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

UNIVERSITÉ YAHIA FARÈS DE MÉDÉA
Département de Génie des Procédés et Environnement
Laboratoire de Biomatériaux et Phénomènes de Transport (LBMPT)

THÈSE DE DOCTORAT

Présentée par :

Mme Hania BENIMAM

Ingénieure en Génie des Procédés Pharmaceutiques: Université de Médéa, Algérie

Master en Génie des procédés Pharmaceutiques: Université de Médéa, Algérie

En vue de l'obtention du titre de Doctorat en Génie des Procédés

Thème

CONTRIBUTION À LA MODÉLISATION DU COEFFICIENT D'ACTIVITÉ À DILUTION INFINIE DES SOLUTÉS ORGANIQUES ET DE L'EAU DANS LES LIQUIDES IONIQUES

Soutenue le 18 Décembre 2019 devant le jury composé de :

Pr. O. BENKORTBI Professeur, Université de Médéa	Président
Dr. M. HAMADACHE Maitre de Conférences A, Université de Médéa	Examinateur
Dr. L. NASRI Maitre de Conférences A, Université de Constantine 3	Examinatrice
Dr. A. ABDALLAH EL HADJ Maitre de Conférences A, Université de Blida 1	Examinateur
Dr. C. SI-MOUSSA Maitre de Conférences A, Université de Médéa	Directeur de thèse
Pr. S. HANINI Professeur, Université de Médéa	Co-Directeur de thèse

Dédicaces

***A** mes chers parents,*

***A** ma grand-mère, Mama Djamila,*

***A** mes enfants, Feriel et Wassim,*

***A** mes sœurs et mon frère : Hadjer, Rym et M'hamed,*

***A** mes nièces et neveux,*

***A** toute ma famille,*

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

Remerciements et gratitude

Pour avoir cru en moi, pour m'avoir fait confiance, pour m'avoir guidé et pour les innombrables choses que vous avez faites pour moi, je vous remercie de tout mon cœur Docteur ***Chérif Si MOUSSA****. Depuis les années de l'ingéniorat et à tout moment j'ai pu, outre vos compétences scientifiques, apprécié vos qualités humaines, votre gentillesse, votre bonne humeur et votre optimisme sans faille.*

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à mon Co-rapporteur Professeur ***Salah HANINI****, pour ses aides, ses accompagnements et ses éclairages techniques. À vous deux, encore une fois j'adresse tous mes remerciements.*

Ce serait de l'ingratitude si j'ose oublier l'aide précieuse du Docteur ***Maamar LAIDI*** *et de* ***M. Mohamed HENTABLI****. À leur aide et leurs conseils qui étaient spontanés. Pour leur disponibilité, je ne peux que les remercier du fond du cœur.*

Je profite de l'occasion de la présentation de ce travail pour exprimer mes vifs remerciements au Professeur ***O. BENKORTBI*** *à l'université de Médéa, pour avoir accepté de présider le jury de soutenance.*

Je tiens également à présenter ma profonde gratitude à Docteur ***Mabrouk HAMADACHE****, Maitre de Conférences A, à l'université de Médéa, à Docteur* ***Loubna NASRI*** *Maître de Conférences A, à l'université de Constantine 3 et au Dr* ***A. ABDALLAH EL HADJ****, Maître de Conférences A, à l'université de Blida 1, d'avoir accepté de juger ce modeste travail.*

Merci à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin durant ces années de recherche et d'études. Je ne peux conclure sans un mot de remerciement à tous mes enseignants et à tous mes collègues.

ملخص

المساهمة في نمذجة معامل النشاط في حالة التخفيف الغير متناهي للمياه والمواد الذائبة العضوية في السوائل الأيونية

يعتبر معامل النشاط في حالة التخفيف الغير متناهي للمواد الذائبة في السوائل الأيونية خاصية ديناميكية حرارية ذات أهمية قصوى في عمليات الفصل. ومع ذلك ، فإن النمذجة الدقيقة لهذه الخاصية تظل مهمة شاقة بسبب السلوك غير الخطي للغاية للأنظمة السائلة الذائبة / الأيونية. بالإضافة إلى ذلك ، تأخذ النماذج المتوفرة في الاعتبار عددًا كبيرًا من المدخلات التي يصعب الوصول إليها عمومًا وتتطلب تقنيات استخدام معقدة. لذلك ، الهدف الرئيسي من هذه الأطروحة هو استخدام تقنيات الذكاء الاصطناعي لاقتراح النماذج (على أساس عدد أقل من المدخلات التي يسهل الوصول إليها) لتحسين دقة الأداء المترابط لمعامل النشاط في حالة التخفيف الغير متناهي من المذاب والماء العضوية في السوائل الأيونية.

في هذا العمل تم تطبيق الشبكات العصبونية الاصطناعية ، ونظام الاستدلال التكيفي العصبي المضاد ، وآلة ناقل متجه ، وآلة ناقلات تدعم المربعات الصغرى ، من بين الأساليب مدفوعة بالبيانات ، لنمذجة معامل النشاط في حالة التخفيف الغير متناهي للمياه والمواد الذائبة العضوية في السوائل الأيونية. بشكل عام ، تسمح النماذج المقترحة بربط البيانات التجريبية التي تم جمعها في الأدب بدقة. وفقًا للنتائج ، فإن الشبكات العصبونية الاصطناعية هي آلة تعلم الكمبيوتر أكثر قوة وفعالية من الجهازين المتبقيين. تقدر معاملات الارتباط والانحرافات المعبّر عنها في الانحراف النسبي المطلق لنموذج الشبكة العصبونية عند 0.99997 و 0.56٪ على التوالي. بالإضافة إلى ذلك ، يتم إظهار إمكانات الاستكمال والاستقراء الخاصة بنموذج الشبكة العصبونية ومقارنت دقتها بالنماذج الأخرى المقترحة في الأدبيات القائمة على الانحدار متعدد الخطوط ، وهو أقل ناقل للآلة. المربعات وشبكة عصبية أخرى ذات تأثير مباشر. يتضمن هذا العمل أيضًا واجهة مستخدم رسومية للنموذج المقترح ، بالإضافة إلى تحليل حساسية المدخلات. يتم إجراء مساهمة أخرى في نمذجة معامل النشاط في التخفيف اللانهائي للمياه والمواد الذائبة العضوية في السوائل الأيونية إيميدازولوم باستخدام نقاط بيانات تجريبية 2666. تم تطوير النماذج بواسطة آلة ناقل متجه و اليعسوب المرتبط بخوارزميات. تُظهر النتائج أداء تنبؤًا أفضل لنموذج طراز اليعسوب المرتبط بخوارزميات مقارنةً بأداء آلة ناقل متجه مع وجود خطأ مربع في الجذر التربيعي يبلغ 0.1785 و 0.2421 لنموذج طراز اليعسوب المرتبط بخوارزميات و نموذج آلة ناقل متجه على التوالي.

الكلمات المفتاحية: معامل النشاط ، السوائل الأيونية ، الشبكات العصبونية الاصطناعية ، نظام الاستدلال على التمويه العصبي التكيفي ، آلة ناقلات الدعم ، آلة الدعم بواسطة المربعات الصغرى ، التخفيف اللانهائي

Abstract

Contribution to modeling the activity coefficient at infinite dilution of water and organic solutes in ionic liquids

The activity coefficient at infinite dilution of solutes in ionic liquids is a thermodynamic property of a paramount importance in separation processes. However, accurate modeling of this parameter remains a challenging task due to the highly nonlinear behavior of the solute/ionic liquid systems. Also, available models consider a large number of inputs that are usually difficult to access and require complicated use techniques. Therefore, the main objective of this thesis is to use computational intelligence techniques to propose models (based on a reduced number of inputs that are easily accessible) in order to improve the accuracy of the correlative performance for activity coefficient at infinite dilution of organic solutes and water in ILs.

The present work features the application of artificial neural networks (ANN), adaptative neuro-fuzzy inference system (ANFIS), support vector machine (SVM) and least square support vector machine (LSSVM), among data-driven methods, for modeling the activity coefficient at infinite dilution of water in ionic liquids. Overall, the models proposed are able to accurately correlate experimental data points gathered from the literature. According to the results, the ANN is more powerful and effective computational learning machine than the two remaining ones. The correlation coefficients R and deviations expressed as an average absolute relative deviation for the neural network model are estimated to be 0.99997 and 0.56%, respectively. Furthermore, the neural network model's interpolation and extrapolation capabilities are demonstrated, and its accuracy is compared to other proposed models in the literature based on multi-linear regression, least squares support vector machine and another feed-forward neural network. This work also includes a graphical user interface for the proposed model, as well as an inputs' sensitivity analysis. Another contribution at modeling the activity coefficient at infinite dilution of water and organic solutes in imidazolium ionic liquids is made using a literature 2666 experimental data points. The models are developed by SVM and dragonfly associated to SVM (Da-SVM) algorithms. The results show a better model prediction performance of the Da-SVM compared to the SVM one with a root mean square error of 0.1785 and 0.2421 for Da-SVM and SVM respectively.

Keywords: Activity coefficient; Ionic liquids; Artificial Neural Networks; Adaptive Neuro-Fuzzy Inference System; Support Vector Machine; Least Square Support Vector Machine; Infinite dilution.

Résumé

Contribution à la modélisation du coefficient d'activité à dilution infinie de l'eau et des solutés organiques dans les liquides ioniques

Le coefficient d'activité à dilution infinie (IDAC) des solutés dans les liquides ioniques (LIs) est une propriété thermodynamique d'une importance primordiale dans les processus de séparation. Cependant, la modélisation précise de ce paramètre reste une tâche ardue en raison du comportement hautement non linéaire des systèmes soluté/LI. De plus, les modèles disponibles prennent en compte un grand nombre d'entrées généralement difficiles d'accès et nécessitent des techniques d'utilisation compliquées. Par conséquent, l'objectif principal de cette thèse est d'utiliser des techniques d'intelligence artificielle pour proposer des modèles (basés sur un nombre réduit d'entrées facilement accessibles) afin d'améliorer la précision de la performance corrélative d'IDAC des solutés organiques et de l'eau dans les LIs.

Le présent travail porte sur l'application de réseaux de neurones artificiels, d'un système d'inférence neuro-floue adaptatif, d'une machine à vecteurs de support (SVM) et d'une machine à vecteurs de support aux moindres carrés (LSSVM), parmi des méthodes pilotées par données, pour la modélisation du coefficient d'activité à dilution infinie de l'eau dans des liquides ioniques. Globalement, les modèles proposés permettent de corréler avec précision les données expérimentales recueillies dans la littérature. Selon les résultats, l'ANN est une machine d'apprentissage informatique plus puissante et plus efficace que les deux machines restantes. Les coefficients de corrélation R et les écarts exprimés en écart relatif absolu moyen pour le modèle de réseau neuronal sont estimés à 0,99997 et 0,56%, respectivement. En outre, les capacités d'interpolation et d'extrapolation du modèle d'ANN sont démontrées et sa précision est comparée à d'autres modèles proposés dans la littérature sur la base de la régression multilinéaire, de la machine à vecteurs de support des moindres carrés et d'un autre réseau neuronal à action directe. Ce travail comprend également une interface utilisateur graphique pour le modèle proposé, ainsi qu'une analyse de sensibilité des entrées. Une autre contribution à la modélisation du coefficient d'activité à la dilution infinie de l'eau et des solutés organiques dans les liquides ioniques d'imidazolium est apportée à l'aide de 2666 points de données expérimentaux de la littérature. Les modèles sont développés par SVM et les libellules associées aux algorithmes SVM (Da-SVM). Les résultats montrent une meilleure performance de prédiction de modèle du Da-SVM par rapport à celle du SVM avec une erreur quadratique moyenne de 0,1785 et 0,2421 pour le Da-SVM et le SVM, respectivement.

Mots Clés : Coefficient d'activité, Liquides Ioniques, Réseaux de Neurones Artificiels, Système d'Inférence Neuro-Flou Adaptatif, Machine à Vecteurs de Support, Machine à Vecteur de Support par Moindre Carré, Dilution infinie.

Table des matières

Table des matières ……..... i
Abréviations ……..... ... vi
Nomenclature ……..... vii
Liste des tableaux……..... viii
Liste des figures……..... x

Introduction générale ……..... 1
Références bibliographiques..... 4

Chapitre I :Aperçu général sur les équilibres de phases et le coefficient d'activité

I.1. Introduction .....……..... 5
I.2. Concept thermodynamique……..... ... 5
I.2.1. Notion de phase et diagramme de phase.....……..... 5
I.2.2. Propriétés des systèmes.……..... 6
I.2.3. Le potentiel chimique..... 7
I.2.4.Fugacité et coefficient de fugacité..... 7
I.2.5. Activité et Coefficient d'activité..... 8
I.3. Les équations d'états..... 8
I.3.1. L'équation d'état du gaz parfait – Loi des états correspondants..... 9
I.3.2. Les équations d'état dérivées du développement du Viriel..... 10
I.3.3. Les équations d'état cubiques..... 10
I.3.3.1. L'équation d'état de Redlich et Kwong..... 11
I.3.3.2. La modification de Soave..... 12
I.3.3.3. L'équation d'état de Peng et Robinson..... 13
I.3.3.4. L'extension de 1978..... 13
I.4. Les règles de mélange..... 14
I.5. Equilibres de phases d'un point de vue thermodynamique..... 15
I.5.1. Introduction..... 15
I.5.2. Conditions d'équilibres..... 15
I.5.2.1. Equilibre Liquide-Vapeur..... 16
I.5.2.2. Equilibre Liquide-Liquide..... 16
I.5.3.Modèles thermodynamiques prédictifs pour le calcul des équilibres de phases..... 17
I.5.3.1. Les modèles des équations d'états..... 17
I.5.3.2. Les modèles de coefficient d'activité..... 17
I.6. Coefficient d'activité à dilution infinie..... 18
I.7.Etat de l'art sur travaux antérieurs de modélisation du coefficient d'activité à dilution infinie ... 21
I.8. Conclusion..... 25
Références Bibliographies..... 25

Chapitre II:Concept et méthodologie des techniques de l'apprentissage automatique

II.1. Introduction..... 29
II.2. Définition..... 31
II.3. Historique..... 32
II.4. Avantages..... 35
II.5. Classification des LIs..... 36
II.6. Composition..... 38
II.6.1. Effet de l'Anion..... 38
II.6.2. Effet du cation..... 40
II.7. Synthèse..... 41
II.7.1. Liquides ioniques aprotiques..... 41
II.7.2. Liquides ioniques protiques..... 42
II.8. Propriétés physicochimiques des LIs..... 42
II.8.1. Température de dégradation..... 43
II.8.2. Température de fusion..... 44
II.8.3. Température de transition vitreuse..... 45
II.8.4. Relation entre les températures de fusion et de transition vitreuse..... 46
II.8.5. Règle de Walden..... 48
II.8.6. Conductivité..... 48
II.8.7. Viscosité - Fluidité..... 50
II.8.8. Densité..... 51
II.8.9. Coefficient de diffusion..... 51
II.8.10. Fenêtre de stabilité électrochimique..... 52
II.8.11. Miscibilité avec d'autres liquides..... 52
II.8.12. Stabilité chimique et acidité..... 53
II.8.13. Echelle de polarité et paramètres de Kamlet-Taft..... 53
II.8.14. Toxicité et dangerosité..... 54
II.9. Comportement vis-à vis des gaz, de l'eau et des solvants organiques..... 54
II.9.1. Solubilité des gaz dans les LI..... 55
II.9.2. Solubilité de l'eau dans les LIs et des LI dans l'eau..... 55
II.9.3. Miscibilité desLIs avec les solvants organique..... 57
II.10. Application Des LIs..... 58
II.10.1. L'utilisation des LIs comme solvants de réaction catalytique..... 59
II.10.2. Applications des LIs dans la technologie de séparation..... 60
II.10.2.1. Liquides ioniques utilisés comme phases stationnaires liées ensurface..... 60
II.10.2.2. Préparation de membranes LI supportées..... 61
II.10.2.3. LI comme additifs de phase mobile en chromatographie liquide..... 62
II.10.2.4. LI utilisés comme solvants d'extraction dans la préparation deséchantillons..... 64
II.10.3. Extraction de composés bioactifs à partir de plantes naturelles..... 65
II.11. Conclusion..... 66
Références bibliographiques..... 67

Chapitre III: Notions théoriques sur quelques méthodes d'apprentissage automatique

III.1. Machines à vecteur support..... 74
III.1.1. Introduction..... 74
III.1.2. Apprentissage statistique..... 74
III.1.3. SVM binaires..... 75
III.1.3.1. SVM à marge dure..... 76
III.1.3.2. SVM à marge souple..... 79
III.1.4. SVM principe de fonctionnement général..... 79
III.1.5. Linéarité et non-linéarité..... 81
III.1.6. SVM pour la régression..... 81
III.1.6.1. Utilisation des noyaux..... 83
III.1.6.2. Les noyaux..... 83
III.1.7. Implémentation des SVMs..... 84
III.1.7.1. Optimisation séquentielle minimale..... 85
III.1.8. Tuning de modèle..... 86
III.1.8. 1.Taux de reconnaissance..... 87
III.1.8. 2. Matrice de confusion..... 87
III.1.9. Évaluation du modèle..... 88
III.1.9.1. Réglage du C « chemin de régularisation »..... 88
III.1.9.2. Méthode HoldOut..... 89
III.1.9.3. Validation croisée (cross validation)..... 90
III.2. Réseaux des neurones artificiels..... 90
III.2.1. Introduction..... 90
III.2.2. Historique..... 91
III.2.3. Fondements Biologiques..... 92
III.2.4. Neurone Formel..... 93
III.2.5. Analogie avec le modèle biologique..... 94
III.2.6. Réseaux de neurones artificiels..... 95
III.2.7. Catégories des réseaux de neurones artificiels..... 95
III.2.7.1. Réseaux de neurones multicouches statiques..... 95
III.2.7.2. Réseaux de neurones dynamiques..... 96
III.2.8. Apprentissage des réseaux de neurones..... 96
III.2.8.1. Types d'apprentissages..... 96
III.2.8.1.1 Apprentissage non supervisé..... 96
III.2.8.1.2. Apprentissage forcé ou imposé..... 97
III.2.8.1.3. Apprentissage supervisé..... 97
III.2.8.2. Algorithme de la rétro-propagation..... 98
III.2.8.3. Résumé de l'algorithme de la rétropropagation..... 101
III.2.9. Fonctions d'activation..... 101
III.2.10. Procédure de modélisation neuronale..... 102
III.3. ANFIS..... 105
III.3.1. Introduction..... 105
III.3.2. Définition..... 106
III.3.3. Avantages et inconvénients de la logique floue et des RN..... 106
III.3.4. Les différentes combinaisons neuro-floues..... 107

III.3.4.1. Réseau flou neuronal..... 107
III.3.4.2. Système neuronal/flou simultanément..... 107
III.3.4.3. Modèles neuro-flous coopératifs..... 107
III.3.4.4. Modèles neuro-flous hybrides..... 107
III.3.5. Optimisation d'un Système d'Inférence Floue..... 107
III.3.6. Description des réseaux Neuro-Flou utilisés ANFIS (Adaptive NetworkBasedFuzzy InferencSystem)..... 108
III.4. Algorithme de Libellule (DragonflyAlgorithm)..... 110
III.5. Conclusion..... 111
Références bibliographiques..... 112

