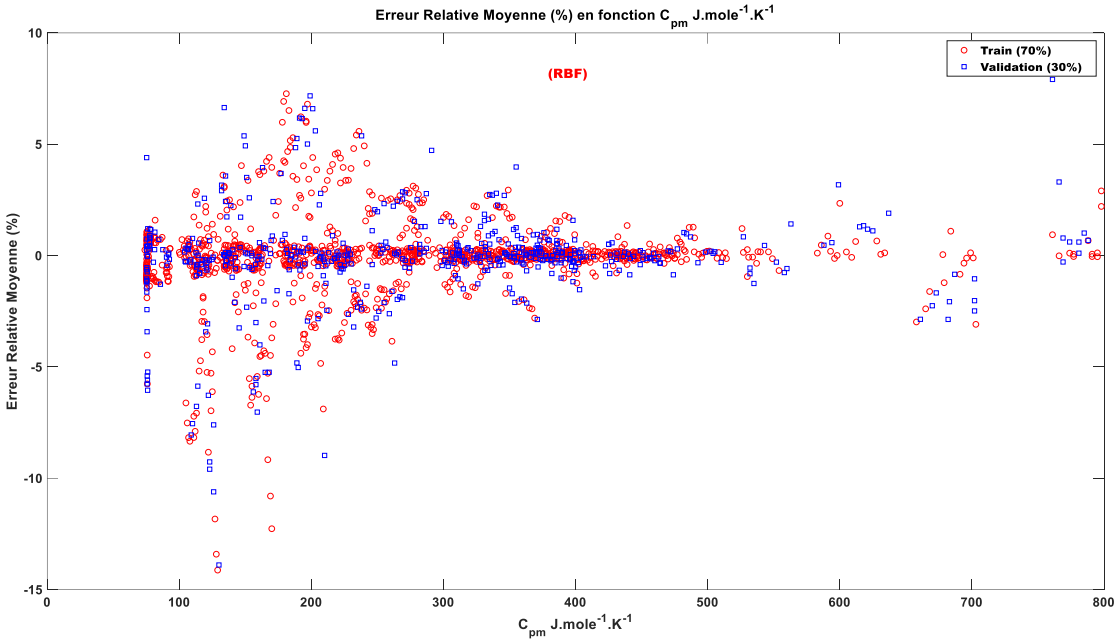


Figure III.28 : L'erreur relative (%) de la capacité calorifique par le modèle de SVM « rbf ».

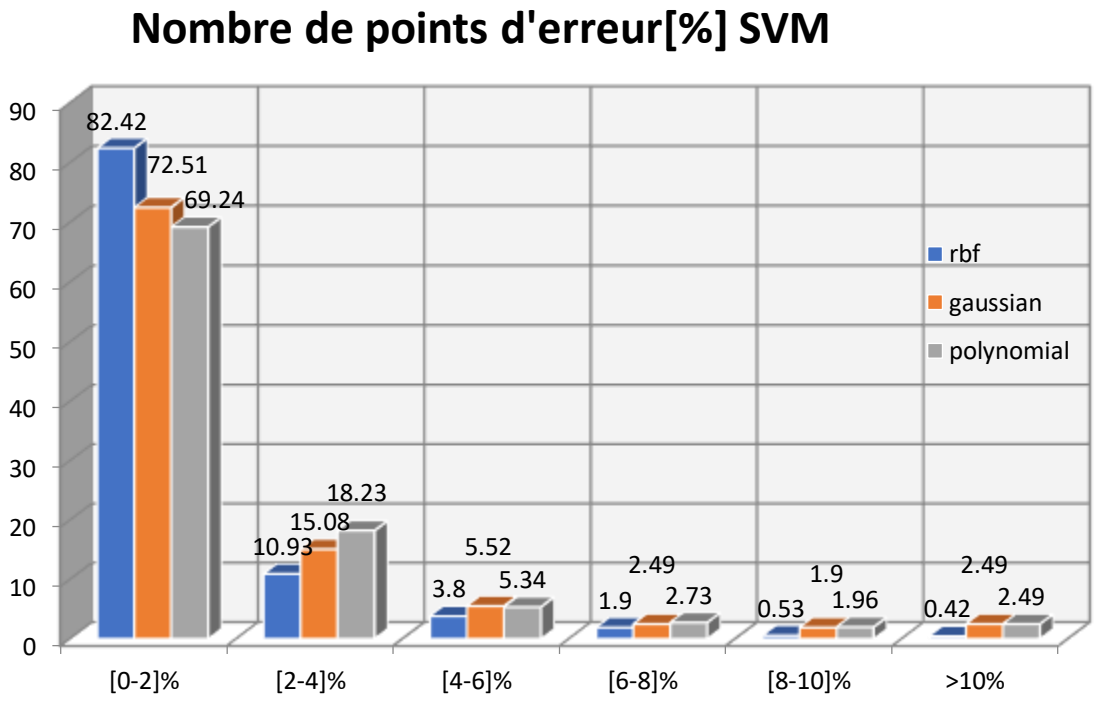


Figure III.29 : Diagrammes de distribution de la valeur absolue de l'ER [%] des modèles SVM.

III.4 Analyse de sensibilité des modèles SVM :

Pour étudier en profondeur la capacité calorifique du mélange à l'aide du modèle SVM, une analyse de sensibilité a été réalisée pour évaluer l'effet des paramètres d'entrée (la température, la fraction molaire du LI ainsi que C_{P1} et C_{P2}) sur la capacité calorifique. L'entrée la plus pertinente peut être reconnue par le facteur de pertinence r, compris entre -1 et +1, La plus grande valeur en valeur absolue signifie que cette variable d'entrée a le plus grand effet sur la variable de sortie. Le facteur de pertinence (r) a été appliqué pour évaluer le degré d'influence de chaque paramètre sur la capacité calorifique du mélange, les valeurs ont été calculées à l'aide de la formule suivante [73] :

$$r_k = \frac{\sum_{i=1}^{n}(X_{k,i}-\overline{X_k})(y_i-\overline{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^{n}(X_{k,i}-\overline{X_k})^2 \quad \sum_{i=1}^{n}(y_i-\overline{y})^2}}, k = 1, \ldots, 4 \qquad \text{III.2}$$