Chapitre IV: Modélisation de l'IDAC de l'eau dans les Lis

IV.1. Introduction..... 113
IV.2. Méthodologie de travail..... 114
IV.3. Collection de base de données..... 115
IV.3.1. Source de base de données..... 115
IV.3.2. Choix des variables d'entrée et des variables prédites..... 115
IV. 3. 3. Calcul des propriétés critiques des liquides ioniques..... 117
IV. 3. 4. Analyse statistique de la base de données..... 117
IV. 3. 4. 1. Distribution de probabilité de densité..... 117
IV. 3. 4. 2. Régularisation des paramètres..... 119
IV. 3. 4. 3. Gammes de variables prédictives et de variable prédite..... 124
IV. 3. 4. 4. Etude de sensibilité des paramètres d'entrée..... 124
IV. 5. Modélisation..... 127
IV. 5. A. Modélisation par Réseaux de Neurones Artificiels..... 127
IV. 5. A.1. Conception de la topologie de RNA..... 127
IV.5.A.2. Préparation de la base de données..... 127
IV. 5. A.3. Normalisation de la base..... 128
IV. 5. A.4. Division de la base de données pour le RNA..... 128
IV. 5.A.5. Optimisation et simulation par réseaux de neurones artificiels..... 129
IV.5.A.6. Validation du modèle..... 134
IV. 5. B. Modélisation par Système d'Inférence Neuro-Floue Adaptatif (ANFIS)..... 137
IV. 5. B.1. Principe de modélisation par ANFIS..... 137
IV. 5. B.2. Model de régression par ANFIS..... 138
IV. 5. B.3. Division de la base de données pour la régression ANFIS..... 138
IV.5.B.4. Résultats de modélisation par ANFIS..... 139
Contribution 2..... 142
IV.5.C. Modélisation par Machine à Vecteurs de Support (SVM)..... 142
IV.5.C.1. Résultats de modélisation SVM obtenus par différentes fonctions denoyau..... 143
IV.5.D. Modélisation par Machine à Vecteurs de Support des moindres carrés(LSSVM)..... 152
IV.D.1. Résultats de modélisation LSSVM obtenus par différentes fonctions de noyau..... 154
IV.6. Etude comparative de différents modèles pour l'estimation d'IDAC..... 158
IV.7. Interface Graphique d'Utilisateur du Meilleur Modèle..... 160
IV.8. Conclusion..... 160
Références Bibliographiques..... 162

Chapitre V : Modélisation de l'IDAC de l'eau et des solutés organiques dans les Lis

V.1.Introduction..... 164
V.2. Collection et analyse de la base de données..... 165
V.2.1. Profil Sigma..... 165
V.2.2. Analyse statistique des données..... 166
V.2.2.1. Distribution de la densité du noyau..... 167
V.2.2.2. Opérateur de sélection et de rétrécissement le plus absolu (Lasso)..... 168
V.2.2.3. Régularisation par Ridge..... 170
V.2.3. Distribution des facteurs prédictifs..... 171
V.3. Modélisation de l'IDAC..... 172
V.3.1. Modèle SVMr..... 172
V.3.2. Modèle DA-SVMr..... 175
V.3.3. Découverte des points aberrants dans le modèle DA-SVMr..... 177
V.4. Comparaison des modèles..... 179
V.5. Conclusion..... 182
Références bibliographiques..... 183

Conclusion Générale et perspectives..... 185
Références bibliographiques 187

Abréviations

Abréviation	Signification
IDAC	Coefficient d'activité à dilution infinie (**I**nfinite **D**ilution **A**ctivity **C**oefficient)
LI	**L**iquide **I**onique
RTIL	Liquide Ionique à Temperature Ambiante (**R**oom **T**emperature **I**onic **L**iquid)
AAD	**E**cart **A**bsolu **M**oyen
ANFIS	**S**ystème d'**I**nférence**N**euro**F**uzzy**A**daptative
COSMO-RS	**M**odèle de Dépistage de **T**ype **C**onducteur **S**olvant-**R**éel
ELV	**E**quilibre **L**iquide **V**apeur
ELL	**E**quilibre **L**iquide **L**iquide
ER	**E**rreur **R**elative
ERAM (AARD)	**E**rreur **R**elative **A**bsolue **M**oyenne
FIS	**S**ystème d'**I**nférence **F**lou
FL	**L**ogique **F**loue
GA	**A**lgorithmes Génétiques
GAS	**G**az **A**nti-**S**olvant
GC	**C**ontribution de **G**roupe
Ir	**I**mportance **r**elative (*Ir*)
LSSVM	**M**achine à **V**ecteurs de **S**upport de **M**oindres **C**arrés
MSE	**E**rreur **Q**uadratique **M**oyenne
OEP	**O**ptimisation par **E**ssaims **P**articulaires
PR	Equation de **P**eng et **R**obinson
QP	**P**rogrammation **Q**uadratique
QSPR	**R**elation **Q**uantitative **P**ropriété de **S**tructure
RBF	**F**onction de noyau de **B**ase **R**adiale
RK	Equation de **R**edlich et **K**wong
RNA	**R**éseau de **N**eurones **A**rtificiels
SAFT	**A**ssociation **S**tatistique de **F**luides
SRK	Equation de **S**oave-**R**edlich-**K**wong
SRM	**M**inimisation du **R**isque **S**tructurel
SVM	**M**achines à **V**ecteurs de **S**upport
VW	Equation de **V**an der **W**aals
FFNN	Réseau de neurones artificiels de type feed-forward (**F**eed **f**orward **N**eural **N**etwork)
MLR	Régression multi linéaire (**M**ulti **L**inear **R**egression)
MAE	Extraction assistée par micro-onde (**M**icrowave **A**ssisted **E**xtraction)

Nomenclature

Lecture	Désignation	Unité
$\mathbf{A_f}$	Facteur de précision	(-)
$\mathbf{B_f}$	Facteur de biais	(-)
$\boldsymbol{f}$	Fugacité	Pa
K	Fonction du noyau (**K**ernel)	(-)
M	Masse Molaire	g/mol
NC	Nombre de composés	(-)
$\mathbf{N_i}$	Nombre des points expérimentaux	(-)
P	Pression	Pa
$\mathbf{P_c}$	Pression critique	Pa
$\mathbf{P_{tr}}$	Pression au point triple	Pa
R	Constante universelle des gaz	$J.Mole^{-1}.K^{-1}$
R	Coefficient de corrélation	(-)
$\mathbf{R^2}$	Coefficient de détermination	(-)
$\mathbf{S\sigma_i}$	Descripteurs sur le profil σ	e/A
T	Température absolue	K
$\mathbf{T_c}$	Température critique	K
V	Volume molaire	$cm^3.\ Mole^{-1}$
$\mathbf{V_c}$	Volume critique	$cm^3.\ Mole^{-1}$
$\boldsymbol{w}$	Poids	(-)
$\boldsymbol{b_i}$	Biais	(-)
Z	Facteur de compressibilité	(-)

Lettres Grecques

Lecture	Désignation	Unité
μ	Viscosité	Pa.s
$\boldsymbol{\rho}$	Densité du solvant supercritique	$kg.m^{-3}$
φ	Coefficient de fugacité	(-)
ω	Facteur acentrique	(-)

Exposants/ Indices

Lecture	Désignation
cal	Calculé
exp	Expérimental
ref	Référence
∞	Infini
sat	Saturation
C	Critique
0	Initial

Liste des tableaux

Numéro	Titre du tableau	Page
Chapitre I		
Tableau I.1	Les paramètres a et b des différentes équations d'états pour un corps pur	14
Chapitre II		
Tableau II.1	Exemples d'anions de LIs	32
Tableau II.2	Procédés basés sur les LIs et leurs principes.	35
Tableau II.3	Classification des LIs selon le type d'anion	38
Tableau II.4	Différents comportements thermiques des liquides ioniques	46
Tableau II.5	Paramètres de solvant des LIs	54
Tableau II.6	Enthalpies des liaisons H des systèmes eau/LI	56
Tableau II.7	Teneur maximal des LIs en eau à température ambiante	56
Tableau II.8	Solubilité des LIs dans l'eau	56
Tableau II.9	Solubilité des solvants organiques dans les LIs	57
Tableau II.10	Solubilité de [BMIM][PF_6] dans les hydrocarbures à 30°C	57
Tableau II.11	Applications de liquides ioniques comme phases stationnaires liées en surface	60
Tableau II.12	Utilisation de SILM dans la séparation de gaz et de composés organiques.	62
Tableau II.13	Applications des liquides ioniques comme additifs de phase mobile	63
Tableau II.14	Extraction de composés organiques et métalliques d'un contaminant environnemental	64
Tableau II.15	Extraction de composés bioactifs à partir de plantes naturelles	66
Chapitre III		
Tableau III.1	Exemples de noyaux	84
Tableau III.2	Matrice de confusion pour la classification binaire	87
Tableau III.3.	Correspondance entre les modèles neuronaux biologiques et artificiels	94
Tableau III.4	Fonctions de transferts usuelles, a=f(t)	102
Tableau III.5	Comparaison entre la logique floue et les RN	106
Chapitre IV		
Table IV. 1	Domaines d'étude des différentes variables	124
Tableau IV.2	Dimensions de la matrice des données	127
Tableau IV.3	Architecture et résultats du modèle optimal par RNA avec deux couches cachées selon les fonctions d'activations	130
Tableau IV.4	Architecture et résultats du modèle optimal par RNA avec deux couches cachées selon les fonctions d'activations	130
Tableau IV.5	Architecture et résultats du modèle optimal par RNA avec deux couches	131

	cachées selon les fonctions d'activations	
Tableau IV.6	Architecture et résultats du modèle optimal par RNA avec deux couches cachées selon les fonctions d'activations	131
Tableau IV.7	Architecture et résultats du modèle optimal par RNA avec une seule couche cachée	132
Tableau IV.8	Paramètres statistiques du modèle ANN développé dans ce travail	134
Tableau IV.9	Matrices des poids synaptiques et vecteurs des biais pour la couche cachée et la couche de sortie	136
Tableau IV.10	Caractéristiques du modèle ANFIS	141
Tableau IV.11	Paramètres statistiques du modèle ANFIS développé dans ce travail	141
Tableau IV.12	Meilleur model SVM obtenu avec fonction de noyau polynomiale d'ordre 2	144
Tableau IV.13	Meilleur model SVM obtenu avec fonction de noyau polynomiale d'ordre 2.5	144
Tableau IV.14	Meilleur model SVM obtenu avec fonction de noyau polynomiale d'ordre 3	145
Tableau IV.15	Meilleur model SVM obtenu avec fonction de noyau polynomiale d'ordre 3.2	146
Tableau IV.16	Meilleur model SVM obtenu avec fonction de noyau linéaire	146
Tableau IV.17	Meilleur model SVM obtenu avec fonction de noyau RBF	147
Tableau IV.18	Meilleur model SVM obtenu avec fonction de noyau RBF Gaussienne	148
Tableau IV.19	Paramètres statistiques du modèle SVM développé dans ce travail	150
Tableau IV.20	Résultats de modélisation par LSSVM pour différentes fonctions de noyau	157
Tableau IV.21	Comparaison des paramètres statistiques des modèles développés dans ce travail et de la littérature	158
Chapitre V		
Tableau V.1	Descripteurs de profil σ et les marges limitant chaque section	166
Tableau V.2	Informations les plus importantes sur les données ajustées dans ce travail	167
Tableau V.3	Résultats de la modélisation par DA-SVMr en utilisant différentes fonctions du noyau	176
Tableau V.4	Evaluation statistique de la performance de prédiction des modèles	180

Liste des figures

Figure	Titre de la figure	Page
Chapitre I		
Figure I.1	Différentes propriétés d'un système	6
Chapitre II		
Figure II.1	Classification des solvants selon le type de liaisons chimiques mis en jeu	29
Figure II.2	Nombre de publications entre 1997 et 2016 concernant le sujet "ionicliquids in organicsynthesis" dans Web of Science	30
Figure II.3	Les LIs, un sous-ensemble des sels fondus	31
Figure II.4	Cations des LIs	32
Figure II.5	Le sel d'heptadichloroaluminate	33
Figure II.6	Exemples de liquides ioniques de la catégorie sels simples	37
Figure II.7	Structure des (A) carboranes, (B) orthoborates	39
Figure II.8	Structure du TSAC: 2,2,2-trifluoro-N-(trifluorométhylsulfonyl) acétamide	39
Figure II.9	Structures du (A) N,N'-dialkylimidazolium et (B) N-alkylpyridinium	40
Figure II.10	Structure du cycle carbène	40
Figure II.11	(A) Imidazolim et (B) trialkylimidazolium	41
Figure II.12	Voies de synthèse en deux étapes pour un sel de type 1,3-dialkyl-imidazolium.	42
Figure II.13	Relation entre les phases de transition (par DSC) et la conductivité ionique du liquide ionique Méthylpyrrolidinium+TFSI	46
Figure II.14	Diagramme d'Angell de quelques liquides	47
Figure II.15	Diagramme de Walden de quelques liquides	48
Figure II.16	Principaux champs d'applications des liquides ioniques en chimie	58
Figure II.17	Caractère non-dissociant des LI et son effet sur des catalyseurs à base de ruthénium	59
Chapitre III		
Figure III.1	SVM binaire	76
Figure III.2	SVM binaire à marge souple	79
Figure III.3	Exemple d'un hyperplan séparateur	80
Figure III.4	Exemple de marge maximal (hyperplan valide)	80
Figure III.5	**a)** Cas linéairement séparable, **b)** Cas non linéairement séparable	81
Figure III.6	Hyper-tube modélisant la fonction de régression	82
Figure III.7	Utilisation des noyaux pour la résolution de la régression non linéaire	83
Figure III.8	Neurone biologique	92
Figure III.9	Le neurone formel	93
Figure III.10	Réseau multicouche MLP	95
Figure III.11	Apprentissage non supervisé	97
Figure III.12	Apprentissage supervisé	97
Figure III.13	Réseau de neurones multicouche	98
Figure III.14	Architecture d'ANFIS	108
Chapitre IV		
Figure IV.1	Organigramme illustrant la méthodologie de travail	114
Figure IV. 2	Estimation de densité de noyau des variables T, T_c, P_c, ω, V_c et M	118
Figure IV. 3	Régularisation Lasso dans le cas de fonction linéaire	119
Figure IV. 4	Régularisation Lasso dans le cas de fonction interaction	120

Figure IV. 5	Régularisation Lasso dans le cas de fonction quadratique	120
Figure IV. 6	Régularisation Lasso dans le cas de fonction pure-quadratique	121
Figure IV. 7	Interactions binaires des variables prédictives	122
Figure IV. 8	Ridge régularisation dans le cas linéaire	122
Figure IV. 9	Ridge régularisation dans le cas interaction	123
Figure IV.10	Ridge régularisation dans le cas quadratique	123
Figure IV.11	Ridge régularisation dans le cas pure-quadratique	123
Figure IV.12	Performance du modèle de régression	126
Figure IV.13	Importance relative des variables d'entrée considérées pour l'estimation de l'IDAC de l'eau à dilution infinie dans les liquides ioniques	126
Figure IV.14	Organigramme de méthodologie de calcul par réseaux de neurones artificiels	127
Figure IV.15	Illustration du partage de la phase d'apprentissage, de test et de validation	129
Figure IV.16	Représentation 3D de l'AARD pour différentes architectures FFANN en utilisant Logsig comme fonction de transfert dans les deux couches cachées (à gauche) et zoom de l'intrigue	130
Figure IV.17	Représentation 3D de l'AARD pour différentes architectures FFANN en utilisant Logsig et Tansig comme fonction de transfert (à gauche) et zoom de l'intrigue	131
Figure IV.18	Représentation 3D de l'AARD pour différentes architectures FFANN en utilisant Tansig et Logsig comme fonction de transfert (à gauche) et zoom de l'intrigue	131
Figure IV.19	Représentation 3D de l'AARD pour différentes architectures FFANN en utilisant Tansig comme fonction de transfert dans les deux couches cachées (à gauche) et zoom de l'intrigue	132
Figure IV.20	Illustration schématique du modèle RNA optimisé	132
Figure IV.21	Courbe de régression linéaire des données prédites par rapport aux données expérimentales pour la base de données entière (All)	133
Figure IV.22	Courbe de régression linéaire des données prédites par rapport aux données expérimentales pour la base de données de validation (Val)	133
Figure IV.23	Diagramme de dispersion d'écart relatif pour le modèle neuronal	135
Figure IV.24	Résultats des tests d'interpolation et d'extrapolation	136
Figure IV.25	Système ANFIS à deux entrées, une sortie et deux fonctions d'appartenance par entrées	137
Figure IV.26	Architecture du modèle ANFIS optimal proposé dans ce travail	139
Figure IV.27	Diagramme de dispersion de la corrélation par le modèle ANFIS pour la base de données globale	140
Figure IV.28	Diagramme de dispersion de la corrélation par le modèle ANFIS pour la phase de validation	140
Figure IV.29	Variation des écarts relatifs pour le modèle ANFIS	142
Figure IV.30	Courbe de régression du model SVM utilisant la fonction de noyau polynomiale de deuxième degré	144
Figure IV.31	Courbe de régression du model SVM utilisant la fonction de noyau polynomiale de degré 2.5	145
Figure IV.32	Courbe de régression du model SVM utilisant la fonction de noyau polynomiale de troisième degré	145
Figure IV.33	Courbe de régression du model SVM utilisant la fonction de noyau polynomiale de degré 3.2	146
Figure IV.34	Courbe de régression du model SVM utilisant la fonction de noyau linéaire	147
Figure IV.35	Courbe de régression du model SVM utilisant la fonction de noyau RBF	147

Figure IV.36	Courbe de régression du model SVM utilisant la fonction de noyau RBF Gaussien pour l'ensemble global d'apprentissage et de test	148
Figure IV.37	Optimisation en 3D des paramètres de noyau σ^2 et C en fonction de l'erreur AARD (zoom de la combinaison optimale présentée à gauche)	149
Figure IV.38	Courbe de régression du model SVM utilisant la fonction de noyau RBF Gaussien pour l'ensemble de test	149
Figure IV.39	Régression parSVM en utilisant le lissage Gaussien et la valeur de la bande passante optimale	151
Figure IV.40	Performance du modèle de régression LSSVM utilisant un noyau linéaire	154
Figure IV.41	Performance du modèle LSSVM utilisant un noyau polynomial de degré 4	155
Figure IV.42	Performance du modèle de régression LSSVM utilisant un noyau Cauchy	155
Figure IV.43	Performance du modèle de régression LSSVM utilisant un noyau ERBF	156
Figure IV.44	Performance du modèle de régression LSSVM utilisant un noyau RBF	156
Figure IV.45	Tracés de parité de γ_i^{∞} calculé par rapport à l'expérimental pour le même ensemble de données	159
Figure IV.46	L'interface graphique élaborée dans ce travail	160
Chapitre V		
Figure V.1	Distribution de densité de probabilité des variables	167
Figure V.2	Interactions binaires des variables d'entrée	169
Figure V.3	Résultats obtenus par la technique de régularisation Lasso en utilisant différentes fonctions	169
Figure V.4	Résultats obtenus par la technique de régularisation Ridge en utilisant différentes fonctions	170
Figure V.5	Distribution des paramètres d'entrée	171
Figure V.6	Organigramme du processus d'optimisation par SVMr	172
Figure V.7	Nuage de points des données globales ajustées par le modèle SVMr optimal	173
Figure V.8	Organigramme du processus d'optimisation par DA-SVM	175
Figure V.9	Nuage de points des données globales ajustées par le modèle optimal DA-SVMr	177
Figure V.10	Détection des ensembles de données probablement douteux pour le modèle DA-SVMr	179
Figure V.11	Tracés de courbe de parité des valeurs expérimentales de γ_i^{∞} par rapport aux valeurs calculées par les trois modèles. (a) COSMO-RS (Paduszyński, 2017), (b) modèle SVMr, (c) modèle DA-SVMr	181
Figure V.12	Un histogramme représentant le RMSE des trois modèles comparés	181

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction Générale

Les liquides ioniques (LIs) sont une nouvelle classe de sels à base organique qui présente de nombreuses propriétés physicochimiques avantageuses par rapport aux solvants organiques volatils. Ils ont suscité un intérêt considérable au cours des deux dernières décennies dans les domaines universitaire et industriel en raison de leurs applications potentielles croissantes. La littérature a affirmé que les LIs peuvent aider à améliorer la capacité de processus du traitement chimique sans impact négatif sur l'atmosphère en contraste avec les solvants organiques volatils (Carvalho et al., 2009; Petkovic, Seddon, Rebelo, & Silva Pereira, 2011; Song, Lee, & Lim, 2010; Thuy Pham, Cho, & Yun, 2010).