Où $X_{k,i}$ est l'ième valeur de l'entrée k, Yi est l' ième valeur de sortie, $\overline{\overline{Xk}}$ 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.31:

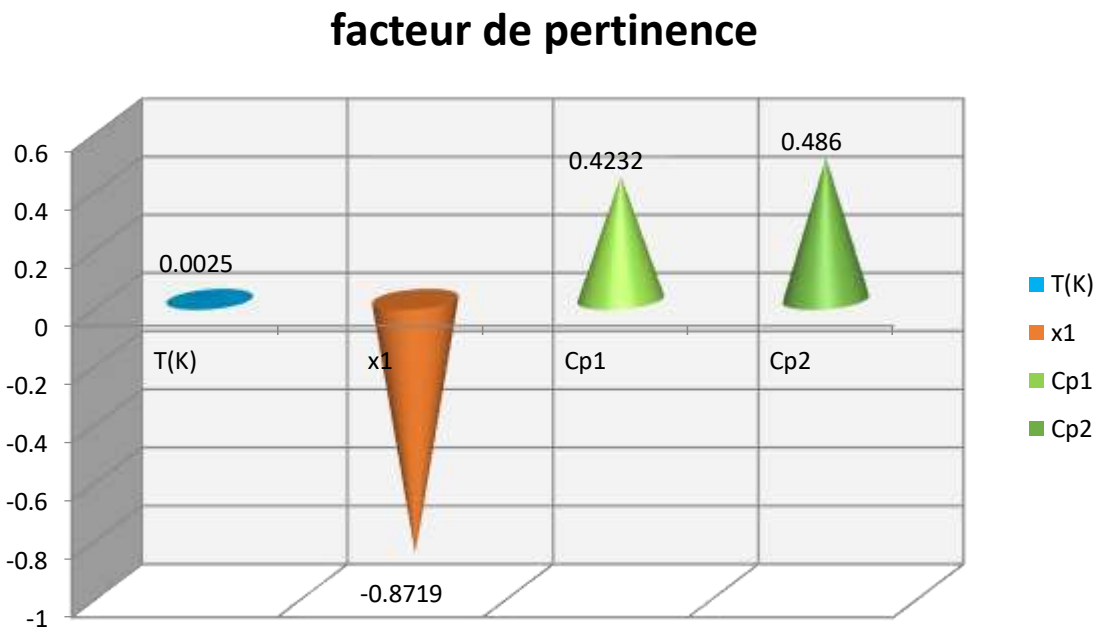


Figure III.30 : les facteurs de pertinences pour le modèle SVM « rbf »

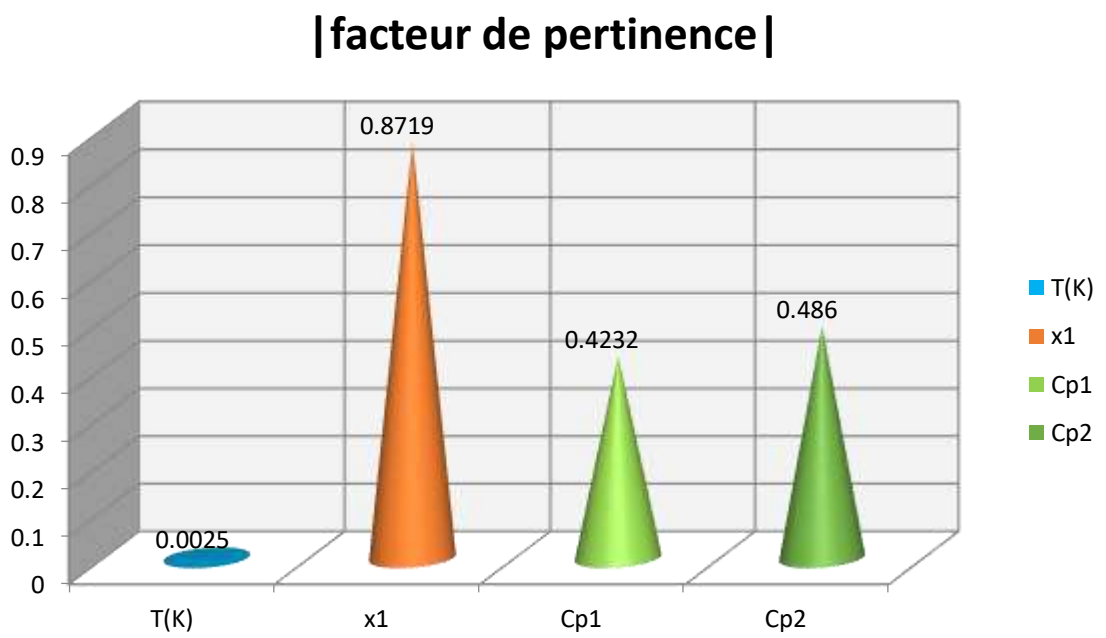


Figure III.31 : les facteurs de pertinences en valeurs absolues pour le modèle SVM « rbf »

III.5 Domaine d'applicabilité

Les diagrammes de dispersions des modèles optimisé ont montré un certains nombres des points éloignés de la première bissectrice qu'on a 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 et Hemmati-Sarapardeh, 2014 et Baghban 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 et Hemmati-Sarapardeh, 2014, Baghban 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 :

$$H = X(X^t X)^{-1} X^t \qquad \text{III.3}$$

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.

$$Hat = diagonale(H) \qquad \text{III.4}$$

Le diagramme de William qui représente les résidus normalisés en fonction du ''Leverage'' levier (Hat) peut détecter graphiquement les valeurs aberrantes. Dans ce travail

le modèle RNA ayant une meilleure capacité prédictive que les systèmes ANFIS, et SVM a été choisi pour l'analyse de détection des valeurs potentiellement suspectes. La figure III.39 montre le graphique de William établit à partir des résultats du modèle de RNA. Dans ce graphique, le levier critique (H^*) (seuil) est généralement fixé à la valeur donnée par l'équation suivante:

$$H^* = \frac{3(n+1)}{m} = \frac{3(4+1)}{1684} = 0{,}0089 \qquad \text{III.5}$$

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 capacité calorifique expérimentale et celle calculée par la modèle.

$$(R_Nrom)_i = \frac{(Cpm_i^{exp} - Cpm_i^{cal})}{\sqrt{Var(Cpm^{exp} - Cpm^{cal})}} \quad , = 1, \dots m \qquad \text{III.6}$$

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 $0 \leq$ 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 $0 \leq$ 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''.