Les propriétés physicochimiques remarquables des LIs telles que leurs basse pression de vapeur, ininflammabilité, puissance de solvatation élevée (R. Bogel-Łukasik, Matkowska, Zakrzewska, Bogel-Łukasik, & Hofman, 2010) vis à vis des composés organiques, inorganiques et organométalliques et leurs stabilité thermique élevée (Domańska & Bogel-Łukasik, 2005) en ont fait le sujet d'exploration dans de nombreuses applications. En outre, la haute polarité non aqueuse, la viscosité, la conductivité et la solubilité thermique élevées des LIs peuvent être finement ajustées par sélection de la combinaison de cations et d'anions parmi une grande diversité, permettant la conception d'un LI approprié pour une application particulière (Alevizou & Voutsas, 2013; Lourenço, Melo, Bogel-Łukasik, & Bogel-Łukasik, 2012; Neves et al., 2010), en tant que milieu réactionnel (E. Bogel-Łukasik, Santos, Bogel-Łukasik, & Nunes Da Ponte, 2010; Melo, Bogel-Łukasik, & Bogel-Łukasik, 2012; Pârvulescu & Hardacre, 2007), principes actifs pharmaceutiques (Hough et al., 2007), solvants pour les médicaments peu solubles, leurs précurseurs et même comme véhicules de livraison de médicaments (Lee, CHUNG, & Chen, 2006; Smith, Bridson, & Leeke, 2011), catalyseurs (E. Bogel-Łukasik et al., 2010) et médias de séparation (Arce, Earle, Katdare, Rodríguez, & Seddon, 2007). Malgré les potentialités offertes par cette nouvelle classe de solvants, l'utilisation de LIs dans des procédés industriels est toujours conditionnée par la connaissance de leurs propriétés physiques et chimiques et leurs équilibres de phases.

IL est estimé approximativement qu'environ 10^6 liquides ioniques possibles pourraient être théoriquement produits par la combinaison des cations et des anions disponibles actuellement dans la base de données des produits chimiques. De plus, les mélanges binaires et ternaires des LIs pourraient produire 10^{12} et 10^{18} possibilités de liquides ioniques, respectivement (Seddon, 1999). Cela rend la caractérisation expérimentale de tous les liquides ioniques pour sélection d'un liquide ionique optimal à des fins spécifiques impraticable. Par conséquent, le développement de modèles prédictifs permettant une estimation a priori des propriétés des liquides ioniques est nécessaire (Mai & Koo, 2014).

Pour utiliser les LIs comme solvants dans l'extraction liquide – liquide, la distillation extractive, la séparation des mélanges azéotropiques et les procédés de séparation, ou en concevoir de nouveaux procédés , la connaissance des interactions des LIs avec différents composés est primordiale. Les interactions dynamiques du complexe soluté – solvant sont dépendantes du paire cation-anion contenant le LI. Ainsi, ces interactions sont le résultat de divers facteurs d'activités énergétiques et géométriques conduisant à une organisation unique de nanostructure du solvant (Domańska, Królikowska, Acree, & Baker, 2011). Par conséquent, une étude approfondie reliant la structure chimique du LI avec ses propriétés physicochimique et thermodynamique est indispensable pour embrasser ces composés comme nouveaux solvants prometteurs.

Dans les processus d'extraction et de séparation, le choix d'un solvant est lié à deux critères fondamentaux qui sont la sélectivité et la capacité. Ces deux propriétés peuvent être calculées en utilisant les valeurs du coefficient d'activité à dilution infinie par des expressions simples: sélectivité $S_{ij}=\gamma_i^{\infty}/\gamma_j^{\infty}$ et capacité $k_j^{\infty}=1/\gamma_j^{\infty}$ (Wlazło & Marciniak, 2012).

Compte tenu de l'importance du coefficient d'activité à dilution infinie de solutés organiques et inorganiques et de l'eau dans les LIs, dans la sélection et la conception des processus de séparation, beaucoup de recherches se sont concentrées dans ce domaine. Une succession d'œuvres impliquant différents LIs et souvent achevé par chromatographie en phase gazeuse (GLC) en utilisant presque le même protocole ont été établies. Cependant, en raison du nombre considérable de LIs, menant des expériences longues et coûteuses pour l'estimation du de ce paramètre est devenu impraticable, la raison pourquoi beaucoup de recherches ont été consacrées à développer une modélisation théorique et numérique de cette propriété.

Les principales réalisations de recherche dans la modélisation du coefficient d'activité à dilution infinie affirment qu'en dépit du fait que le modèle de criblage des solvants de type conducteur réel (COSMO-RS) permet de mieux comprendre les interactions entre les LIs et les solutés, il nécessite un paquet commercial, il est assez compliqué en cours d'utilisation et nécessite l'expertise de l'utilisateur en matière de chimie quantique, ce qui rend sa mise en œuvre dans la recherche une tâche assez difficile et laborieuse. A ce titre, les modèles quantitatifs de relation structure-propriété (QSPR) semblaient capables de surmonter ces problèmes. Cependant, les modèles QSPR antérieurs ont souffert d'un grand nombre de variables d'entrée nécessitant des méthodes et des techniques pour réduire leur nombre, et dans de nombreux cas, les variables d'entrées retenues ne sont pas facilement accessibles. Néanmoins, les écarts assez élevés que les modèles capitulent (écart relatif absolu moyen AARD supérieur à 20%) est une raison majeure de rechercher d'autres modèles avec amélioration de performance et de précision, utilisant moins

de variables d'entrée et que ces dernières soient de préférence simplement calculées et significatives.

L'apprentissage automatique est l'un des outils les plus intéressants qui soient entrés dans la boîte à outils de la science des matériaux ces dernières années. Cet ensemble de méthodes statistiques s'est déjà révélé capable d'accélérer considérablement la recherche fondamentale et appliquée. Il existe actuellement une explosion de travaux qui développent et appliquent les algorithmes d'apprentissage automatique et qui ont déjà révolutionné plusieurs domaines.

Inspiré de ce fait, ce travail est une contribution à l'amélioration de la qualité de corrélation des modèles d'estimation du coefficient d'activité à dilution infinie de l'eau et des solutés organiques dans les liquides ioniques, en termes de simplicité des variables d'entrée et de précision. Dans ce contexte, des algorithmes de l'apprentissage automatique de la machine seront utilisées pour modéliser le coefficient d'activité. Le présent document, verbalisant l'étude, est divisé en cinq chapitres.

Le premier chapitre propose un aperçu principalement thermodynamique des équilibres de phases et du coefficient d'activité à dilution infinie. Le chapitre présente aussi un bref état de l'art sur les différents modèles proposés auparavant pour l'estimation d'IDAC.

Le deuxième chapitre fournit une présentation des liquides ioniques, et décrit leurs principales propriétés physico-chimiques, leurs méthodes de synthèse, et leurs applications de manière générale avec une circonspection particulière à l'utilisation des LIs dans les procédés de séparation.

Le troisième chapitre s'attache à décrire l'apport et le développement des méthodes d'intelligence artificielle basées sur l'apprentissage de la machine pour la modélisation de phénomènes complexes non linéaires. Les méthodes décrites dans ce chapitre sont les réseaux de neurones artificiels, machine à vecteurs de support, machine à vecteurs de support des moindres carrés et système d'inférence neuro-floue adaptatif.

Le quatrième chapitre présente deux contributions de modélisation mise en œuvre pour l'estimation d'IDAC de l'eau dans des LIs, les résultats obtenus et performance des différents modèles développés, une étude de sensibilité des paramètres d'entrée, une étude comparative entre les modèles proposés et d'autres modèles de la littérature, et enfin une interface graphique d'utilisateur du meilleur modèle proposé est élaborée.

Tandis que le cinquième chapitre représente la troisième contribution à la modélisation d'IDAC. Cette partie récapitule la méthodologie de modélisation de l'IDAC de l'eau et des solutés organiques dans des LIs, les résultats obtenus, et une comparaison statistique de la performance des modèles développés et d'autres modèles de littérature.

Références Bibliographiques

Alevizou, E. I., & Voutsas, E. C. (2013). Solubilities of p-coumaric and caffeic acid in ionic liquids and organic solvents. *Journal of Chemical Thermodynamics*, *62*, 69–78. https://doi.org/10.1016/j.jct.2013.02.013

Arce, A., Earle, M. J., Katdare, S. P., Rodríguez, H., & Seddon, K. R. (2007). Phase equilibria of mixtures of mutually immiscible ionic liquids. *Fluid Phase Equilibria*, *261*(1–2), 427–433. https://doi.org/10.1016/j.fluid.2007.06.017

Bogel-Łukasik, E., Santos, S., Bogel-Łukasik, R., & Nunes Da Ponte, M. (2010). Selectivity enhancement in the catalytic heterogeneous hydrogenation of limonene in supercritical carbon dioxide by an ionic liquid. *Journal of Supercritical Fluids*, *54*(2), 210–217. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2010.04.011

Bogel-Łukasik, R., Matkowska, D., Zakrzewska, M. E., Bogel-Łukasik, E., & Hofman, T. (2010). The phase envelopes of alternative solvents (ionic liquid, CO2) and building blocks of biomass origin (lactic acid, propionic acid). *Fluid Phase Equilibria*, *295*(2), 177–185. https://doi.org/10.1016/j.fluid.2010.05.013

Carvalho, P. J., Álvarez, V. H., Machado, J. J. B., Pauly, J., Daridon, J. L., Marrucho, I. M., … Coutinho, J. A. P. (2009). High pressure phase behavior of carbon dioxide in 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquids. *Journal of Supercritical Fluids*, *48*(2), 99–107. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2008.10.012

Domańska, U., & Bogel-Łukasik, R. (2005). Physicochemical Properties and Solubility of Alkyl-(2-hydroxyethyl)-dimethylammonium Bromide †. *The Journal of Physical Chemistry B*, *109*(24), 12124–12132. https://doi.org/10.1021/jp058015c

Domańska, U., Królikowska, M., Acree, W. E., & Baker, G. A. (2011). Activity coefficients at infinite dilution measurements for organic solutes and water in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium tetracyanoborate. *Journal of Chemical Thermodynamics*, *43*(7), 1050–1057. https://doi.org/10.1016/j.jct.2011.02.012

Hough, W. L., Smiglak, M., Rodríguez, H., Swatloski, R. P., Spear, S. K., Daly, D. T., … Rogers, R. D. (2007). The third evolution of ionic liquids: active pharmaceutical ingredients. *New Journal of Chemistry*, *31*(8), 1429. https://doi.org/10.1039/b706677p

Lee, T., CHUNG, S. K. U. O., & Chen, Y. H. (2006). Solubility, polymorphism, crystallinity, and crystal habit of acetaminophen and ibuprofen by initial solvent screening. *Pharmaceutical Technology*, *30*(10).

Lourenço, C., Melo, C. I., Bogel-Łukasik, R., & Bogel-Łukasik, E. (2012). Solubility advantage of pyrazine-2-carboxamide: Application of alternative solvents on the way to the future pharmaceutical development. *Journal of Chemical and Engineering Data*, *57*(5), 1525–1533. https://doi.org/10.1021/je300044x

Mai, N. L., & Koo, Y. M. (2014). Quantitative prediction of lipase reaction in ionic liquids by QSAR using COSMO-RS molecular descriptors. *Biochemical Engineering Journal*, *87*, 33–40. https://doi.org/10.1016/j.bej.2014.03.010

Melo, C. I., Bogel-Łukasik, R., & Bogel-Łukasik, E. (2012). Combination of supercritical carbon dioxide and ionic liquid in a novel assembly of carvacrol. *Journal of Supercritical Fluids*, *61*, 191–198. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2011.10.005

Neves, C. M. S. S., Batista, M. L. S., Cláudio, A. F. M., Santos, L. M. N. B. F., Marrucho, I. M., Freire, M. G., & Coutinho, J. A. P. (2010). Thermophysical Properties and Water Saturation of [PF 6]-Based Ionic Liquids. *Journal of Chemical & Engineering Data*, *55*(11), 5065–5073. https://doi.org/10.1021/je100638g

Pârvulescu, V. I., & Hardacre, C. (2007). Catalysis in ionic liquids. *Chemical Reviews*, *107*(6), 2615–2665.

Petkovic, M., Seddon, K. R., Rebelo, L. P. N., & Silva Pereira, C. (2011). Ionic liquids: a pathway to environmental acceptability. *Chem. Soc. Rev.*, *40*(3), 1383–1403. https://doi.org/10.1039/C004968A

Seddon, K. R. (1999). Ionic liquids: designer solvents. *The International George Papatheodorou Symposium: Proceedings*, 131–135. Institute of Chemical Engineering and High Temperature Chemical Processes Patras.

Smith, K. B., Bridson, R. H., & Leeke, G. A. (2011). Solubilities of Pharmaceuticals Compounds in Ionic Liquids. *Journal of Chemical & Engineering Data*, (56), 2039–2043.

Song, H. N., Lee, B., & Lim, J. S. (2010). Measurement of CO 2 Solubility in Ionic Liquids: [BMP][TfO] and [P14,6,6,6][Tf 2 N] by Measuring Bubble-Point Pressure. *Journal of Chemical & Engineering Data*, *55*(2), 891–896. https://doi.org/10.1021/je9005085

Thuy Pham, T. P., Cho, C. W., & Yun, Y. S. (2010). Environmental fate and toxicity of ionic liquids: A review. *Water Research*, *44*(2), 352–372. https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.09.030

Wlazło, M., & Marciniak, A. (2012). Activity coefficients at infinite dilution and physicochemical properties for organic solutes and water in the ionic liquid 4-(2-methoxyethyl)-4- methylmorpholinium trifluorotris(perfluoroethyl)phosphate. *Journal of Chemical Thermodynamics*, *54*, 366–372. https://doi.org/10.1016/j.jct.2012.05.017

CHAPITRE I

APERÇU GÉNÉRAL SUR LES ÉQUILIBRES DE PHASE ET LE COEFFICIENT D'ACTIVITÉ

I.1. Introduction

L'utilisation des mélanges liquides dans un grand nombre de procédés industriels, industrie des polymères, industries pétrolière et Pharmaceutique a connu une évolution considérable ces dernières années. L'étude des interactions moléculaires de ces mélanges liquides est d'une importance fondamentale pour la compréhension et la prévision de leurs propriétés physico-chimiques.

Les interactions moléculaires dépendent de facteurs structuraux qui résultent de la forme et de la taille des molécules et de facteurs énergétiques liés aux forces de dispersion, forces électrostatiques. L'existence d'interactions au sein d'un mélange se traduit par un écart à l'idéalité dont l'importance est directement liée à la grandeur de ces interactions.

Plusieurs méthodes de prévision des équilibres entre phases existent dans la littérature. Ces méthodes nécessitent la connaissance de données expérimentales sur des mélanges bien définies et l'utilisation d'un modèle pour passer de cette information limitée à un plus grand nombre de mélanges. Pour rendre plus efficaces et plus précises les applications de la thermodynamique moléculaire, il est nécessaire que le plus grand nombre de propriétés thermodynamiques soit pris en compte par le modèle théorique utilisé ; Cela nécessite en priorité des données expérimentales de différents types (données d'équilibre entre phases, chaleurs de mélange, capacités calorifiques, ...) obtenus avec la meilleure précision pour un certain nombre de systèmes clés. Il existe aussi une méthode, la contribution de groupes pour

le calcul d'équilibre. Cette dernière méthode consiste en la combinaison, équation d'état-règle de mélange et l'hypothèse de base de cette méthode est de décrire les interactions entre les groupes constitutifs de deux molécules. Ainsi, il existe un grand nombre d'équations d'état qui ont été proposées pour prédire les équilibres entre phases.

En effet, l'établissement des bases de traitement général des équilibres nécessite l'utilisation de deux propriétés thermodynamiques liées à l'énergie de Gibbs, le coefficient de fugacité et le coefficient d'activité. Leurs définitions dépendent de l'évolution de la notion de fugacité ce qui représente une alternative au potentiel chimique comme un critère d'équilibres entre phases. Pour réaliser ce traitement la notion de propriété partielle a été introduite (BELABBACI 2012; Bezaze and Meniai 2012; DERGAL 2006; Wauquier 1998).

I.2. Concept Thermodynamique

I.2.1. Notion de Phase et Diagramme de Phase

Une phase est un ensemble de particules de matière à limites bien définies qui possède :

- Une structure homogène à l'échelle atomique (gaz ou liquide ou solide, structure cristalline donnée, …) ;

- Une composition chimique homogène et des propriétés chimiques propres (réactivité, acidité,…) la rendant identifiable par analyse chimique ;
- Des propriétés physiques homogènes (couleur, dureté, masse volumique,…) qui la rendent identifiable et séparable du milieu qui l'entoure (Dupeux 2004).

Tandis que l'expression diagramme de phase en thermodynamique indique une représentation graphique, généralement à deux ou trois dimensions, représentant les domaines de l 'état physique (ou phase) d'un système (corps pur ou mélange de corps purs), en fonction de variables, choisies pour faciliter la compréhension des phénomènes étudiés.

Les diagrammes les plus simples concernent un corps pur avec pour variables la température et la pression ; les autres variables souvent utilisées sont l'enthalpie, l'entropie, le volume massique, ainsi que la concentration en masse ou en volume d'un des corps purs constituant un mélange (Volume 1992).