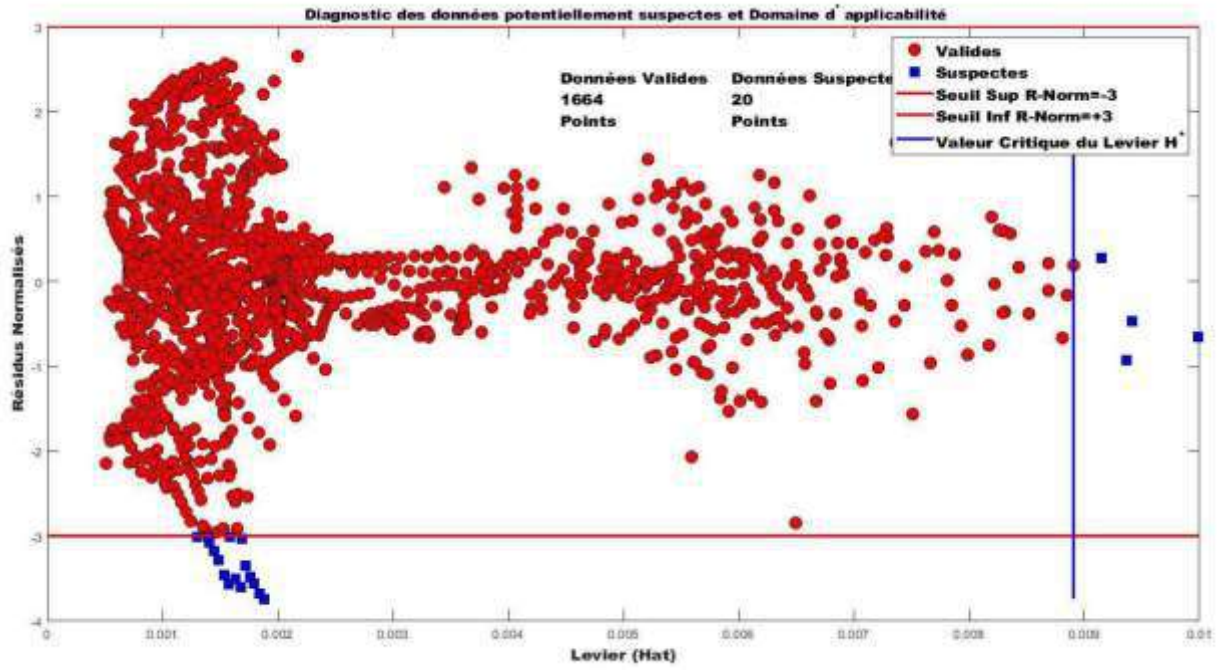


Figure III.32 : Diagnostic des données potentiellement suspectes et domaine d'applicabilité du modèle RNA TRAINLM LOGSIG.

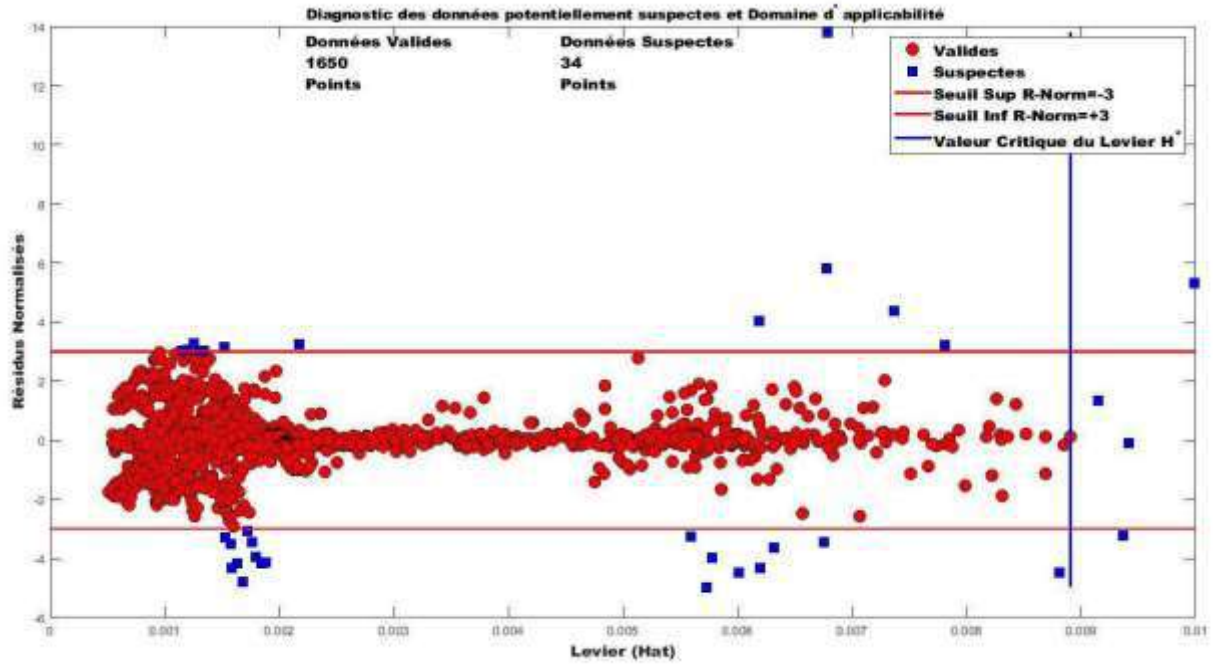


Figure III.33 : Diagnostic des données potentiellement suspectes et domaine d'applicabilité du modèle SVM RBF

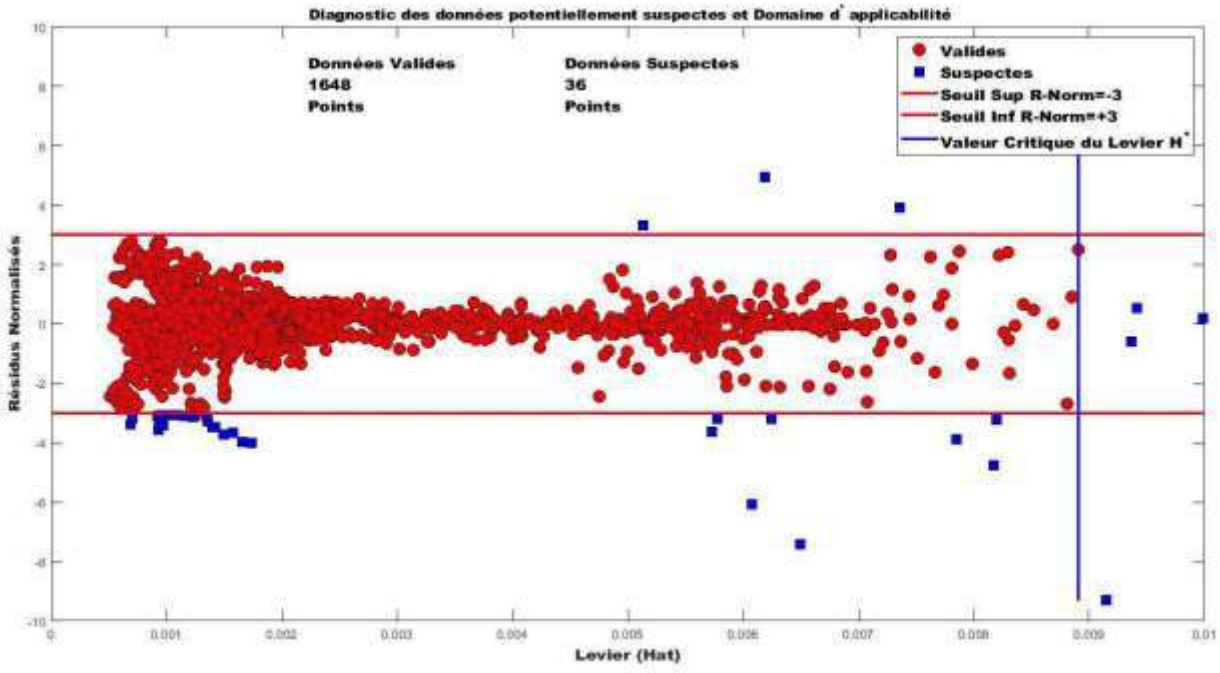


Figure III.34 : Diagnostic des données potentiellement suspectes et domaine d'applicabilité du modèle ANFIS GAUSSMF3

Comme le montre les figures III.32 III.33 et III.34, on remarque l'existence de 20, 34 et 36 points aberrants respectivement sur les 1684 points de la base de données. Ceci confirme donc les constatations faites lors des interprétations des diagrammes de dispersion et les diagrammes de l'erreur relative.

III.6 Comparaison des résultats des modèles optimisés

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.35 montre une comparaison de l'ERAM% obtenue par les différents modèles optimal de chaque méthode.

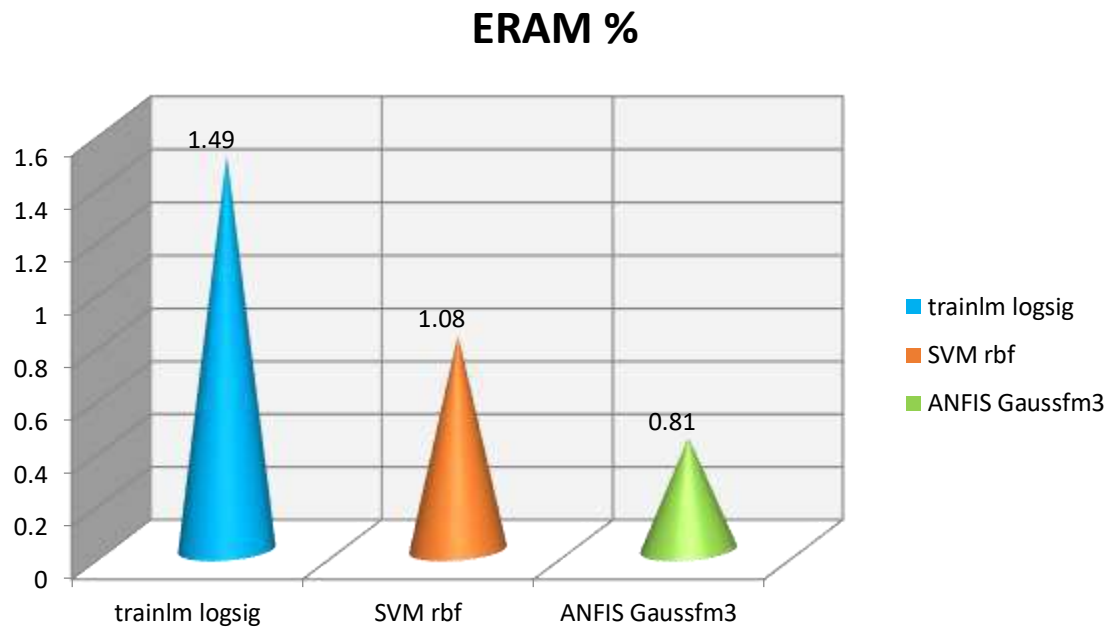


Figure III.35 : Comparaison des ERAM% globales.

La comparaison de la capacité de généralisation et la tendance de sur-apprentissage des différents modèles est illustrées par les figures de distribution de la valeur absolue de l'ER des ensembles d'apprentissage et de test (figure III.36 et figure III.37). Ces figures montrent que le modèle ANFIS Gaussfm MF3 possède la capacité de généralisation la plus faible et une tendance de sur-apprentissage plus élevé. Alors que le modèle de RNA (trainlm, logsig) possède la capacité de généralisation la plus élevée. Ces remarques sont confirmées par le tableau de comparaison des ERAM% des ensembles d'apprentissage et de test (Tableau III.12). Les modèles de RNA présentent les écarts les plus faibles par rapports aux autres méthodes, par conséquent des capacités de généralisation plus élevées.