I.2.2. Propriétés des Systèmes

Une propriété d'un système est une caractéristique du système qui dépend de son état, mais pas sur la manière dont l'état est atteint. Il existe trois types de propriétés:

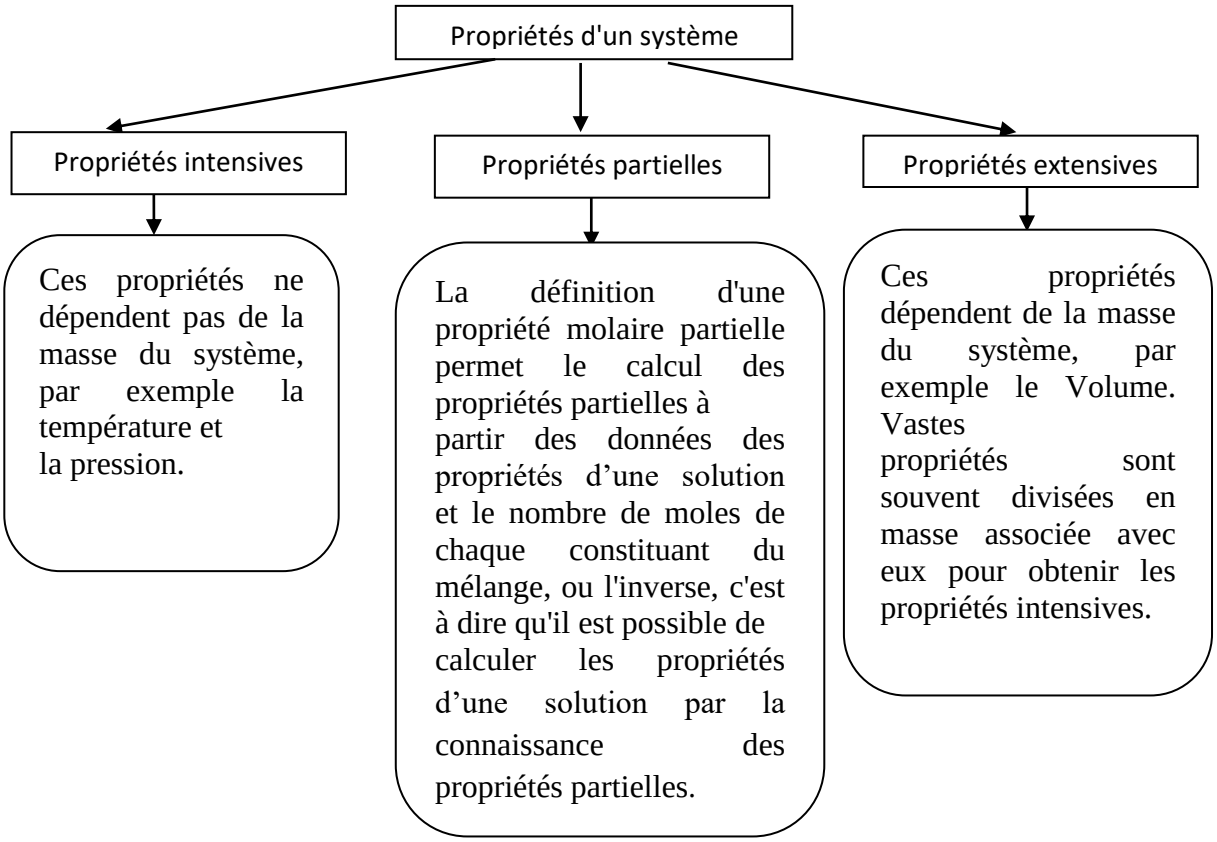


Figure I.1: Différentes propriétés d'un système (BELABBACI 2012; Rajput 2009; Revelli 2010).

I.2.3. Le potentiel chimique

Les fonctions thermodynamiques ne dépendent pas seulement de la pression et de la température dans un système ouvert mais aussi de la variable nécessaire pour décrire la taille du système et sa

composition. Le développement du second principe de la thermodynamique a conduit à attribuer une importance particulière à la fonction énergie libre. Ce point de vue sera confirmé quand on aura établi que l'énergie libre molaire partielle n'est autre que le facteur de tension qui règle les variations de composition, de même que la température règle les échanges de chaleur, par exemple. Le problème des équilibres de phases est exprimé mathématiquement par le biais du potentiel chimique "μ_i" d'un composant "i" qui est défini par Gibbs :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_{k\neq i}} \quad \text{(I.1)}$$

G : est l'énergie libre de Gibbs de la solution.

μ_i: enthalpie libre molaire partielle est appelée aussi potentiel chimique du constituant i.

Le potentiel chimique est donné sous forme intégrée par :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT\ ln\left(\frac{f_i}{f_i^0}\right) = \mu_i^0 + RT\ ln(a_i) \quad \text{(I.2)}$$

μ_i^0, f_i^0 sont respectivement, le potentiel chimique et la fugacité à l'état standard, le rapport $\frac{f_i}{f_i^0}$ est appelé activité a_i du constituant i (Stanley I Sandler 1994).

I.2.4. Fugacité et coefficient de fugacité

Gilbert Lewis introduisit la notion de fugacité en 1900 et 1901 qui décrit l'écart de comportement d'un corps réel, pur ou en mélange, par rapport au même corps à l'état de gaz parfait pur. Cette notion se révéla efficace dans son application pour les gaz, mais les équations d'état représentant assez mal les phases liquides, Lewis introduisit plus tard (1923) la notion d'activité chimique plus spécialement employée pour les phases condensées (liquide ou solide).

La variation isotherme à composition constante du potentiel chimique d'un corps i pur ou en mélange en fonction de la pression est donnée par la relation(Revelli 2010):

$$d\mu_i = RT\ dlnf_i \quad \text{(I.3)}$$

Le coefficient de fugacité φ_i exprime l'écart entre le potentiel chimique μ_i d'un corps dans un mélange réel et le potentiel chimique μ_i de ce corps en mélange de gaz parfaits de même composition, aux mêmes pression et température, il est adimensionnel (Revelli 2010).

I.2.5. Activité et Coefficient d'activité

La notion d'activité chimique exprime en thermodynamique l'écart entre les propriétés d'une espèce chimique dans un mélange réel par rapport aux propriétés de ce même corps dans un état standard. La notion d'activité est surtout employée pour la représentation des phases condensées

(liquide et solide). De nombreux modèles de coefficient d'activité ont été développés pour les phases liquides, avec comme état standard les corps liquides purs.

L'équation (I.3), qui définit l'énergie de Gibbs molaire partielle du composant i dans un mélange peut être intégrée à une température et pression constante pour le passage de l'état pur du composant i, à l'état en solution à une fraction molaire arbitraire x_i on obtient :

$$G_i^E = RTln(f_i/x_i f_i) = RTln\gamma_i \quad \text{(I.4)}$$

Le rapport $(f_i/x_i f_i)$ sans dimension est défini comme le coefficient d'activité du composé i dans la solution et représenté par le symbole γ_i (BELABBACI 2012; Revelli 2010).

I.3. Les équations d'états

Les équations d'état jouent un rôle important dans la conception des unités de génie des procédés dû à leur origine historique et à la prédominance historique de la pétrochimie en génie chimique.

Les articles se développent fortement dans la littérature et les revues sont nombreuses. Sans intention d'exhaustivité, cette partie présente le développement d'équations d'état qui ont le plus marqué la discipline du génie des procédés. L'utilisation d'une équation d'état pour reproduire les propriétés volumétriques et thermodynamiques des corps purs et des mélanges de corps purs fait l'objet de recherche par les thermodynamiciens depuis plus d'un siècle. En effet, depuis que Van der Waals en 1873 a proposé sa très célèbre équation d'état cubique, un nombre très important de publications a vu le jour. Avec le développement de l'informatique, l'utilisation d'expressions analytiques de plus en plus performantes permet la prédiction des propriétés thermodynamiques avec une grande précision permettant d'améliorer la conception des procédés de génie chimique tels que la distillation, l'absorption, etc.

Néanmoins, ce n'est que pour les gaz qu'on a mis ces relations sous une forme assez précise, non seulement en partant des données expérimentales concernant les paramètres P, V, T, mais aussi grâce à des considérations théoriques sur la constitution des atomes, des molécules et des interactions qui restent faibles dans le cas des gaz.

En général, une équation d'état est développée initialement pour les substances pures et elle s'écrit sous la forme: $f(T,P,X,V) = 0$ Où X représente la composition ou la fraction molaire; et X=1 pour un corps pur (Hadj-Kali 2004; Lermite and Vidal 1988).

Toute équation d'état doit vérifier le critère suivant aux coordonnées critiques, ($T = T_c$; $P = P_c$ et $V = V_c$) :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T=T_c} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T=T_c} = 0 \quad \text{(I.5)}$$

I.3.1. L'équation d'état du gaz parfait – Loi des états correspondants

La première équation d'état reliant les propriétés macroscopiques d'un système est la loi des gaz parfait découlant de la loi de Boyle-Mariotte:

$$P\mathrm{v} = RT \tag{I.6}$$

v : c'est le volume molaire du gaz.

Nous avons aussi vu que la thermodynamique statistique permet d'établir cette loi en séparant les contributions cinétique et potentielle de l'énergie du système et en faisant la simple hypothèse que l'énergie d'interaction entre les molécules est nulle.

Pour un gaz réel, on peut décrire commodément les écarts par rapport à l'état parfait en introduisant un facteur de compressibilité Z,

$$P\mathrm{v} = ZRT \tag{I.7}$$

Van der Waals a constaté que le facteur de compressibilité pour des fluides simples avec des molécules sphériques comme les gaz rares et le méthane ne dépend que des paramètres réduits T_r et $P_r$définis de la manière suivante:

$T_r = \frac{T}{T_c}$ et $P_r = \frac{P}{P_c}$

T_c et P_c sont respectivement la température critique et la pression critique.

Alors, toutes les substances ayant les mêmes coordonnées réduites (T_r, P_r) auront forcément le même facteur de compressibilité Z, c'est la loi des états correspondants. Cependant, pour des molécules non sphériques, on a constaté qu'il y a une déviation par rapport à la loi des états correspondants, d'où la nécessité d'introduire un troisième paramètre qui tient compte de la non sphéricité de la molécule. Plusieurs types de paramètres ont été proposés dont le facteur de compressibilité critique Z_c par Meissner etSeferian et le paramètre $\alpha_c$proposé par Reidel, mais celui qui a connu le plus grand succès est le facteur acentrique de Pitzer ω défini par :

$$\omega = -(logP_r^{sat})_{T_{r=0.7}} - 1 \tag{I.8}$$

Avec

$$P_r^{sat} = \frac{P^{sat}}{P_c}$$

Le facteur de compressibilité s'exprime alors par la relation suivante:

$$Z = Z^{(0)}(T_r, P_r) + \omega Z^{(1)}(T_r,\ P_r) \tag{I.9}$$

Le premier terme de cette égalité ($Z^{(0)}$) représente le facteur de compressibilité pourune molécule sphérique, alors que $Z^{(1)}$exprime la déviation par rapport à la sphéricité idéale de la molécule (Lermite and Vidal 1988; Vidal 1997).

I.3.2. Les équations d'état dérivées du développement du Viriel

Plusieurs équations d'état empiriques ont été proposées, mais la seule qui reste fondée sur des bases théoriques solides est l'équation du Viriel. Cette équation est un développement en série de puissance du facteur de compressibilité autour du point où fluide réel et gaz parfait se confondent, ce qui correspond à une masse volumique nulle. On écrira alors:

$$Z = \frac{P\mathrm{v}}{RT} = 1 + \frac{B}{\mathrm{v}} + \frac{C}{\mathrm{v}^2} + \ \ldots \tag{I.10}$$

Les coefficients *B, C*, … sont appelés respectivement second, troisième, … coefficient du Viriel et sont associés respectivement aux interactions deux à deux, trois à trois, ….

Pour un fluide pur, les coefficients du Viriel ne dépendent que de la température. On peut également définir un développement en pression sous la forme:

$$Z = 1 + B'P + C'P^2 + \ \ldots \tag{I.11}$$

Donc les paramètres sont liés aux coefficients du Viriel par des relations dont nous ne citons que les deux premières:

$B' = \frac{B}{RT}$ et $C' = \frac{C - B^2}{R^2T^2}$

Ces développements en série ne sauraient être considérés comme une équation d'état, puisqu'ils comportent un nombre infini de termes dont la valeur est inconnue et la sommation impossible. Par contre, leur troncature a donné naissance aux équations d'état du Viriel, que l'on caractérise par l'ordre de la troncature et par la nature du développement dont elles sont dérivées, selon qu'il soit en volume ou en pression (Jaubert and Mutelet 2004; Reid, Prausnitz, and Poling 1987).

I.3.3. Les équations d'état cubiques

L'équation des gaz parfaits n'est utilisable que dans un domaine de pression restreint (basses pressions), pour cette raison cette équation a été modifiée sous la forme proposée par Hirn :

$$(P + \pi)(\mathrm{v} - \mathrm{b}) = RT \tag{I.12}$$

b est appelé covolume représente la part du volume molaire qui n'est pas réellement disponible à cause de la totalité des molécules, et π est un terme correctif depression dû à l'attraction mutuelle des molécules, appelé pression interne. La première équation d'état a fourni une description quantitative des deux phases vapeur et liquide et une prédiction de la transition entre phases est celle de Van der Waals en 1873 qui a établi théoriquement que la pression interne est inversement proportionnelle au carré du volume molaire, d'où son équation d'état :

$$\left(P + \frac{a}{\mathrm{v}^2}\right)(\mathrm{v} - \mathrm{b}) = RT \text{ Van der Waals} \tag{I.13}$$

où

$$P = \frac{RT}{(\mathrm{v}-\mathrm{b})} - \frac{a}{\mathrm{v}^2} \tag{I.14}$$

Les deux paramètres $a_i$et b_i, sont caractéristiques du corps pur considéré, sont constants et sont exprimés comme suit:

$$a_i = \Omega_a \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} \quad (I.15)$$

$$b_i = \Omega_b \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} \quad (I.16)$$

Avec $\Omega_a = \frac{27}{64}$; $\Omega_b = \frac{1}{8}$

Cette équation nécessite la connaissance des deux coordonnées critiques du corps pur "i", la température critique ($T_{c,i}$) et la pression critique ($P_{c,i}$). Elle comprend un terme derépulsion qui prend en compte le volume des molécules par l'intermédiaire du paramètre *b* (covolume) et un terme d'attraction qui dépend du paramètre *a*.

Le terme équation d'état cubique vient du fait que le volume v est élevé aux puissances de 1, 2 et 3 dans cette équation. La majorité des équations à deux paramètres peuvent être exprimées comme suit:

$$P = \frac{RT}{(v-b)} + \frac{a}{v^2 + Ubv + wb^2} \quad (I.17)$$

Où *U* et *w* sont des constantes pouvant prendre des valeurs entières dans l'intervalle [0, 2].

Les paramètres *a* et *b* dépendent des forces d'attraction et de répulsion, respectivement, qui existent entre les molécules. Le paramètre *b* est connu comme le covolume, et les deux paramètres sont calculés à partir des propriétés critiques des corps purs, comme montré dans la section suivante.

Une expression équivalente à l'équation (I.14) peut être exprimée comme suit: (Raabe and Köhler 2004).

$$Z^3 - \left(1 + b' - \left|Ub'\right|\right)Z^2 + \left(a' + wb'^2 - Ub' - Ub'^2\right)Z - a'b' - wb'^2 - wb'^3 = 0 \quad (I.18)$$

Avec Z étant le facteur de compressibilité et

$a' = \frac{aP}{(RT)^2}$ et $b' = \frac{bP}{RT}$

I.3.3.1. L'équation d'état de Redlich et Kwong

Redlich et Kwong ont proposé en 1949 une nouvelle équation d'état comprenant une modification du terme d'attraction de l'équation de Van Der Waals et une dépendance du paramètre *a* par rapport à la température. Notons que cette modification du terme d'attraction effectuée par Redlich et Kwong ne modifie en rien le nombre de paramètres intervenant dans l'équation. Comme pour l'équation de Van Der Waals, les deux paramètres requis sont la température critique ($T_{C,i}$) et la pression critique ($P_{C,i}$) du corps pur "i". Cette équation peut s'écrire de la manière suivante :

$$P = \frac{RT}{(v-b_i)} - \frac{a_i(T)}{v(v+b_i)} \quad (I.19)$$

$$a_i(T) = \Omega_a \frac{R^2 T_{C,i}^2}{P_{C,i}\sqrt{T_{r,i}}} \quad (I.20)$$

$$b_i = \Omega_b \frac{R^2 T_{C,i}^2}{P_{C,i}} \quad (I.21)$$

$\Omega_a \approx 0.42748$; $\Omega_b = 0.08664$ et $T_{r,i} = \frac{T}{T_{C,i}}$

Cette équation représente une amélioration sensible de celle de Van der Waals, notamment concernant les masses volumiques calculées. Elle fut considérée, au moins pour les corps purs, comme la plus performante jusqu'au début des années 1970. Le mérite de ces auteurs fut de montrer la voie à suivre pour améliorer l'équation de Van der Waals. Cependant, les pressions de vapeur des corps purs restent mal calculées et les résultats liés au calcul d'équilibre liquide-vapeur de systèmes multi-composants ne sont pas toujours satisfaisants (Raabe and Köhler 2004; Vidal 1997).

I.3.3.2. La modification de Soave

Soave proposa en 1972 une nouvelle modification de la fonction *a(T)* en partant de ses constatations. Considérant l'amélioration dans le calcul de la pression des équilibres liquide-vapeur des mélanges, Soave s'attacha à déterminer une nouvelle fonction *a(T)* tout en conservant le covolume. Ses travaux conduisirent à l'expression suivante de la fonction *a(T)* :

$$a_i(T) = \Omega_a \frac{R^2 T_{C,i}^2}{P_{C,i}} + \left[1 + f_\omega\left(1 - \sqrt{T_{r,i}}\right)\right]^2 f \quad (I.22)$$

$$\Omega_a \approx 0.42748$$

$$f_\omega = 0.48 + 1.574\omega_i - 0.176\omega_i^2 \quad (I.23)$$

Le paramètre, introduit par Soave, est spécifique du constituant considéré puisqu'il dépend du facteur acentrique *(ω_i)* du corps pur. L'introduction du facteur acentrique par Soave ajoute donc un troisième paramètre *(ω_i)* aux deux premiers ($T_{C,i}$ et $P_{C,i}$) qui intervenaient tant dans l'équation d'état de van der Waals que dans l'équation originale de Redlich et Kwong. Depuis les travaux de Soave, l'utilisation des équations d'état à trois paramètres ($T_{C,i}$, $P_{C,i}$ et ω_i) s'est généralisée tandis que les équations à deux paramètres ne sont plus abordées que d'un point de vue académique.

La modification de Soave entraîna une amélioration sensible du calcul de la pression de vapeur des corps purs mais ne conduisit pas à une nette amélioration du calcul de la densité des phases liquides, vu que cela n'était pas le but qu'il s'était fixé.

Depuis les travaux de Soave, les calculs d'équilibres liquide-vapeur à l'aide de cette équation (combinée à différentes règles de mélange) se sont généralisés. L'équation d'état dite Soave-Redlich-Kwong (SRK), définie par la relation (I.22) est encore actuellement l'une des équations d'état les plus utilisées (Raabe and Köhler 2004).