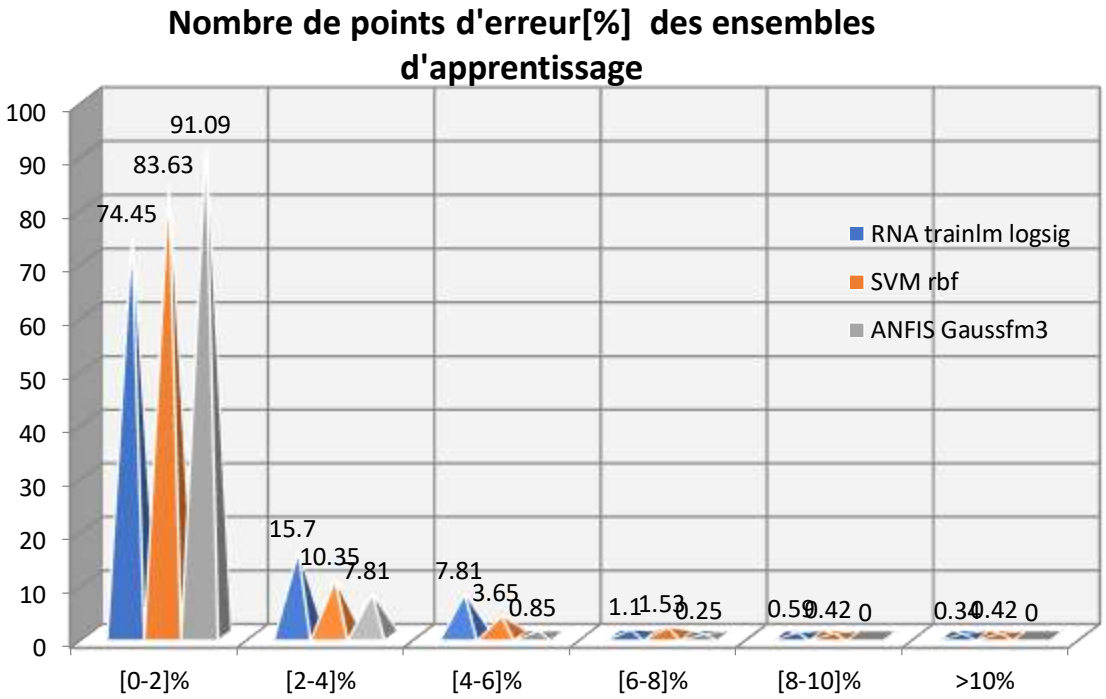


Figure III.36 : Figure de distribution de la valeur absolue de l'ER des ensembles d'apprentissage

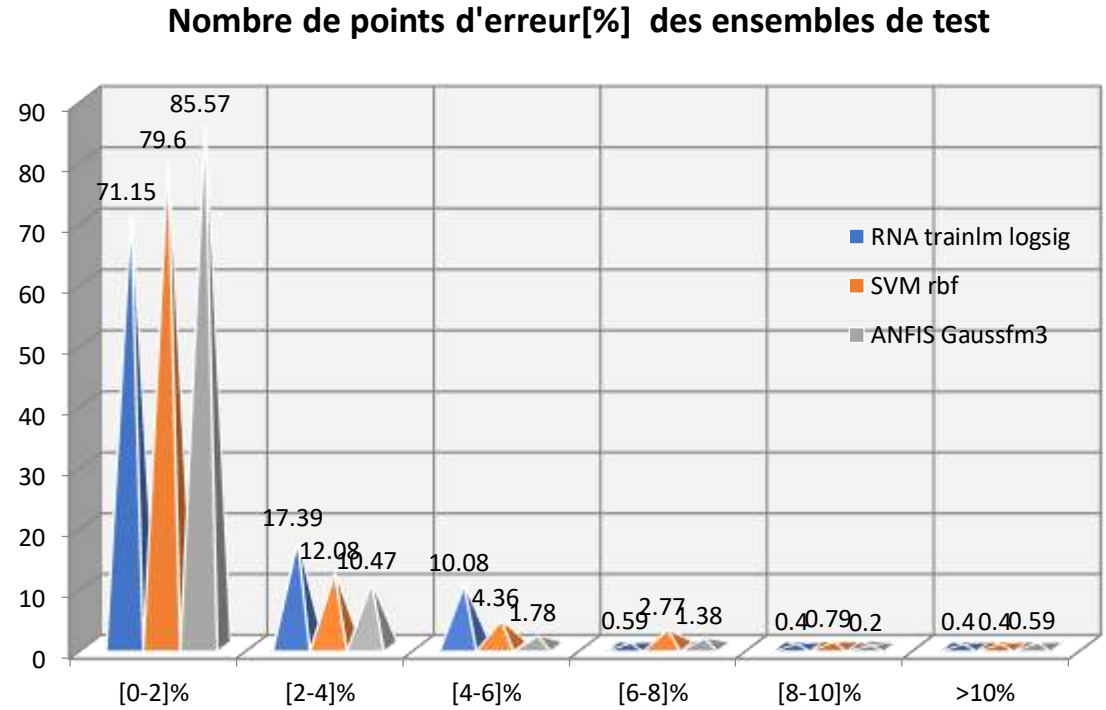


Figure III.37 : Figure de distribution de la valeur absolue de l'ER des ensembles de test

Tableau III.12 : Comparaison des écarts entre l'ERAM% de l'ensemble de test et de l'ensemble d'apprentissage pour les différents modèles développés.

	Train	test	Ecart (Test -Train)
RNA trainlm logsig	1,4736	1,5380	0,0644
SVM rbf	1,0179	1,2484	0,2305
ANFIS Gaussfm 3	0,7063	1,0626	0,3563

III.7 Conclusion

Les modèles développés par les méthodes de RNA, ANFIS, et SVM sont tous statistiquement valides avec une ERAM globale comprise entre 0.81% et 1.49%. Cependant, les modèles obtenus par la méthode d'ANFIS ont des performances de corrélation plus précises. L'analyse des données a révélé l'existence d'un certain nombre de données suspectes (20 à 36 points qui représentent 1.2% à 2.1% du nombre total) et a permis de définir le domaine d'applicabilité des modèles développés. En résumé, l'élaboration réussie des modèles pour la corrélation de la capacité calorifique 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

Conclusion générale et perspectives

Dans ce travail, nous avons donné un aperçu général sur les liquides ioniques comme des nouvelles classes des matériaux qui présentent une nouvelle génération des solvants, moins toxiques, moins inflammables et moins polluants. Les liquides ioniques, sels fondus qui satisfont ces critères, sont envisagés comme alternatives des solvants organiques volatiles.

Nous avons commencé notre travail par l'élaboration d'une base de données de mesures expérimentales de la capacité calorifique de mélanges liquide ionique avec des solvants organique et de l'eau. Nous avons ensuite utilisé les méthodes d'intelligence computationnelle comme outils de modélisation ayant la capacité d'apprendre une tâche spécifique à partir de données ou d'observations expérimentales.

La capacité calorifique des liquides ioniques est une propriété fondamentale importante et notée comme un critère important déterminant l'applicabilité de ces liquides, elle joue un rôle important dans la conception et le développement de nombreux processus industriels. La capacité calorifique est nécessaire dans la conception des processus, en particulier dans le calcul de la puissance thermique des équipements. Cependant, la prédiction de la capacité thermique des mélanges d'LIs est rarement rapportée.

Dans ce travail l'utilité et la capacité des modèles basés sur les réseaux de neurones artificiels (RNA), les système d'inférence neuro-flou adaptatif (ANFIS) et les machines à vecteur de support (SVM) optimisés par des algorithmes d'optimisation, pour corréler la capacité calorifique de systèmes binaires contenant divers LIs avec l'eau et LI avec divers solvants organiques ont été évaluées à l'aide des données expérimentales tirées de la littérature. L'ensemble de données contient 1684 points de données expérimentaux. 70% des données, choisies aléatoirement, de l'ensemble de données ont été utilisées comme ensemble d'apprentissage et les données restantes ont étaient utilisées comme ensemble test. La température (T), la composition du LI (X_{IL}), deux capacités calorifiques cp1 et cp2, du LI et du solvant ont été utilisés comme variables d'entrée du modèle. 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 données expérimentales pour corréler la capacité calorifique de 17 mélanges binaires LI+Eau et LI+différents solvants organiques 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 SVM sont tous statistiquement valides avec une ERAM globale comprise entre 0.81% et 1,49%. Cependant, les modèles obtenus par la méthode RNA ont des performances de corrélation plus précises et des capacités de généralisation nettement meilleures.
3. 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 capacité calorifque des mélanges de LI dans la présente étude nous permet de promouvoir ces méthodes pour d'autres propriétés physicochimiques des mélanges de LI dans le cadre d'études futures visant à surmonter les limitations du développement des industries et des technologies basées sur les LIs.

Les Références bibliographiques

Les **Références bibliographiques**

[1] Guettaf, H., Belarbi, E. H., Benkhettou, N., & Haddad, B. (2016). The Study of Dielectric Properties of Some Ionic Liquids Based on Imidazolium by Dielectric Spectroscopy and Data Mining. Procedia Computer Science, 83, 1044-1049.

[2] R. D. Rogers; *Nature 447*, pp 917 - 918 (2007).

[3] P. Wasserscheid, T. Welton; *Ionic Liquids in Synthesis;* Wiley-VCH : Weinheim (2003).

[4] Mohammad, Ali, Inamuddin, Mallakpour, S.; & Dinah; M. (2012). /c Liquids as Green Solvents: Progress Prospects. Green Solvents 11, 1-32.

[5] MacFarlane, D. R.; Pringle, J. M.; Johansson, K. M.; Forsyth, S. A.; Forsyth, M. *Chem. Comm.* **2006**, 1905-1917.

[6] Olivier-Bourbigou, H.; Magna, L. *J. Mol. Catal. A* **2002**, *182-183*, 419-437.

[7] Olivier-Bourbigou, H.; Vallee, C. In *Multiphase Homogeneous Catalysis*; WileyVCH: Weinheim, 2005; Vol. 2, pp 413-431.

[8] H. L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens, et A. B. McEwen, « Thermal properties of imidazolium ionic liquids », *Thermochimica Acta*, vol. 357, p. 97–102, 2000.

[9] P. Wasserscheid, T. Welton; *Ionic Liquids in Synthesis;* Wiley-VCH: Weinheim (2003).

[10] Welton, T. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071-2083.

[11] Deetlefs, M.; Seddon, K. R. *Green Chem.* **2003**, *5*, 181-186.

[12] Namboodiri, V. V.; Varma, R. S. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 5381-5383.

[13] Leveque, J.-M.; Luche, J.-L.; Petrier, C.; Roux, R.; Bonrath, W. *Green Chem.* **2002**, *4*, 357-360.

[14] Abbott, A. *Chem. Soc. Rev.* **1993**, *22*, 435-440.

[15] Earle, M. J.; Esperanca, J. M. S. S.; Gilea, M. A.; Canongia Lopes, J. N.; Rebelo, L. P. N.; Magee, J. W.; Seddon, K. R.; Widegren, J. A. *Nature* **2006**, *439*, 831-834.

[16] Stepnowski, P.; Nichthauser, J.; Mrozik, W.; Buszewski, B. *Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, *385*, 1483-1491.

[17] Cammarata, L.; Kazarian, S. G.; Salter, P. A.; Welton, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 5192-5200.

[18] Alfassi, Z. B.; Huie, R. E.; Milman, B. L.; Neta, P. In *Anal. Bioanal. Chem.*, 2003; Vol. 377, pp 159-164.