I.3.3.3. L'équation d'état de Peng et Robinson

Bien que l'équation d'état SRK ait montré de nets progrès réalisés, elle présente l'inconvénient d'un calcul peu satisfaisant de la densité des phases liquides. Partant de ce fait, Peng et Robinson développèrent en 1976 une nouvelle équation d'état, désignée par l'abréviation PR76. Dans cette équation, le terme attractif de l'équation d'état de Van der Waals est une nouvelle fois modifié et la fonction *a(T)* est dépendant du facteur acentrique comme c'est le cas dans l'approche de Soave. L'équation proposée est de la forme:

$$P = \frac{RT}{(\mathrm{v}-\mathrm{b})} - \frac{a_i(T)}{\mathrm{v}(\mathrm{v}+\mathrm{b_i})+\mathrm{b_i}(\mathrm{v}-\mathrm{b_i})} \quad \text{Peng-Robinson} \tag{I.24}$$

$$a_i(T) = \Omega_a \frac{R^2 T_{C,i}^2}{P_{C,i}} + \left[1 + f_\omega\left(1 - \sqrt{T_{r,i}}\right)\right]^2 \tag{I.25}$$

Avec

$$f_\omega = 0.37464 + 1.54226\omega_i - 0.26992\omega_i^2 \tag{I.26}$$

$$\mathrm{b_i} = \Omega_b \frac{R^2 T_{C,i}^2}{P_{C,i}} \tag{I.27}$$

$$\Omega_a = 0.457235529\,;\, \Omega_b = 0.0777960739$$

D'une manière générale, cette nouvelle équation d'état, sans être parfaite, conduit à un meilleur calcul des pressions de vapeur des corps purs que l'équation SRK mais surtout à une meilleure représentation des équilibres liquide-vapeur pour de nombreux mélanges (Ashour et al. 2000; Atkins 1989; Smith, J M; Van ness, HC; Abbot 2001).

I.3.3.4. L'extension de 1978

La forme définitive de l'équation d'état de Peng et Robinson fut fixée en 1978. Celle-ci est désignée par l'abréviation PR78. En fait, PR78 constitue plus une extension de PR76qu'une modification de cette dernière. En effet, l'expression (I.26) concernant le calcul du paramètre f_ω en fonction du facteur acentrique ne fournit des valeurs correctes que pour des constituants relativement légers, typiquement du méthane au décane inclus. Pour cette raison, Peng et Robinson ont donc ajouté une seconde expression du paramètre f_ω en fonction du facteur acentrique du constituant considéré. Ils recommandent l'utilisation de la première expression pour des corps purs dont le facteur acentrique est inférieur ou égale au facteur acentrique du

décane et de seconde pour les constituants dont le facteur acentrique est strictement supérieur à celui du décane. L'expression (I.26) devient donc :

Si ω ≤0.491 $$f_\omega = 0.37464 + 1.54226\omega_i - 0.26992\omega_i^2 \quad \text{(I.28)}$$

Si ω>0.491 $$f_\omega = 0.379642 + 1.48503\omega_i - 0.164423\omega_i^2 + 0.016666\omega_i^3 \quad \text{(I.29)}$$

Les expressions (I.24), (I.28) et (I.29) définissent l'équation PR78. Au même titre que l'équation SRK, l'équation PR78 est restée jusqu'à nos jours très populaire. De nombreux types de calcul sont réalisés au moyen de ces deux équations, de l'estimation des propriétés des corps purs à la description des systèmes multi composants complexes. Tout comme SRK,

PR78 est une équation d'état cubique à trois paramètres et son utilisation nécessite la connaissance des propriétés critiques du corps pur (T_C et P_C) et de son facteur acentrique (ω) (Jaubert et al. 2005; Jaubert and Mutelet 2004; Vitu, Jaubert, and Mutelet 2006).

Tableau I.1. Les paramètres *a* et *b* des différentes équations d'états pour un corps pur (Reid, Prausnitz, and Poling 1987).

Équation	**U**	***w***	**b**	**a**
Van Der Waals (VDW)	0	0	$\frac{RT}{8P_c}$	$\frac{27R^2T_c^2}{28P_c}$
Redlich-Kwong (RK)	1	0	$\frac{0.08644RT_c}{P_c}$	$\frac{0.42748R^2T_c^{2.5}}{P_cT^{1/2}}$
Soave (RKS)	1	0	$\frac{0.08644RT_c}{P_c}$	$\frac{0.42748R^2T_c^2}{P_c}\left[1+f_\omega\left(1-\sqrt{T_r}\right)\right]^2$ $f_\omega = 0.48 + 1.574\omega_i - 0.176\omega_i^2$
Peng-Robinson (PR76)	2	-1	$\frac{0.0788RT_c}{P_c}$	$\frac{0.45724R^2T_c^2}{P_c}\left[1+f_\omega\left(1-\sqrt{T_r}\right)\right]^2$ $f_\omega = 0.37464 + 1.54226\omega_i - 0.26992\omega_i^2$
Peng-Robinson (PR78)	2	-1	$\frac{0.0788RT_c}{P_c}$	$\frac{0.45724R^2T_c^2}{P_c}\left[1+f_\omega\left(1-\sqrt{T_r}\right)\right]^2$ Si $\omega \le 0.491$ $f_\omega = 0.37464 + 1.54226\omega_i - 0.26992\omega_i^2$ Si $\omega > 0.491$ $f_\omega = 0.379642 + 1.48503\omega_i - 0.164423\omega_i^2 + 0.016666\omega_i^3$

I.4. Les règles de mélange

Les paramètres "a" et "b" des équations d'état ci-dessus pour un corps pur, sont évalués à partir des propriétés critiques de ce corps pur (méthode de calcul de Soave (1972) et en conséquence, à T et P fixés, le seul paramètre restant est v qui est déterminé par résolution numérique de l'équation cubique. Cependant lorsque ces équations d'état sont appliquées à la prédiction d'équilibre ou de calcul de propriétés thermodynamiques de mélanges, les paramètres "a" et "b" deviennent des paramètres de mélange. Leur détermination passe donc par l'application d'une règle de mélanges adéquate, qui doit tenir compte, non seulement des caractéristiques des

composés mis en jeu, mais également de la composition du mélange ainsi que des interactions qui existent entre les composés au sein de ce même mélange. L'utilisation des règles de mélanges revient à considérer que le mélange de composition donnée, se comporte comme une substance pure hypothétique, ce qui conduit à appeler ce type de modèle "modèle à un fluide".
Il existe plusieurs différents types de règles de mélange où la plus répandue est sans doute la règle de mélange conventionnelle où règle de van der Waals ou encore quadratique (Vidal 1997).

I.5. Equilibres de phases d'un point de vue thermodynamique

I.5.1. Introduction

En thermodynamique, un système thermodynamique est en équilibre thermodynamique quand il est à la fois en équilibre thermique, mécanique et chimique. L'état local d'un système en équilibre thermodynamique est déterminé par les valeurs de ses paramètres intensifs, comme la pression ou la température. Plus spécifiquement, l'équilibre thermodynamique est
caractérisé par le minimum d'une potentielle thermodynamique, comme l'énergie libre de Helmholtz pour les systèmes température et volume constants, ou l'enthalpie libre de Gibbs pour les systèmes à pression et température Constantes (Revelli 2010).
La variance, ou le degré de liberté, d'une phase uniforme, c'est le nombre maximum de grandeurs d'état intensives dont on peut imposer arbitrairement la valeur. Ce choix permet d'attribuer le rôle de variables indépendantes à certaines grandeurs d'état intensives.
La variance *V*, ou degré de liberté, d'un système hétérogène à plusieurs constituants, se calcule en appliquant la règle des phases :

$$V = C + 2 - n \tag{I.30}$$

n est le nombre de phases (solide, liquide, vapeur) et *C* le nombre de constituants indépendants, qui se calcule comme suit :

$$C = k - r \tag{I.31}$$

k est le nombre de constituants et *r*, le nombre de réactions particulières entre ces constituants (équilibres chimiques et/ou relations stœchiométriques) (Stanley I Sandler 1994; Vidal 1997).

I.5.2. Conditions d'équilibres

Généralement, pour n'importe quel constituant "i" du mélange, la condition d'équilibre thermodynamique entre deux phases 1 et 2 est donnée par l'égalité des températures, des pressions et des potentiels chimiques des constituants de chacune des phases (Stanley I Sandler 1994):

$$T_1 = T_2 \tag{I.32}$$

$$P_1 = P_2 \tag{I.33}$$

$$\mu_i^I(T,P,x_i^I) = \mu_i^{II}(T,P,x_i^{II}) \quad \text{(I.34)}$$

I.5.2.1. Equilibre Liquide-Vapeur

Pour chaque constituant i du mélange, la condition d'équilibre thermodynamique entre phase est donnée par l'égalité des potentiels chimiques des phases qui se réduit, par définition de la fugacité, à l'égalité des fugacités dans chaque phase pour chaque constituant. Dans le cas d'un équilibre liquide-vapeur :

$$f_i^V = f_i^L \quad \text{(I.35)}$$

Principe de Le Châtelier : "Toute modification d'un des facteurs déterminant l'état d'un système en équilibre provoque un déplacement de l'équilibre dans un sens qui tend à s'opposer à la variation du facteur considéré " (Smith, J M; Van ness, HC;Abbot 2001).

I.5.2.2. Equilibre Liquide-Liquide

Une interprétation de l'équilibre de phases liquide-liquide, peut être donnée à l'aide de la variation de l'énergie libre du mélange en fonction de la composition dont le calcul se fait selon le critère d'iso-activité. Ce dernier est directement lié à la forme de la courbe représentant l'énergie libre du mélange en fonction de la composition, et particulièrement sa convexité ou concavité. Le critère de l'équilibre nécessaire et suffisant est que l'énergie libre de mélange G_m pour le système soit minimale. Après l'établissement de bilans de matières relatifs aux N_C constituants de mélange, la condition d'équilibre suivante est obtenue:

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} \quad (\text{i} = 1,2,3 \dots, N_C) \quad \text{(I.36)}$$

Pour un même état de référence pour le calcul du potentiel chimique, les activités dechaque constituant dans chaque phase sont égales et la condition (I.36) devient (Macedo and Rasmussen 1987; Smith, J M; Van ness, HC;Abbot 2001) :

$$a_i^I = a_i^{II} \quad \text{(I.37)}$$

Le potentiel chimique peut être considéré comme étant force motrice pendant le transfert de matière qui entraîne un équilibre de phases. Le système d'équations (I.37) nous permet de conclure que l'état d'équilibre d'un système est atteint que quand le potentiel chimique de chacun des constituants est identique dans les deux phases.

Pour l'équilibre ternaire, la fugacité dans les deux phases est égale et le système d'équation peut être obtenu :

$$f_1^I = f_1^{II} \quad \text{(I.38)}$$

$$f_2^I = f_2^{II} \quad \text{(I.39)}$$

$$f_3^I = f_3^{II} \quad \text{(I.40)}$$

L'expression de fugacité d'un composant "i" dans la phase φ peut être écrite comme :

$$f_i^{\varphi} = f_i^{Ri}\gamma_i^{\varphi}X_i^{\varphi} \quad \text{(I.41)}$$

Si nous considérons le même état de référence, les équations ci-dessus prennent les formes suivantes :

$$\gamma_1^I X_1^I = \gamma_1^{II} X_1^{II} \quad \text{(I.42)}$$

$$\gamma_2^I X_2^I = \gamma_2^{II} X_2^{II} \quad \text{(I.43)}$$

$$\gamma_3^I X_3^I = \gamma_3^{II} X_3^{II} \quad \text{(I.44)}$$

La normalisation de fraction molaire exige deux équations pour les systèmes ternaires :

$$X_1^I + X_2^I + X_3^I = 1 \quad \text{(I.45)}$$

$$X_1^{II} + X_2^{II} + X_3^{II} = 1 \quad \text{(I.46)}$$

Le coefficient d'activité peut être calculé par la résolution de l'équation de l'énergie libre d'excès de Gibbs.

Considérant un système fermé de nombre de constituants N_C constitué de deux phasesen équilibre I et II, l'énergie libre d'excès du système en fonction de la pression *P*, la température *T* et les compositions (*n1, n2, n3,…,n*) est donnée par l'expression suivante :

$$d(n.G)^I = (n.V)^I.dP - (n.S)^I.dT + \sum_{i=0}^{N} \mu_i^I . dn_i^I \quad \text{(I.47)}$$

$$d(n.G)^{II} = (n.V)^{II}.dP - (n.S)^{II}.dT + \sum_{i=0}^{N} \mu_i^{II} . dn_i^{II} \quad \text{(I.48)}$$

I.5.3. Modèles thermodynamiques prédictifs pour le calcul des équilibres de phases

Il existe deux types de modèles prédictifs d'équilibre de phase qui sont :

I.5.3.1. Les modèles des équations d'états

Parmi lesquels les plus connus sont:

- GCNLF (Group Contribution Non-random Lattice Fluid equation of state).
- GC (Group Contribution) équation d'états basée sur la contribution des groupes.
- SAFT (Statistical Associating Fluid Theory) équation d'états basée sur la théorie statistique d'association des fluides.

Ces modèles sont les plus favorable pour le calcul de l'équilibre de phase car ils peuvent révéler la dépendance du volume de phase sur la pression, ce qui est particulièrement important pour estimer l'expansion de volume et la résistance du solvant dans le gaz (procédé du gaz anti-solvant).

I.5.3.2.Les modèles de coefficient d'activité

Comme leur nom l'indique, le coefficient d'activité est un paramètre décisif dans le calcul d'équilibre de phases. Les modèles les plus fameux dans cette catégorie sont:

- UNIFAC (Universal Quasi-Chemical Functional group Activity Coefficient) appelé en Français modèlebasé sur le Coefficient d'activité du groupe fonctionnel quasi-chimique universel.
- COSMO (COnductor like Screening MOdel), dit en Français modèle de dépistage comme conducteur.
- RST (Regular Solution Theory model) appelé en Français modèle de théorie de la solution régulière.

I.6. Coefficient d'activité à dilution infinie

Les coefficients d'activité à dilution infinie (γ^{∞}) décrivent le comportement d'un soluté unique molécule complètement entourée de solvant et indique une non-idéalité maximale (Kojima, Zhang, and Hiaki 1997). En ce qui concerne les mélanges binaires, (γ^{∞}) peut être représenté comme suit:

$$\gamma_1^{\infty} = \lim_{x_{1\to 0}} \gamma_1 \tag{I.49}$$

$$\gamma_2^{\infty} = \lim_{x_{2\to 0}} \gamma_2 \tag{I.50}$$

Les coefficients d'activité à dilution infinie fournissent les informations d'interaction entre soluté et solvant, et ont une valeur théorique et applicative importante (Eckert and Sherman 1996; Kojima, Zhang, and Hiaki 1997; S I Sandler 1996). Donc, ce n'est pas seulement le paramètre important pour l'évaluation de performances du solvant de séparation, mais aussi l'essentiel est la caractérisation des forces d'interactions entre le soluté et le solvant. Maintenant, il est largement utilisé dans la conception des unités de fonctionnement, tels que la distillation, l'absorption et l'extraction.

Il existe un certain nombre de méthodes différentes disponibles pour mesurer (γ^{∞}). Les méthodes couramment utilisées sont les suivantes : méthode d'extrapolation, ébulliométrie différentielle, méthode différentielle cellule statique, épuration gazeuse et chromatographie gaz – liquide (Eckert and Sherman 1996; Krummen, Wasserscheid, and Gmehling 2002). À présent, la chromatographie en phase gazeuse est la méthode la plus largement utilisée car elle est simple et dotée d'une précision fiable. Puisque les liquides ioniques ont des propriétés intéressantes, telles que pression de vapeur négligeable et stabilité thermique élevée, ils peuvent être utilisés comme phases stationnaires pour la mesure des coefficients d'activité à dilution infinie des solutés organiques par chromatographie gaz-liquide (Heintz, Kulikov, and Verevkin 2001). Jusqu'en 2011, les valeurs du coefficient d'activité à dilution infinie des composés organiques dans 58 liquides ioniques disponibles ont été publié dans de nombreux articles de valeur (Wang et al. 2013). De plus, le nombre de ces papiers indique la tendance de croissance ces dernières années.

Quant à la méthode de chromatographie en phase gaz-liquide, le (γ^{∞}) pour les solutés organiques et l'eau dans les liquides ioniques est calculée à partir de l'équation suivante développée par Everett (Everett 1965) et Cruickshank et al. (Cruickshank, Windsor, and Young 1966).

$$ln\gamma_{1,3}^{\infty} = ln\left(\frac{n_3 RT}{V_N P_1^0}\right) - \frac{B_{11}-v_1^0}{RT}P_1^0 + \frac{2B_{12}-v_1^{\infty}}{RT}JP_0 \qquad \text{(I.51)}$$

Dans l'équation (I.51), l'indice *1* désigne le soluté, l'indice *2* désigne le gaz vecteur et l'indice *3* se réfère au solvant, $\gamma_{1,3}^{\infty}$ est le coefficient d'activité du soluté à dilutioninfinie en phase stationnaire, $n_3$est le nombre de moles de solvant sur la colonneemballage, *R* est la constante des gaz, *T* est la température de la colonne, V_N est le volume de rétention net du soluté, P_1^0 est la pression de vapeur saturée du soluté à la température *T*, B_{11} est le deuxième coefficient virial du soluté pur, v_1^0 est le volume molaire du soluté,v_1^{∞} est le volume molaire partiel du soluté à dilution infinie dans le solvant, B_{12} est le deuxième coefficient virial mixte du soluté et du gaz vecteur et est calculé en utilisant l'équation de Tsonopolous (Poling, Prausnitz, and O'connell 2001), JP_0 est la pression moyenne de la colonne.

Le volume net de rétention du soluté V_N est donné par:

$$V_N = JU_0(t_r - t_G)\frac{T_{col}}{T_f}\left[1 - \frac{P_{0w}}{P_0}\right] \qquad \text{(I.52)}$$

où t_r est le temps de rétention (min), t_G est le temps mort (min), *J* est le terme de correction de la pression, U_0 est le débit (ml.min^{-1}), T_{col} est la température de la colonne (K), T_f est la température du débitmètre (K), P_{0w} est la pression de saturation de l'eau à T_f, P_0 est la pression à la sortie de la colonne.

Le terme de correction *J* de pression est donné par Grant(Grant 1971):

$$J = \frac{3(P_i/P_0)^2 - 1}{2(P_i/P_0)^3 - 1} \qquad \text{(I.53)}$$

où P_i et P_0 sont les pressions d'entrée et de sortie de la colonne GC, respectivement. Jusqu'ici, les modèles les courants pour la prédiction des coefficients d'activité à dilution infinie des solutés organiques dans les liquides ioniques sont le modèle UNIFAC et les modèles de criblage type de conducteur pour solvants réels COMOS-RS (Conductor like Screening Model for real solvents).

UNIFAC (Coefficients d'activité des groupes fonctionnels quasi chimiques universels) est l'un des modèles de contribution de groupe les plus réussis et il a été utilisé à l'origine pour prédire les équilibres vapeur-liquide (VLE) (Xue, Mu, and Gmehling 2012). L'avantage du modèle UNIFAC est que le nombre de groupes fonctionnels est beaucoup plus petit que le nombre de composés chimiques. En théorie, tant que les valeurs des groupes fonctionnels et les paramètres d'interactions des groupes sont disponibles, certaines propriétés thermodynamiques de ces groupes structurels peuvent être calculées. Gmehling et son équipe ont proposé un modèle

modifié UNIFAC (Do) (Gmehling et al. 1998, 2002; Gmehling, Li, and Schiller 1993; Jakob et al. 2006; Weidlich and Gmehling 1987). Principalement, ils ont ajusté un grand nombre de données expérimentales fiables, telles que les équilibres vapeur-liquide, h^E et γ^∞, pour obtenir les paramètres d'interaction de groupe. Les résultats prévus en utilisant cette méthode se sont révélés très fiables. Puisque les méthodes de contribution de groupe sont démontrées comme étant des outils thermodynamiques importants, plusieurs recherches de modèles modifiés plus précis sont effectués.