[19] Billard, I.; Moutiers, G.; Labet, A.; El Azzi, A.; Gaillard, C.; Mariet, C.; Luetzenkirchen, K. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1726-1733.

[20] Berthier, D.; Varenne, A.; Gareil, P.; Digne, M.; Lienemann, C.-P.; Magna, L.; Olivier-Bourbigou, H. *Analyst* **2004**, *129*, 1257-1261.

[21] Paterne, A., Fiorenza, R., Marullo, S., Musumarra, G., & Scire, S. (2016). Prediction of ionic liquid's heat capacity by means of their in silico principal properties. RSC Advances, 6(42), 36085-36089.

[22] K. R. Seddon, A. Stark and M. J. Torres, Pure Appl. Chem., 2000, 72, 2275–2287.

[23] B. Guezzen, Thèse de doctorat: Les liquides ioniques & le D2EHPA/TBP dans l'exaction liquide – liquide de Zn(II), Cd(II) & Hg(II); 2014, Université de Tlemcen, Algérie.

[24] Kubisa P (2004) Application of ionic liquids as solvents for polymerization processes. Prog Polym Sci 29:3–12.

[25] Zhao, Z., & Dai, Y (2012). Ionic Liquids as Green Solvents for Alkylation and Acylation. Green Solvents II, 33-66.

[26] H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 2002, 182–183, 419.

[27] M.C. Buzzeo, R.G. evans, R.G. Compton, ChemPhysChem 2004, 5, 1106.

[28] J. Caja, T.D.J. Dunstan, D.M. Ryan, V. Katovic, Proc. Electrochem. Soc. 2000, 99-41, 150.

[29] J. Caja, T.D.J. Dunstan, V. Katovic, D.M. Ryan, in: Proceedings of the 39th Power Sources Conference 2000, 124.

[30] Chouih KH., Modélisation du coefficient d'Activité à dilution infinie des liquides ioniques dans différents solutés (eau, n-alcanes, cycloalcanes) en utilisant les machines à vecteur de support mémoire de master université Dr yahia fares Médéa, Algérie 2018.

[31] H. Olivier-Bourbigou, &L. Magna, (2002). Ionic liquids: perspectives for organic and catalyticreactions. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 182, 419-437.

[32] M. J. Earle, P. B. McCormac, &K. R. Seddon, (1999). Diels–Alder reactions in ionic liquids. A safe recyclable alternative to lithium perchlorate–diethyl ether mixtures. Green Chemistry, 1(1), 23- 25.

[33] Amich.G et Benrouissi A., Modélisation neuronale des coefficients d'activité à la dilution infinie de l'eau dans les liquides ioniques en utilisant des profils sigma comme descripteurs moléculaires, Mémoire de master, université yahia fares de Médéa, Algérie 2016.

[34] Revelli A.L., 'Etude thermodynamique des liquides ioniques: Applications à la protection de

l'Environnement'. Thèse de doctorat : Génie des Procédés et des Produits. Inst. Nat . Polytech, Lorraine, 2010.

[35] Chauvin, Y.; Mussmann, L.; Olivier, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *34*, 2698-2700.

[36] Schrock, R. R.; Osborn, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4450-4455.

[37] Ley, S. V.; Leach, A. G.; Storer, R. I. *Perkin Trans.* **2001**, 358-361.

[38] Vallee, C.; Chauvin, Y.; Basset, J.-M.; Santini, C. C.; Galland, J.-C. *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 1835-1847.

[39] Audic, N.; Clavier, H.; Mauduit, M.; Guillemin, J.-C. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9248-9249.

[40] Valkenberg, M. H.; de Castro, C.; Hoelderich, W. F. *Green Chem.* **2002**, *4*, 88-93.

[41] Virtanen, P.; Karhu, H.; Kordas, K.; Mikkola, J.-P. *Chem. Eng. Sc.* **2007**, *62*, 3660-3671.

[42] Haumann, M.; Dentler, K.; Joni, J.; Riisager, A.; Wasserscheid, P. *Adv. Synth. Catal.* **2007**,*349*,425-431.

[43] Mehnert, C. P.; Mozeleski, E. J.; Cook, R. A. *Chem. Comm.* **2002**, 3010-3011.

[44] Ballivet-Tkatchenko, D.; Picquet, M.; Solinas, M.; Francio, G.; Wasserscheid, P.; Leitner,W.*GreenChem.***2003**,*5*,232-235.

[45] Hintermair, U.; Zhao, G.; Santini, C. C.; Muldoon, M. J.; Cole-Hamilton, D. J. *Chem. Comm.* **2007**, 1462-1464.

[46] S. José. F, RojoRodr .Estimation of toxicity of ionic liquids in Leukemia Rat Cell Line and Acetylcholinesterase enzyme by principal component analysis, neural networks and multiple lineal regressions. Journal of Hazardous Materials 164 (2009) 182–194.

[47] X .He, T. Chan, New non-volatile and odorless organosulfur compounds anchored on ionic liquids. Recyclable reagents for Swern oxidation. Tetrahedron 62 (2006) 3389–3394.

[48] Rosemees , réseau de neurones artificiels définition ,4 avril 2017

[49] Daniel Graupe, principles of artificial neural networks ,2013.

[50] Si-Moussa C., *Modélisation des Équilibres de Phases à Pressions Élevées par les Réseaux de Neurones Artificiels, Thèse de Doctorat, École Nationale Polytechnique, Alger 2010.*

[51] Taylor, P., Bayram, S., Ocal, M. E., Oral, E. L., & Atis, C. D. (n.d.). *Journal of Civil Engineering and Management Comparison of multi layer perceptron (MLP) and radial basis function (RBF) for construction cost estimation : the case of Turkey*. *August 2015*. https://doi.org/10.3846/13923730.2014.897988

[52] Rahmoune, M. B. E. N. (2017). *Par : Mohamed BEN RAHMOUNE*.

[53] Trois-rivières, L. U. D. U. Q. À., & Partielle, C. E. (2002). *PAR Décembre 2002*.

[54] Algerienne, R., Et, D., La, E. T. D. E., Scientifique, R., & Technologie, F. D. E. (n.d.). *Memoire de master*.

[55] Scientifique, R., & Nouressadat, M. (2009). *Etude des performances des réseaux de neurones dynamiques à représenter des systèmes réels : une approche dans l ' espace d ' état*.

[56] Neuro-floues, Q. De, & Anfis, L. M. (n.d.). *No Title*.

[57] Djedi Sara, Etude comparative de PCA et KPCA associées au SVM en biométrie, Memoire de master, 2012, Université Mohamed Khider Biskra

[58] Algerienne, R., Et, D., La, E. T. D. E., Scientifique, R., & Technologie, F. D. E. (2016). *Prédiction de la Fréquence de Resonance d'une Antenne Microbande Avec une Ouverture dans le Plan de Masse*.

[59] Jamal Kharroubi, Etude de techniques de classement "Machines à vecteurs supports" pour la vérification automatique du locuteur, Thèse de doctorat, 2002, l'Ecole nationale supérieure des télécommunications

[60] Portal, J., Prenat, G., Professeure, M. S. G., & Querlioz, D. (2017). *Thèse de doctorat de l ' Université Paris-Saclay préparée à l ' Université Paris-Sud Spécialité de doctorat : électronique et optoélectronique , nano et par M. Adrien F . Vincent innovants pour l ' électronique neuro-inspirée*. *575*.

[61] M. Zaiz Faouzi, Les Supports vecteurs machines (svm) pour la reconnaissance des caractères manuscrits arabes, Mémoire de master, 2010, Université Mohamed Khider – BISKRA, Algerie

[62] Mohamadally Hasan, Fomani Boris :" SVM machine à vecteurs de support ou séparateur à vaste marge ". BD Web, ISTY3, Versailles St Quentin, France, janvier 2006.

[63] Chouih KH., *Modélisation du coefficient d'Activité à dilution infinie des liquides ioniques dans différents solutés (eau, n-alcanes, cycloalcanes) en utilisant les machines à vecteur de support mémoire de master université Dr yahia fares Médéa, Algérie 2018.*

[64] Revel, A. (n.d.). *Support Vector Machines*

[65] Huang 2015 new models for predicting thermophysical properties of ionic liquid mixtures (n.d).

[66] Doma, B. U. (2013). Heat Capacity , Excess Molar Volumes and Viscosity Deviation of Binary Systems of N -octylisoquino- linium bis {(trifluoromethyl) sulfonyl } imide Ionic. 227, 217–238. https://doi.org/10.1524/zpch.2013.0326

[67] Garcı, G., Troncoso, J., & Romanı, L. (2007). Density and Heat Capacity as a Function of Temperature for Binary Mixtures of 1-Butyl-3-methylpyridinium Tetrafluoroborate + Water , + Ethanol , and + Nitromethane. 2261–2265.

[68] Kro, M., Paduszyn, K., Kro, M., & Antonowicz, J. (2014). Vapor − Liquid Phase Equilibria and Excess Thermal Properties of Binary Mixtures of Ethylsulfate-Based Ionic Liquids with Water : New Experimental Data , Correlations , and Predictions.- Supporting Information. (n.d.).

[69] Thermodynamics, J. C., Hofman, T., Antonowicz, J., Królikowska, M., & Paduszyn, K. (2012). Heat capacities and excess enthalpies of the (N -hexylisoquinolinium thiocyanate ionic liquid + water) binary systems. 55, 144–150. https://doi.org/10.1016/j.jct.2012.06.030

[70] Thermodynamics, J. C., Anouti, M., Caillon-caravanier, M., Dridi, Y., Jacquemin, J., Hardacre, C., & Lemordant, D. (2009). Liquid densities , heat capacities , refractive index and excess quantities for { protic ionic liquids + water } binary system. The Journal of Chemical Thermodynamics, 41(6), 799–808. https://doi.org/10.1016/j.jct.2009.01.011

[71] Ge, M., & Dimopoulos, I. (2003). Review and comparison of methods to study the contribution of variables in artificial neural network models. 160, 249–264.

[72] Olden, J. D., Joy, M. K., & Death, R. G. (2004). An accurate comparison of methods for quantifying variable importance in artificial neural networks using simulated data. 178, 389–397. https://doi.org/10.1016/j.ecolmodel.2004.03.013

[73] Baghban, A., Jalali, A., Shafiee, M., Ahmadi, M. H., & Chau, K. (2019). Mechanics Developing an ANFIS-based swarm concept model for estimating the relative viscosity of nanofluids. 2060, 25–39. https://doi.org/10.1080/19942060.2018.1542345

http://informatique.coursgratuits.net/methodes-numeriques/reseaux-de-neurones-formels.php

https://hal-amu.archives-ouvertes.fr/hal 01338010/file/Les_reseaux_de_neurones_artificiels.pdf

https://www.technologies-ebusiness.com/enjeux-et-tendances/le-deep-learning-pas-a-pas

https://www.erudit.org/en/journals/rseau/2012-v25-n1-rseau5008468/1008532ar.pdf
https://hal.archives-ouvertes.fr/hal

https://hal.archives-ouvertes.fr/hal
01260830/file/L_application_des_reseaux_de_neurone_de_type_feedforward_dans_le_diagnostic_statique.pdf

http://www.scilogs.fr/intelligence-mecanique/reprenons-bases-neurone-artificiel-neurone-biologique/
http://biochimej.univangers.fr/Page2/COURS/Zsuite/6BiochMetabSUITE/5IntelligenceArtificielle/1IntelligenceArtificielle.htm
https://www.memoireonline.com/07/07/518/m_utilisation-machines-vecteurs-support-chiffres-manuscrits0.html

Critères statistiques :

La fiabilité et la précision des modèles, développés a 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)* :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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:

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

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

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:

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

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

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

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

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

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

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

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

- **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:

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

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

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

- **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:

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

$$Q^2_{ccc} = \frac{2.S_{XY}}{S_{XX} + S_{YY} + (\bar{X} - \bar{Y})^2}$$ A.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:

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

***Références**:*

Soleimani R., Dehaghani A.H.S., Shoushtari N.A., Yaghoubi P., et Bahadori A., *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.*