COSMO-RS (modèle de criblage type de conducteur pour solvants réels) est un modèle de continuum solvatation diélectrique (Klamt 1995; Klamt et al. 1998; Klamt and Eckert 2000). Dans ce modèle, les molécules sont divisées en surface de segments de même taille et il est supposé que tout segment peut entrer en contact avec les autres segments (Xue, Mu, and Gmehling 2012). Certains paramètres de base, assortis de quelques données expérimentales, ont été utilisés lors des calculs COSMO-RS. Ce modèle est donc généralement utilisé pour calculer les substances pour lesquelles des données expérimentales sont manquantes (Gutiérrez, Meindersma, and de Haan 2012). Ce modèle a été utilisé à l'origine pour prédire la pression de vapeur et les coefficients de répartition et jusqu'à présent, il a été utilisé pour prédire les coefficients d'activité à dilution infinie des composés organiques dans les liquides ioniques (Anantharaj and Banerjee 2011; Diedenhofen and Klamt 2010). Au total, COSMO-RS est un outil pratique et a une meilleure précision.

La dépendance de γ^∞ vis-à-vis de la température peut être corrélée par l'équation suivante:

$$ln\gamma^\infty = a + \frac{b}{T} \tag{I.54}$$

Selon l'équation de Gibbs-Helmholtz (équation I.55), l'enthalpie partielle molaire en excès à dilution infinie ($H^{E,\infty}$) peut être obtenue à partir de la pente des lignes ajustées par l'équation I.54.

$$\frac{\partial ln\gamma^\infty}{\partial(1/T)} = \frac{H^{E,\infty}}{R} \tag{I.55}$$

Les valeurs de sélectivité à dilution infinie (S_{ij}^∞) sont utilisées pour sélectionner les solvants appropriés en cours de séparation et peuvent être déterminé à partir de γ^∞. L'équation (Tiegs et al. 1986) est la suivante:

$$S_{ij}^\infty = \frac{\gamma_{ik}^\infty}{\gamma_{jk}^\infty} \tag{I.56}$$

Le paramètre de solubilité des solvants (δ_s) est une quantité physique qui a une bonne prévisibilité prédictive. Cependant, les données rapportant le paramètre de solubilité des liquides ioniques sont très peu. Les coefficients d'activité à dilution infinie de différents solutés dans un solvant donné peuvent être utilisés pour estimer les paramètres de solubilité des solvants. Selon l'équation de Flory-Huggins et l'équation de Scatchard-Hildebrand, les équations pour le calcul

du paramètre de solubilité des liquides ioniques sont les suivantes (Foco et al. 2006; Kikic et al. 1980):

$$ln\gamma_i^{\infty} = ln\gamma_i^{\infty comb} + ln\gamma_i^{\infty res} \quad \text{(I.57)}$$

$$ln\gamma_i^{\infty comb} = ln\left({}^{r_i}/_{r_s}\right)^{2/3} + 1 - \left({}^{r_i}/_{r_s}\right)^{2/3} \quad \text{(I.58)}$$

$$ln\gamma_i^{\infty res} = (v_i/RT)(\delta_i - \delta_s)^2 \quad \text{(I.59)}$$

$$Y = -\frac{ln\gamma_i^{\infty res}}{v_i} + \frac{{\delta_i}^2}{RT} = \frac{2\delta_s}{RT}\delta_i - \frac{{\delta_s}^2}{RT} \quad \text{(I.60)}$$

où $ln\gamma_i^{\infty comb}$ est le terme combinatoire, $ln\gamma_i^{\infty res}$ est le terme résiduel, r_i et r_s sont les volumes de Van der Waals de soluté et du solvant, respectivement, v_i est le volume molaire de soluté, δ_i et δ_s sont les paramètres de solubilité du soluté et du solvant, respectivement. v_i,

δ_i et r_i ont été obtenus à partir de la littérature (Yawa 1999). Les volumes de Van der Waals des liquides ioniques sont calculés par la méthode de contribution de groupe (Bondi 1968).A partir de l'équation (I.60), on peut saisir qu'il existe une relation linéaire entre une fonction résiduelle (Y_i) et le paramètre de solubilité de soluté δ_i, pour un certain solvant à une température donnée *T*. Wang et al. (Wang et al. 2013) ont montré que la corrélation linéaire a une grande précision. Le paramètre de solubilité des liquides ioniques peut être calculé à partir de la valeur du paramètre de solubilité du solvant δ_s qui peut être obtenu par la pente de cette ligne.

I.7. État de l'art sur travaux antérieurs de modélisation du coefficient d'activité à dilution infinie

Les méthodes expérimentales utilisées pour la mesure du coefficient d'activité à dilution infinie sont GLC (Knoop, Tiegs, and Gmehling 1989), technique de dilution (Krummen, Gruber, and Gmehling 2000) et mesures d'équilibre vapeur-liquide VLE (Kato, Krummen, and Gmehling 2004; Vasiltsova et al. 2005). Cependant, en raison du nombre illimité de combinaisons possibles de cations et d'anions, les expérimentations pratiques visant la détermination du coefficient d'activité à dilution infinie de solutés dans les LI prennent beaucoup de temps et sont coûteuses. La possibilité de sélectionner de nouveaux LI peut également être manquée (G Gonfa et al. 2012). La raison pour laquelle, l'utilisation de modèles computationnels prédictifs est très utile. Shiflett et Maginn (Shiflett and Maginn 2017) ont expliqué en détail l'équilibre de phase fluide des systèmes gaz / LI et ont accentué l'importance d'utilisation éventuelle de la modélisation computationnelle prédictive. Un exemple d'application de l'intelligence informatique dans le domaine de l'hydrologie est présenté par Ardabili et al. (Faizollahzadeh Ardabili et al. 2018), et une autre application en science agricole est fourni par Zhang et al. (Zhang and Chau 2009).

La première approche dans le type de modélisation computationnelle prédictive est basée sur une méthode hybride statistique thermodynamique/mécanique quantique, dont la méthode COSMO-

RS est la plus couramment utilisée. Dans cette méthode, les calculs de mécanique quantique sont effectués sur un soluté dans un conducteur continuum et sans modélisation précise des molécules du solvant. Les interactions entre les solutés (dans ce travail, les solutés organiques et l'eau) et le solvant (LI) s'obtiennent sous forme de segments de surface en interaction par paires basés sur la géométrie et la densité de charge en surface des molécules du solvant. Un modèle de thermodynamique statistique est ensuite appliqué afin de calculer une propriété thermodynamique des fluides et des mélanges liquides, nommément coefficient d'activité (Shiflett and Maginn 2017). La description profonde de la théorie COSMO-RS et de terme de coefficient d'activité est décrite dans la littérature (Diedenhofen and Klamt 2010; Klamt 2005; Klamt et al. 1998; Klamt and Eckert 2000; Klamt and Schüürmann 1993). Le premier modèle COSMO-RS portant le coefficient d'activité à la dilution infinie des solutés dans les LIs était proposé par Diedenhofen et al. (Diedenhofen, Eckert, and Klamt 2003). L'étude comprenait 38 solutés dans trois liquides ioniques différents. Les résultats avaient prouvé la précision et la capacité de la méthode COSMO-RS pour prédire les coefficients d'activité à dilution infinie dans divers liquides ioniques. D'autres chercheurs comme Freire et al. (Freire et al. 2008) ont utilisé la méthode COSMO-RS basée sur les calculs de la chimie quantique pour prédire les équilibres binaires LLE et VLE dans plusieurs systèmes alcools/LIs. Les prédictions de leurs modèles étaient raisonnablement en bon accord avec les données expérimentales. Banerjee et Khanna (Banerjee and Khanna 2006), Kurnia et al. (Kurnia, Pinho, and Coutinho 2014), Gonfa et al. (Girma Gonfa et al. 2015), Gonfa et al. (Girma Gonfa et al. 2016) et Matheswaran et al. (Matheswaran et al. 2016) ont tous utilisé COSMO-RS pour la prédiction des coefficients d'activité à dilution infinie dans les LIs. Les résultats ont prouvé la capacité de la méthode dans la prédiction de l'IDAC dans les liquides ioniques qualitativement, mais avait souvent échoué à fournir des prévisions quantitatives précises. Paduszynski (Paduszyński 2017) a récemment donné un aperçu de la COSMO-RS en matière de prévision de l'IDAC de différents solutés dans les LIs. L'approche a permis de fournir des prédictions quantitatives et/ou qualitatives de la base de données la plus large disponible jusqu'à présent avec un ensemble de 41868 points expérimentaux liés à 150 solutés moléculaires et 233 LIs. Cependant, le calcul d'IDAC par cette approche a produit une erreur relative absolue moyenne AARD globale d'environ 30%, ce qui est encore loin d'être satisfaisant.

Bien que les modèles COSMO-RS sont devenus très courants et populaire en raison de leurs simplicité logarithmique, leurs stabilité numérique et leurs précision malgré les erreurs de charge, leurs principale limitation résulte du fait que les calculs quantum chimiques sont effectués uniquement dans la référence d'état du conducteur et non pour la polarité réelle du solvant (Klamt 2011).

Pour surmonter certaines limites de COSMO-RS qui traite les molécules de manière implicite, les méthodes de champs de force atomistique sont une alternative fiable, non seulement, pour l'estimation du coefficient d'activité à dilution infinie dans les LI, mais aussi pour obtenir des isothermes complètes. Basée sur des simulations atomistiques et en tenant compte de l'énergétique, également connu sous le nom champs de force, cette méthode utilise la dynamique moléculaire ou méthodes de Monte Carlo pour proposer une modélisation statistique de tous aspects moléculaires (Shiflett and Maginn 2017). Cependant, dans le cas particulier de l'eau (en tant que soluté), cette méthode n'a pas réussi à représenter les isothermes d'absorption expérimentales. Ceci est attendu puisque les champs de force actuels manquent de traitement de polarisabilité de soluté et du solvant (Marin-Rimoldi, Shah, and Maginn 2015).

Les méthodes corrélatives, généralement appelées modèles QSPR, sont une autre approche de modélisation computationnelle qui a fait preuve d'une grande précision et d'une grande robustesse, en particulier lorsque les réseaux de neurones artificiels avancés et d'autres techniques d'apprentissage de la machine sont utilisés. Les premiers modèles QSPR consacrés à l'estimation des coefficients d'activité à dilution infinie dans les LI ont été proposés par Eike et al. (Eike, Brennecke, and Maginn 2004). En bref, l'étude avait compromis 38 solutés dans trois liquides ioniques et avait corrélé l'IDAC expérimental avec quatre descripteurs pour chaque LI à quatre températures. Cependant, pour chaque système soluté/IL, l'estimation de chaque descripteur devait être répétée à chaque température. De plus, les modèles devaient être validés à la fois en interne et en externe pour évaluer la stabilité et capacité prédictive du modèle (Gramatica 2007; Tropsha, Gramatica, and Gombar 2003). La complexité et les inconvénients du processus de calcul ont défavorisé l'implémentation des modèles QSPR malgré les résultats satisfaisants obtenus.

Les RNA sont un modèle informatique inspiré du comportement des neurones naturels destinés à la modélisation de complexes relations non linéaires (Si-Moussa et al. 2008). Leurs principaux avantages sont : (i) leur capacité à trouver la traçabilité des entrées; (ii) leur souplesse pour tester l'interpolation, l'extrapolation et prédiction du modèle (Khaouane et al. 2012). La quantité et le placement de neurones dans les différentes couches sont appelés architecture du RNA. Les neurones reçoivent des données relatives à une propriété donnée, la solubilité par exemple, et certaines variables indépendantes liées à la variable principale dépendante (température à l'équilibre, par exemple). Les variables d'entrée et de sortie sont pondérées par des poids et décalées par des facteurs biais spécifiques et cela pour chaque neurone. A travers un processus d'optimisation en utilisant des algorithmes traditionnels de rétro propagation ou algorithmes évolutifs tels que l'optimisation de particules d'essaims (PSO) (Kaur, Kalra, and Sharma 2018; Taormina, Chau, and Sivakumar 2015), l'algorithme de luciole (Moazenzadeh et al. 2018),

l'optimisation de colonie de fourmis, l'optimisation des colonies d'abeilles artificielles, la goutte d'eau intelligente (IWD) (Kaur, Kalra, and Sharma 2018), l'algorithme d'apprentissage génétique séquentiel basé sur la corrélation négative (SGNCL) (Kazemi et al. 2018) et les algorithmes génétiques, le réseau apprend la relation entre les variables et stocke les valeurs des poids et les biais qui donnent l'erreur la plus faible entre les calculs et les données expérimentales de la variable dépendante (coefficient d'activité dans la présente thèse) (Khaouane et al. 2012; Nami and Deyhimi 2011; Si-Moussa et al. 2008; Wu and Chau 2011).

Une recherche récente menée sur les approches d'optimisation basées sur l'intelligence d'essaim pour les RNA est proposée par Kaur et al. (Kaur, Kalra, and Sharma 2018) et examine toutes les techniques d'optimisation répertoriées ci-dessus. Quelques premières applications des modèles QSPR à base des réseaux de neurones artificiels pour la prédiction d'IDAC dans des mélanges ont été proposées par Ajmani et al. (Ajmani et al. 2008), et les modèles construits étaient satisfaisants. Une autre tentative de prédire l'IDAC des solutés organiques dans les liquides ioniques par voie de réseau de neurones artificiels a été publiée en 2011 (Nami and Deyhimi 2011). Les auteurs ont étudié 24 composés organiques de structures différentes (alcanes, alcènes, alcynes, cycloalcanes, aromatiques et alcools) dans 16 liquides ioniques courants à base d'imidazolium, à différentes températures. Les valeurs prédites et expérimentales de γ_i^{∞} étaient en bon accord, et l'erreur relative quadratique moyenne (RMSE) était égale à 0,128 pour l'ensemble de test (Nami and Deyhimi 2011).

Dernièrement, le calcul in silico des coefficients d'activité à dilution infinie des solutés moléculaires, y compris l'eau, dans les LI a fait l'objet d'un projet de recherche plus récent élaboré par Paduszynski (Paduszynski 2016). L'auteur a fourni un examen critique des modèles QSPR antérieurs et a proposé de nouveaux modèles QSPR basés sur trois algorithmes d'apprentissage de la machine, à savoir une régression linéaire multiple par étapes (SWMLR), un modèle basé sur les RNA (FFANN) et un troisième modèle basé sur la méthode des moindres carres de la machine à vecteur de support (LSSVM). Les modèles proposés ont été comparés en termes de RMSE et d'AARD entre les γ_i^{∞} calculés et expérimentaux. Une très large base de données a été employée dans le travail, à savoir 188 LIs et 128 solutés pour un total excédent 34000 points de données. Les modèles FFANN et LSSVM ont donné des erreurs considérablement inférieures au modèle SWMLR, alors qu'il a été démontré que le LSSVM générait légèrement de meilleurs résultats par rapport au FFANN (Paduszynski 2016).

I.8. Conclusion

Compte tenu de l'importance du coefficient d'activité à dilution infinie de solutés organiques ou inorganiques et l'eau dans les LIs dans le choix et la conception des processus de séparation, beaucoup de recherches et efforts se sont concentrées dans ce domaine.

L'estimation de l'IDAC par des méthodes expérimentales est possible mais reste toujours laborieuse et susceptible d'erreurs de manipulations. La raison pour laquelle plusieurs tentatives et contributions à la modélisation de ce paramètre ont été réalisées afin de permettre une prédiction assez précise d'un point de vue d'ingénierie. En dépit des efforts fournis, les modèles proposés présentaient des limitations soit de performance soit une complexité de méthodologie de modélisation. Subséquemment, cet axe de recherche reste toujours un point d'actualité dans les champs académique et industriel.

Dans le but d'améliorer la modélisation du coefficient d'activité à dilution infinie de solutés dans les liquides ioniques, la présente thèse présente une contribution à la modélisation des coefficients d'activité de l'eau et des solutés organiques à dilutions infinies dans les liquides ioniques.

Références Bibliographies

Ajmani, Subhash et al. 2008. "Characterization of Mixtures Part 1: Prediction of Infinite-Dilution Activity Coefficients Using Neural Network-Based QSPR Models." *QSAR and Combinatorial Science* 27(11–12): 1346–61.

Anantharaj, R, and Tamal Banerjee. 2011. "COSMO-RS Based Predictions for the Desulphurization of Diesel Oil Using Ionic Liquids: Effect of Cation and Anion Combination." *Fuel processing technology* 92(1): 39–52.

Ashour, I, R Almehaideb, S-E Fateen, and G Aly. 2000. "Representation of Solid-Supercritical Fluid Phase Equilibria Using Cubic Equations of State." *Fluid Phase Equilibria* 167(1): 41–61.

Atkins, P W. 1989. *General Chemistry (International Student Edition)*. Scientific American Books: WH Freeman & Co.: New York.

Banerjee, Tamal, and Ashok Khanna. 2006. "Infinite Dilution Activity Coefficients for Trihexyltetradecyl Phosphonium Ionic Liquids: Measurements and COSMO-RS Prediction." *Journal of Chemical & Engineering Data* 51(6): 2170–77.

Belabbaci, Aouicha. 2012. "Etude des équilibres liquide–vapeur des mélanges {amines–eau} et {alcools–hydrocarbures}: mesure et modélisation." Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, Algérie.

Bezaze, H, and A-H Meniai. 2012. "Thermodynamic Modeling For The Ternary Mixture CO2-Naphtalene-Phenanthrene At High Pressure." *Energy Procedia* 18: 1175–81.

Bondi, A. 1968. "Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids, and Glasses. John Willey & Sons." *Inc. New York–London, Sindney, Tables*: 11–14.

Cruickshank, A J B, M L Windsor, and C L Young. 1966. "The Use of Gas-Liquid Chromatography to Determine Activity Coefficients and Second Virial Coefficients of Mixtures I. Theory and Verification of Method of Data Analysis." *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 295(1442): 259–70.

Dergal, Mme. 2006. "Contribution a l'étude Thermodynamique Des Systèmes Binaires Fortement Polaires à l'aide Des Méthodes de Contribution de Groupes."

Diedenhofen, Michael, Frank Eckert, and Andreas Klamt. 2003. "Prediction of Infinite Dilution Activity Coefficients of Organic Compounds in Ionic Liquids Using COSMO-RS." *Journal of Chemical & Engineering Data* 48(3): 475–79.

Diedenhofen, Michael, and Andreas Klamt. 2010. "COSMO-RS as a Tool for Property Prediction of IL Mixtures- A Review." *Fluid Phase Equilibria* 294(1–2): 31–38. http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2010.02.002.

Dupeux, Michel. 2004. "Aide-memoire science des materiaux,© dunod." Volume 2. Dunod

Eckert, Charles A, and Steven R Sherman. 1996. "Measurement and Prediction of Limiting Activity Coefficients." *Fluid Phase Equilibria* 116(1–2): 333–42.

Eike, David M., Joan F. Brennecke, and Edward J. Maginn. 2004. "Predicting Infinite-Dilution Activity Coefficients

of Organic Solutes in Ionic Liquids." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 43(4): 1039–48. http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie034152p.

Everett, D H. 1965. "Effect of Gas Imperfection on GLC Measurements: A Refined Method for Determining Activity Coefficients and Second Virial Coefficients." *Transactions of the Faraday Society* 61: 1637–45.

Faizollahzadeh Ardabili, Sina et al. 2018. "Computational Intelligence Approach for Modeling Hydrogen Production: A Review." *Engineering Applications of Computational Fluid Mechanics* 12(1): 438–58.

Foco, Gloria M et al. 2006. "Activity Coefficients at Infinite Dilution in 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborate Ionic Liquids." *Journal of Chemical & Engineering Data* 51(3): 1088–91.

Freire, Mara G et al. 2008. "Evaluation of COSMO-RS for the Prediction of LLE and VLE of Water and Ionic Liquids Binary Systems." *Fluid Phase Equilibria* 268(1–2): 74–84.

Gmehling, Jürgen et al. 1998. "A Modified UNIFAC (Dortmund) Model. 3. Revision and Extension." *Industrial & engineering chemistry research* 37(12): 4876–82.

Gmehling, Jürgen, Jiding Li, and Martin Schiller. 1993. "A Modified UNIFAC Model. 2. Present Parameter Matrix and Results for Different Thermodynamic Properties." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 32(1): 178–93.

Gmehling, Jürgen, Roland Wittig, Jürgen Lohmann, and Ralph Joh. 2002. "A Modified UNIFAC (Dortmund) Model. 4. Revision and Extension." *Industrial & engineering chemistry research* 41(6): 1678–88.

Gonfa, G et al. 2012. "COSMO-RS Based Screening Ionic Liquids for Separation of Benzene and Cyclohexane." *International Journal of Chemical & Environmental Engineering* 3(4): 244–54.

Gonfa, Girma et al. 2015. "Tuning Ionic Liquids for Natural Gas Dehydration Using COSMO-RS Methodology." *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 27: 1141–48. http://dx.doi.org/10.1016/j.jngse.2015.09.062.

Gonfa, Girma et al. 2016. "Quantitative Structure–activity Relationships (QSARs) for Estimation of Activity Coefficient at Infinite Dilution of Water in Ionic Liquids for Natural Gas Dehydration." *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 66: 222–29. http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2016.06.027.

Gramatica, Paola. 2007. "Principles of QSAR Models Validation: Internal and External." *QSAR and Combinatorial Science* 26(5): 694–701.

Grant, David Walter. 1971. *Gas-Liquid Chromatography*. LOndon, U.K.: Van Nostrand Reinhold Company.

Gutiérrez, Juan Pablo, Geert Wytze Meindersma, and Andre B de Haan. 2012. "COSMO-RS-Based Ionic-Liquid Selection for Extractive Distillation Processes." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 51(35): 11518–29.

Hadj-Kali, Mohamed. 2004. "Application de La Simulation Moléculaire Pour Le Calcul Des Équilibres Liquide-Vapeur Des Nitriles et Pour La Prédiction Des Azéotropes."

Heintz, Andreas, Dmitry V Kulikov, and Sergey P Verevkin. 2001. "Thermodynamic Properties of Mixtures Containing Ionic Liquids. 1. Activity Coefficients at Infinite Dilution of Alkanes, Alkenes, and Alkylbenzenes in 4-Methyl-n-Butylpyridinium Tetrafluoroborate Using Gas− Liquid Chromatography." *Journal of Chemical & Engineering Data* 46(6): 1526–29.

Jakob, Antje, Hans Grensemann, Jürgen Lohmann, and Jürgen Gmehling. 2006. "Further Development of Modified UNIFAC (Dortmund): Revision and Extension 5." *Industrial & engineering chemistry research* 45(23): 7924–33.

Jaubert, Jean-Noël, and Fabrice Mutelet. 2004. "VLE Predictions with the Peng–Robinson Equation of State and Temperature Dependent Kij Calculated through a Group Contribution Method." *Fluid Phase Equilibria* 224(2): 285–304.

Jaubert, Jean-Noël, Stéphane Vitu, Fabrice Mutelet, and Jean-Pierre Corriou. 2005. "Extension of the PPR78 Model (Predictive 1978, Peng–Robinson EOS with Temperature Dependent Kij Calculated through a Group Contribution Method) to Systems Containing Aromatic Compounds." *Fluid Phase Equilibria* 237(1–2): 193–211.

Kato, Ryo, Michael Krummen, and Jürgen Gmehling. 2004. "Measurement and Correlation of Vapor-Liquid Equilibria and Excess Enthalpies of Binary Systems Containing Ionic Liquids and Hydrocarbons." *Fluid Phase Equilibria* 224(1): 47–54.

Kaur, Jaspreet, Ashima Kalra, and Dolly Sharma. 2018. "Comparative Survey of Swarm Intelligence Optimization Approaches for ANN Optimization." In *Intelligent Communication, Control and Devices*, Springer, 305–14.

Kazemi, S M R et al. 2018. "Novel Genetic-Based Negative Correlation Learning for Estimating Soil Temperature." *Engineering Applications of Computational Fluid Mechanics* 12(1): 506–16.

Khaouane, Latifa, Chérif Si-Moussa, Salah Hanini, and Othmane Benkortbi. 2012. "Optimization of Culture Conditions for the Production of Pleuromutilin from Pleurotus Mutilus Using a Hybrid Method Based on Central Composite Design, Neural Network, and Particle Swarm Optimization." *Biotechnology and Bioprocess Engineering* 17(5): 1048–54.

Kikic, I, P Alessi, Peter Rasmussen, and Aage Fredenslund. 1980. "On the Combinatorial Part of the UNIFAC and UNIQUAC Models." *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 58(2): 253–58.

Klamt, Andreas. 1995. "Conductor-like Screening Model for Real Solvents: A New Approach to the Quantitative Calculation of Solvation Phenomena." *The Journal of Physical Chemistry* 99(7): 2224–35. https://doi.org/10.1021/j100007a062.

Klamt, Andreas. 2005. *COSMO-RS: From Quantum Chemistry to Fluid Phase Thermodynamics and Drug Design*.

Elsevier. Amsterdam, The Netherlands.
Klamt, Andrea. 2011. "The COSMO and COSMO-RS Solvation Models." *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* 1(5): 699–709.
Klamt, Andreas, and Frank Eckert. 2000. "COSMO-RS: A Novel and Efficient Method for the a Priori Prediction of Thermophysical Data of Liquids." *Fluid Phase Equilibria*172(1): 43–72.
Klamt, Andreas, Volker Jonas, Thorsten Bürger, and John C W Lohrenz. 1998. "Refinement and Parametrization of COSMO-RS." *Journal of Physical Chemistry A* 102(26): 5074–85.
Klamt, Andreas, and GJGJ Schüürmann. 1993. "COSMO: A New Approach to Dielectric Screening in Solvents with Explicit Expressions for the Screening Energy and Its Gradient." *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* (5): 799–805.
Knoop, Cord, Detlef Tiegs, and Juergen Gmehling. 1989. "Measurement of. Gamma.. Infin. Using Gas-Liquid Chromatography. 3. Results for the Stationary Phases 10-Nonadecanone, N-Formylmorpholine, 1-Pentanol, m-Xylene, and Toluene." *Journal of Chemical and Engineering Data* 34(2): 240–47.
Kojima, Kazuo, Suojiang Zhang, and Toshihiko Hiaki. 1997. "Measuring Methods of Infinite Dilution Activity Coefficients and a Database for Systems Including Water." *Fluid Phase Equilibria* 131(1–2): 145–79.
Krummen, Michael, Detlef Gruber, and Jürgen Gmehling. 2000. "Measurement of Activity Coefficients at Infinite Dilution in Solvent Mixtures Using the Dilutor Technique." *Industrial and Engineering Chemistry Research* 39(6): 2114–23.
Krummen, Michael, Peter Wasserscheid, and Jürgen Gmehling. 2002. "Measurement of Activity Coefficients at Infinite Dilution in Ionic Liquids Using the Dilutor Technique." *Journal of Chemical & Engineering Data* 47(6): 1411–17.
Kurnia, Kiki A, Simão P Pinho, and João A P Coutinho. 2014. "Evaluation of the Conductor-like Screening Model for Real Solvents for the Prediction of the Water Activity Coefficient at Infinite Dilution in Ionic Liquids." *Industrial and Engineering Chemistry Research* 53(31): 12466–75.
Lermite, Ch, and J Vidal. 1988. "Les Règles de Mélange Appliquées Aux Équations d'état." *Revue de l'Institut français du pétrole* 43(1): 73–94.
Macedo, E A, and P Rasmussen. 1987. "Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection, Supplement 1, Vol." *V, Part* 4.
Marin-Rimoldi, Eliseo, Jindal K. Shah, and Edward J. Maginn. 2015. "Monte Carlo Simulations of Water Solubility in Ionic Liquids: A Force Field Assessment." *Fluid Phase Equilibria* 407: 117–25. http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2015.07.007.
Matheswaran, Pranesh, Cecilia Devi Wilfred, Kiki A Kurnia, and Anita Ramli. 2016. "Overview of Activity Coefficient of Thiophene at Infinite Dilution in Ionic Liquids and Their Modeling Using COSMO-RS." *Industrial and Engineering Chemistry Research* 55(3): 788–97.
Moazenzadeh, Roozbeh, Babak Mohammadi, Shahaboddin Shamshirband, and Kwok-wing Chau. 2018. "Coupling a Firefly Algorithm with Support Vector Regression to Predict Evaporation in Northern Iran." *Engineering Applications of Computational Fluid Mechanics* 12(1): 584–97.
Nami, Faezeh, and Farzad Deyhimi. 2011. "Prediction of Activity Coefficients at Infinite Dilution for Organic Solutes in Ionic Liquids by Artificial Neural Network." *Journal of Chemical Thermodynamics* 43(1): 22–27. http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2010.07.011.
Paduszynski, Kamil. 2016. "In Silico Calculation of Infinite Dilution Activity Coefficients of Molecular Solutes in Ionic Liquids: Critical Review of Current Methods and New Models Based on Three Machine Learning Algorithms." *Journal of chemical information and modeling* 56(8): 1420–37.
Paduszyński, Kamil. 2017. "An Overview of the Performance of the COSMO-RS Approach in Predicting the Activity Coefficients of Molecular Solutes in Ionic Liquids and Derived Properties at Infinite Dilution." *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19(19): 11835–50. http://xlink.rsc.org/?DOI=C7CP00226B.
Poling, Bruce E, John M Prausnitz, and John P O'connell. 2001. 5 *The Properties of Gases and Liquids*. Mcgraw-hill New York.
Raabe, Gabriele, and Jürgen Köhler. 2004. "Phase Equilibria in the System Nitrogen–ethane and Their Prediction Using Cubic Equations of State with Different Types of Mixing Rules." *Fluid phase equilibria* 222: 3–9.
Rajput, R K. 2009. *Engineering Thermodynamics: A Computer Approach (Si Units Version)*. Jones & Bartlett Publishers.
Reid, Robert C, John M Prausnitz, and Bruce E Poling. 1987. "The Properties of Gases and Liquids."
Revelli, Anne-Laure. 2010. "Etude Thermodynamique Des Liquides Ioniques: Applications à La Protection de l'environnement."
Sandler, S I. 1996. "Infinite Dilution Activity Coefficients in Chemical, Environmental and Biochemical Engineering." *Fluid Phase Equilibria* 116(1–2): 343–53.
Sandler, Stanley I. 1994. *Models for Thermodynamic and Phase Equilibria Calculations*. Dekker.
Shiflett, Mark B., and Edward J. Maginn. 2017. "The Solubility of Gases in Ionic Liquids." *AIChE Journal* 63(11): 4722–37.
Si-Moussa, C. et al. 2008. "Prediciton of High-Pressure Vapor Liquid Equilibrium of Six Binary Systems, Carbon Dioxide with Six Esters, Using an Artificial Neural Network Model." *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 25(1): 183–99. http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-66322008000100019&lng=en&nrm=iso&tlng=en.

Smith, J M; Van ness, HC;Abbot, MW. 2001. "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics." *McGraw-Hill, Boston* 329: 354.

Taormina, Riccardo, Kwok-Wing Chau, and Bellie Sivakumar. 2015. "Neural Network River Forecasting through Baseflow Separation and Binary-Coded Swarm Optimization." *Journal of Hydrology* 529: 1788–97.

Tiegs, D et al. 1986. "Activity Coefficients at Infinite Dilution·, DECHEMA Chemistry Data Series; DECHEMA: Frankfurt/Main, 1986; Vol." *IX, Part* 2.

Tropsha, Alexander, Paola Gramatica, and Vijay?K. Gombar. 2003. "The Importance of Being Earnest: Validation Is the Absolute Essential for Successful Application and Interpretation of QSPR Models." *QSAR & Combinatorial Science* 22(1): 69–77. http://doi.wiley.com/10.1002/qsar.200390007.

Vasiltsova, Tatiana V et al. 2005. "Thermodynamic Properties of Mixtures Containing Ionic Liquids. Activity Coefficients of Ethers and Alcohols in 1-Methyl-3-Ethyl-Imidazolium Bis (Trifluoromethyl-Sulfonyl) Imide Using the Transpiration Method." *Journal of Chemical & Engineering Data* 50(1): 142–48.

Vidal, Jean. 1997. *Thermodynamique: Application Au Génie Chimique et à l'industrie Pétrolière*. Editions Technip.

Vitu, Stéphane, Jean-Noël Jaubert, and Fabrice Mutelet. 2006. "Extension of the PPR78 Model (Predictive 1978, Peng–Robinson EOS with Temperature Dependent Kij Calculated through a Group Contribution Method) to Systems Containing Naphtenic Compounds." *Fluid phase equilibria* 243(1–2): 9–28.

Volume, A S M Handbook. 1992. "3: Alloy Phase Diagrams." *ASM international*.

Wang, Li-Sheng et al. 2013. "Ionic Liquids: Solubility Parameters and Selectivities for Organic Solutes." *AIChE Journal* 59(8): 3034–41.

Wauquier, Jean-Pierre. 1998. 1 *Raffinage Du Pétrole (Le). Tome 1. Pétrole Brut. Produits Pétroliers. Schémas de Fabrication*. Editions Technip.

Weidlich, Ulrich, and Juergen Gmehling. 1987. "A Modified UNIFAC Model. 1. Prediction of VLE, HE, and. Gamma.. Infin." *Industrial & engineering chemistry research* 26(7): 1372–81.

Wu, C L, and K W Chau. 2011. "Rainfall–runoff Modeling Using Artificial Neural Network Coupled with Singular Spectrum Analysis." *Journal of Hydrology* 399(3–4): 394–409.

Xue, Zhimin, Tiancheng Mu, and Jürgen Gmehling. 2012. "Comparison of the a Priori COSMO-RS Models and Group Contribution Methods: Original UNIFAC, Modified UNIFAC (Do), and Modified UNIFAC (Do) Consortium." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 51(36): 11809–17.

Yawa, C L. 1999. "Chemical Properties Handbook: Physical, Thermodynamic, Environmental, Transport, Safety and Health Related Properties for Organic and Inorganic Chemicals."

Zhang, Shanwen, and Kwok-Wing Chau. 2009. "Dimension Reduction Using Semi-Supervised Locally Linear Embedding for Plant Leaf Classification." In *International Conference on Intelligent Computing*, Springer, 948–55.

CHAPITRE II

GÉNÉRALITÉS SUR LES LIQUIDES IONIQUES

II.1. Introduction

Les solvants peuvent être classés en fonction du type de liaisons chimiques qu'ils mettent en jeu (figure II.1) :

- Les liquides moléculaires dans lesquels interviennent seulement des liaisons covalentes.
- Les liquides ioniques où prédominent les interactions ioniques.
- Les liquides atomiques tels que le mercure ou les alliages d'alcalins liquides, siège de liaisons métalliques. (amalgame Na-K liquide à température ambiante).

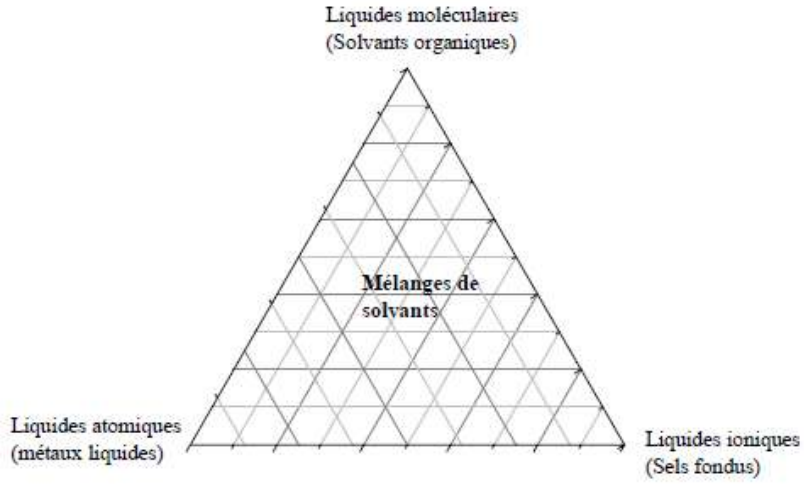


Figure II.1: Classification des solvants selon le type de liaisons chimiques mis en jeu (Gutel, 2007)

La liste des liquides ioniques ne cesse d'augmenter. Les cations sont généralement de type dialkylimidazolium, tétraalkylammonium, tétraalkylephosphonium ou alkylpyridium. Les anions sont de type tétrafluoroborate, hexafluorophosphate, halogénure, mésylate, tosylate, ou triflate. Ils forment des liquides seulement constitués de cations et d'anions. Ils sont employés de plus en plus comme substituts aux solvants organiques traditionnels dans les réactions chimiques.

Depuis une vingtaine d'années, l'intérêt pour les liquides ioniques connaît un essor considérable (figure II.2). Des études de plus en plus nombreuses sont menées suivant deux axes d'études. Premièrement, les liquides ioniques peuvent être envisagés comme solvant de séparation pour l'extraction liquide-liquide en raison de leur faible tension de vapeur. Deuxièmement, les liquides ioniques peuvent être envisagés comme électrolyte en raison de leur bonne conductivité et de leur large fenêtre d'électro activité.

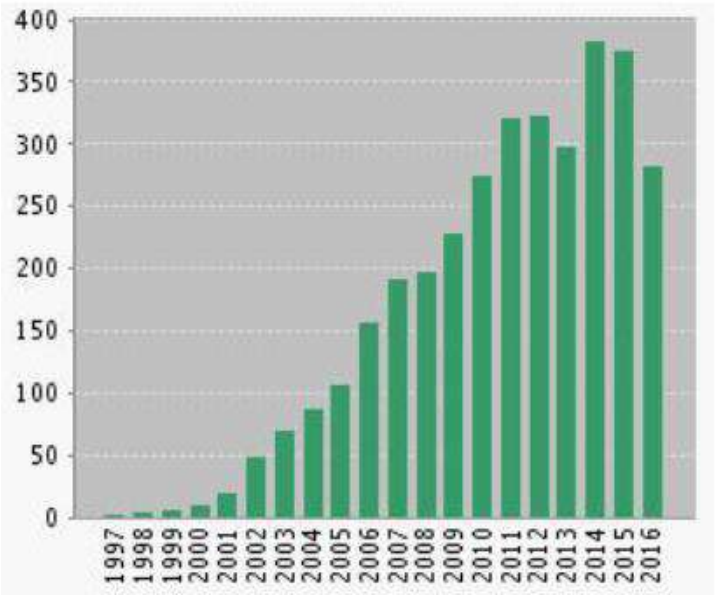


Figure II.2: Nombre de publications entre 1997 et 2016 concernant le sujet "ionic liquids in organic synthesis" dans *Web of Science.*

Les avancées concernant la compréhension de l'impact des liquides ioniques dans une réaction chimique sont remarquables. Actuellement, des découvertes sont en cours pour expliquer précisément comment les liquides ioniques interagissent avec les espèces pour changer leurs réactivités.

Les propriétés physiques et chimiques, notamment la température de fusion ou les propriétés de solubilité d'un liquide ionique dépendent à la fois 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.

II.2. Définition

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) mais un grand nombre d'entre eux sont liquides à température ambiante (figure II.3). Les LI sont constitués d'un cation le plus souvent organique, associé à un anion organique ou inorganique et les combinaisons cations/anions possibles sont très nombreuses (>106) et en constante évolution (Olivier-Bourbigou & Vallée, 2005).

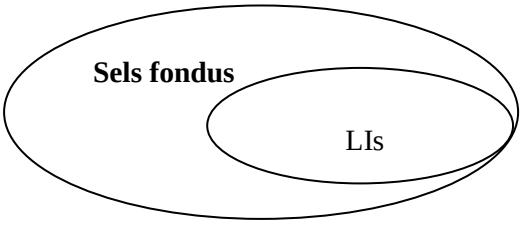


Figure II.3: Les LIs, un sous-ensemble des sels fondus.

Les cations rencontrés sont généralement volumineux et dissymétriques. Les plus classiques sont des ammoniums ou phosphoniums quaternaires, tels que les tétraalkylammoniums ou tétraalkylphosphoniums mais de nombreux LI sont à base de systèmes hétéro-aromatiques 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 (figure II.4).

De plus, toute une série de cations fonctionnalisés a été récemment développée notamment des cations portant des groupements amines (Fonseca, Scholten, & Dupont, 2004), alcools ou éthers (Fonseca, G S;Umpierre fichtner, PFP;Teixeira, SR; Dupont, 2003; Fonseca, Silveira, Gelesky, & Dupont, 2005), acides carboxyliques ou esters (Fonseca, Domingos, Nome, & Dupont, 2006), thiols (Fonseca, Machado, et al., 2006), vinyl et allyl (P Migowski et al., 2007; Pedro Migowski & Dupont, 2007; Scheeren et al., 2006; Umpierre, Machado, Fecher, Morais, & Dupont, 2005), alcynes(Silveira et al., 2004; D. Zhao, Fei, Geldbach, Scopelliti, & Dyson, 2004) ou encore nitriles (Pârvulescu & Hardacre, 2007; Schmid, n.d.). Des cations chiraux ont également été synthétisés (Aiken III & Finke, 1999; Ott & Finke, 2006, 2007).

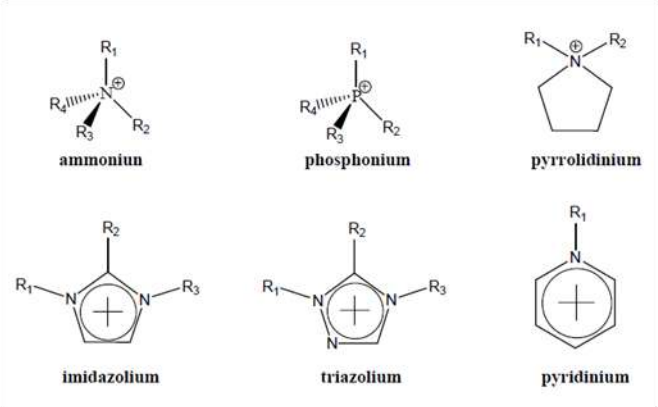


Figure II.4: Cations des LIs.

Les contre-ions mis en œuvre sont des anions inorganiques ou organiques (tableau II.1). Les anions tétrafluoroborate (BF_4^-) et hexafluorophosphate (PF_6^-) 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 ($CF_3CO_2^-$) sont très intéressants notamment en catalyse organométallique. Les dérivés sulfoniques : $CF_3SO_3^-$, $C_4F_9SO_3$, $(CF_3SO_2)_2N^-$ et $(CF_3SO_2)_3C^-$ 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 (Bönnemann & Nagabhushana, 2006; Chaudret, 2005) ou des anions fonctionnalisés par des nitriles (Philippot & Chaudret, 2003), des hydroxyborates (Huang et al., 2005) ou des bases de Lewis (Miao et al., 2006). Des systèmes anioniques à base d'hétéropolynions ou de sels métalliques sont également étudiés (Astruc, Lu, & Aranzaes, 2005; Duteil et al., 1993; Fu & Wayland, 2005; Rossi, Machado, Fichtner, Teixeira, & Dupont, 2004).

Tableau II.1. Exemples d'anions de LIs.

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)
$[CuCl_2]^-$, $[AuCl_4]^-$, $[ZnCl_3]^-$, $[SnCl_3]^-$	$[BR_4]^-$, $[R_3BOH]^-$

II.3. Historique

L'apparition du premier LI date du milieu du 19ème siècle. Lors de la réaction de Friedel et Craft entre le benzène et le chloro-méthane catalysée par un acide de Lewis, $AlCl_3$, une seconde phase

apparaît sous la forme d'une "huile rouge". La structure de ce composé sera identifiée plus tard par le Pr. Jerry Atwood à l'université du Missouri grâce à l'apparition de la RMN et correspond au complexe intermédiaire, jusqu'alors présupposé, de la réaction de Friedel et Craft : le sel d'hepta-dichloro-aluminate (figure II.5).

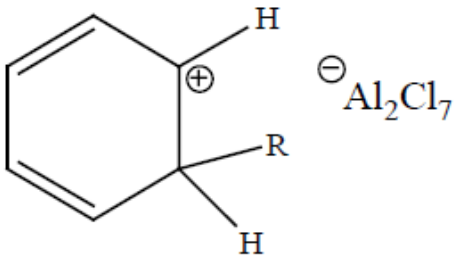


Figure II.5: Le sel d'heptadichloro-aluminate.

Au début du 20 ème siècle, des sels liquides de nitrate d'alkylammoniums ont commencé à être découverts et particulièrement le premier LI appelé sel de nitrate d'éthylammonium, dont le point de fusion est de 12°C, a été synthétisé par Walden en 1914 durant la première guerre mondiale (Walden, 1914). Ces découvertes furent le début de l'ère des LIs tels qu'ils sont connus à ce jour. Un programme sera lancé pour développer ce type de composés dans des applications comme les liquides de propulsion des fusils marins et de l'artillerie navale et débouchera sur la découverte de nitrates plus complexes et la prise de nombreux brevets (Andres, de Jesus, & Flores, 2007). Dans les années soixante, le développement des LI sera relancé par la mise en évidence par le Pr. John Yoke à l'université d'état de l'Oregon de la formation d'un liquide résultant du mélange de deux solides, le chlorure de cuivre et le chlorure d'alkylammonium selon l'équation:

$$CuCl(s) + Et_3NHCl(s) \rightarrow Et_3NHCuCl_2(l) \qquad (II.1)$$

Plusieurs LIs de cette forme seront alors développés mais aucun n'aboutira à d'applications particulières excepté en spectroscopie. Par la suite, de nouveaux composés, appelés "clathrates liquides", seront mis au point par le Pr. Jerry Atwood et son groupe à l'université d'Alabama dans les années 70 par association de différents sels avec un alkyl aluminium conduisant à la formation à haute température de composés d'inclusion avec une ou plusieurs molécules aromatiques :

$$M[Al_2(CH_3)_6X] + n\ Aromatiques \rightleftarrows M[Al_2(CH_3)_6X].nAromatiques \qquad (II.2)$$

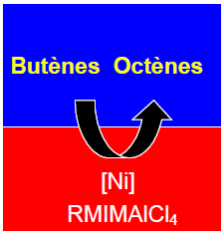
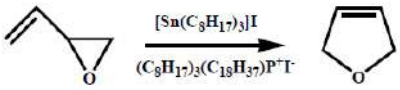
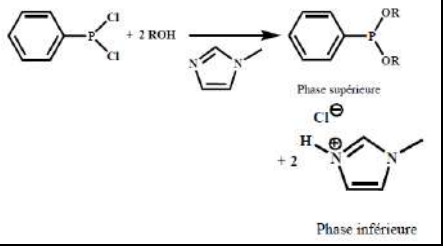
Ces clathrates liquides furent brevetées pour la liquéfaction du charbon et l'extraction du pétrole des schistes bitumineux. Mais dès le début des années 60, l'US Air Force Academy en collaboration avec la National Science Foundation lance un vaste projet de recherche initié par le Dr. Lowell King puis repris par les Dr. John Wilkes et Dr. Richard Carlin visant à améliorer les

caractéristiques des électrolytes de batteries thermiques constitués de sels de chlorures fondus, généralement le mélange eutectique LiCl-KCl (température de fusion de 355°C), afin d'en abaisser le point de fusion. La recherche se concentre tout d'abord sur le développement de systèmes à base de chlorures alcalins et de chlorure d'aluminium. Les premiers travaux s'attachent à la caractérisation physico-chimique de tels mélanges, en particulier NaCl/$AlCl_3$, qui se révèlent être des systèmes relativement complexes et qui seront utilisés en tant qu'électrolytes de batteries thermiques. Les travaux sur le dépôt électrolytique d'aluminium à partir d'électrolytes constitués de mélanges d'halogénures d'1-éthylpyridinium avec $AlCl_3$ inspireront les équipes de l'US Air Force menées par le Dr. Charles Hussey qui développeront ce type de mélanges mais aucune application n'aboutira en raison d'une fenêtre électrochimique trop étroite. Puis de nouveaux cations organiques moins sensibles à la réduction électrochimique, en particulier le mélange de chlorure d'aluminium et d'un halogénure de 1-éthyl-3-méthylimidazolium seront mis au point. Ces LIs à base de chloroaluminates sont hydrolysables et conduisent à la formation de gaz corrosif (HCl) d'où la recherche de nouveaux anions qui aboutira dans les années 1990 à l'élaboration des sels de dialkylimidazolium associés aux anions tétrafluoroborates, hexafluorophosphates, nitrates, sulfates et acétates par métathèse d'anions avec les sels d'argent correspondants (Chung & Rhee, 2003). Une très grande gamme de LIs de ce type fut alors développée à l'US Air Force par le Pr. Mike Zaworotko et le Dr. Joan Fuller (Andres et al., 2007).

L'utilisation des LIs comme solvants n'a commencé qu'au début des années 1990 (Kitajima, Kōno, Ueda, Moro-oka, & Ikawa, 1986; Toshima et al., 2001). Depuis ils sont utilisés dans de nombreux domaines tels que la synthèse organique, la catalyse, la spectroscopie, l'électrochimie, l'extraction, la séparation ou encore la préparation de nanomatériaux.

Le besoin de solvants verts qui ne nuisent pas l'environnement a motivé de nombreuses applications des LIs dans la dernière décennie. En effet, de nombreux industriels: Glaxo Smith Kline (RU), Merck (Allemagne), BASF (Allemagne), SASOL (Afrique du Sud), Strata Technology Ltd (RU), Arkema et l'IFP (France) et Novartis (Allemagne) développent ou améliorent actuellement des procédés à base de LIs ; à notre connaissance, seulement 3 procédés basés sur les LIs sont exploités jusqu'à présent. Le tableau II.2 décrit ces procédés et leurs principes.

Tableau II.2. Procédés basés sur les LIs et leurs principes.

Le procédé Difasol™ (1995, IFP-Axens)	**La synthèse du 2,5-dihydrofurane**	**Le procédé BASIL™ (2003, BASF)**
La dimérisation des butènes dans les LI à base de chloroaluminates est réalisée avec de bonnes conversions (70% de conversions du butène) et des sélectivités (95% de sélectivité en octène) 5 fois supérieures au procédé existant. La transposition de cette réaction dans les LIs permet le recyclage du catalyseur à base de nickel immobilisé dans la phase LI, la récupération aisée des produits en fin de réaction et la diminution des volumes réactionnels (Hulea et al., 2005).	Elle est conduite dans un iodure de phosphonium. (1995, Eastman Chem Co) (Pelzer, Philippot, Chaudret, Meyer-Zaika, & Schmid, 2003). Ce LI apolaire ainsi que l'acide de Lewis ont, dans ce cas, été choisis du fait de leur grande solubilité dans l'heptane permettant leur séparation en fin de réaction (Marconi et al., 2004).	Le remplacement de la triéthylamine par l'imidazole comme base dans la synthèse de phosphites a considérablement simplifié le procédé existant. En effet, le cation imidazolium ainsi formé pendant la réaction décante spontanément et permet un récupération plus aisée des produits de réaction (Huang et al., 2004).
		

Le développement de ces procédés a énormément incité l'utilisation des LIs en confirmant leurs avantages comme solvants dans l'industrie et c'est la raison pour laquelle de nombreux LIs sont actuellement commerciaux (Kormann, Schmid, Pelzer, Philippot, & Chaudret, 2004).

II.4. Avantages (Compromis)

Les liquides ioniques sont des sels organiques ayant des points de fusion inférieurs à 100°C et de préférence au-dessous de 25°C. Ils sont préparés à partir d'un simple transfert de protons des acides/bases de Brønsted (Earle & Seddon, 2000; Huddleston et al., 2001; Larsen, Holbrey, Tham, & Reed, 2000; Nakamoto et al., 2007; Noda et al., 2003; Ramírez, Torres-González, & Sánchez, 2007; Washiro, Yoshizawa, Nakajima, & Ohno, 2004; Xu, Wang, Nieman, & Angell, 2003; Yoshizawa, Xu, & Angell, 2003).

Ces composés ont des propriétés physiques remarquables qui n'existent pas dans les liquides moléculaires telles que: i) volatilité négligeable due à la faible pression de vapeur même à températures élevées, ii) stabilité thermique élevée, iii) ininflammabilité, iv) densité ionique élevée, v) tolérance aux acides forts, vi) une grande capacité à dissoudre (miscibilité) de nombreux composés organiques et inorganiques. Ces propriétés rendent les liquides ioniques appropriés comme "solvants verts" pour les applications environnementales, des solvants pour

réactions (AlNashef, Leonard, Kittle, Matthews, & Weidner, 2001; Dyson, 2002; Earle, McCormac, & Seddon, 1999; Sheldon, 2001; Thomas Welton, 1999), solvants pour des séparations/extractions (Blanchard, Hancu, Beckman, & Brennecke, 1999; Huddleston, Willauer, Swatloski, Visser, & Rogers, 1998; Scurto, Aki, & Brennecke, 2002), et matériaux d'électrolytes (Carlin, Hugh, Fuller, & Trulove, 1994; Hayashi et al., 2003; V R Koch, Nanjundiah, Appetecchi, & Scrosati, 1995; Lu et al., 2002; Ogihara, Yoshizawa, & Ohno, 2002; Yoshio et al., 2002; Yoshizawa, Ogihara, & Ohno, 2001). Ils ont normalement une large fenêtre électrochimique et une conductivité ionique élevée qui les rendent idéaux pour les applications électrochimiques (galvanoplastie, batteries, condensateurs, cellules photo-électrochimiques) (C Austen Angell, Byrne, & Belieres, 2007; Xu, Wang, et al., 2003).

Les liquides ioniques ont été décrits comme des solvants concepteurs, ce qui veut dire que leurs propriétés peuvent être ajustées pour répondre aux demandes particulières à chaque application. Quelques propriétés comme le point de fusion, la viscosité, la densité et l'hydrophobie peuvent être modifiées par un simple changement de la structure ou de la nature des ions (Earle & Seddon, 2000; Tokuda et al., 2006).

II.5. Classification des LIs

On distinguera dans la littérature des sous catégories et des dénominations distinctes pour des LIs dont la composition et les propriétés physiques et chimiques sont extrêmement différentes. Dans certains cas, le même liquide ionique sera présenté avec deux dénominations distinctes. Bien qu'il soit parfois difficile de s'y retrouver, un consensus est admis sur la nature de ces électrolytes. La communauté scientifique identifie un LI comme un électrolyte constitué d'un cation organique et d'un anion organique ou inorganique.

La classification des LIs a une origine multiple qui est à la fois historique, physico-chimique et liée à la méthode de synthèse de ces électrolytes. Historiquement, l'éthanol-ammonium nitrate fut le premier liquide ionique découvert en 1888 par Gabriel (Yoshizawa et al., 2003), lequel possède un point de fusion compris entre 52 et 55°C. Ce type de liquide ionique est d'ailleurs un liquide ionique dit protique (Protic Ionic liquids PILs). Ces LIs se distinguent par leurs méthodes de synthèse qui mettent en jeu un acide et une base de Brönsted, laquelle induit un proton sur le cation du PIL. On parlera de LI aprotique (Aprotic Ionic liquids AILs) pour les autres liquides ioniques, même si un proton est placé sur l'anion du liquide ionique. L'un et l'autre (PIL et AIL) peuvent être parfois apparentés à des liquides ioniques de type "acide de Brönsted" (C A Angell, 1965; McEwen, Ngo, LeCompte, & Goldman, 1999).

La définition la plus commune d'un liquide ionique le décrit comme étant un composé liquide constitué exclusivement d'ions avec des interactions entre ions qui sont de nature coulombienne.

Les liquides ioniques sont divisés en deux catégories, nommées sels simples (constitués de simples cations et anions) et liquides ioniques binaires (sels où un équilibre est impliqué). Par exemple, $(EtNH_3)(NO_3)$ est un sel simple. Alors que les liquides ioniques binaires (par exemple, (alkylimidazolium) Cl-$AlCl_3$ ou (alkylpyridinium) Cl-$AlCl_3$ contiennent plusieurs espèces ioniques différentes, et leurs points de fusion et leurs propriétés dépendent des fractions molaires de chlorure d'aluminium et de chlorure d'alkylimidazolium ou de pyridinium. Des exemples de liquides ioniques consistant en un sel simple sont donnés dans la figure II.6. Pour les systèmes binaires, le point de fusion dépend de la composition, et ce comportement complexe a été étudié intensivement pour les systèmes binaires (éthyl-méthylimidazolium) Cl-$AlCl_3$ (Earle & Seddon, 2000).

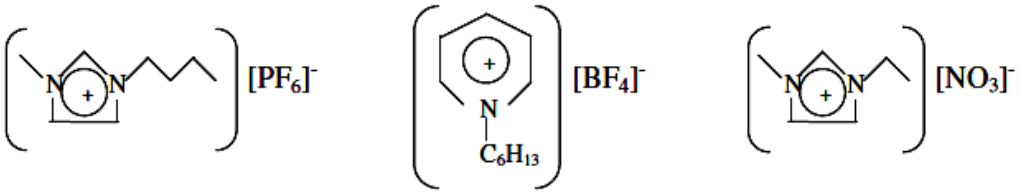


Figure II.6: Exemples de liquides ioniques de la catégorie sels simples.

Parmi les liquides ioniques simples les plus importants il y a ceux formés par des cations organiques comme les ammoniums quaternaires (Poole et Shetty (Poole, Kersten, Ho, Coddens, & Furton, 1986; Shetty, Youngberg, Kersten, & Poole, 1987)), composés aromatiques hétérocycliques (Koch (Victor R Koch, Nanjundiah, & Carlin, 1998)), cations pyrrolidinium (MacFarlane (Macfarlane, Meakin, Sun, Amini, & Forsyth, 1999)) et des anions inorganiques (Ramírez et al., 2007). Les cations sont généralement à faible symétrie : ammonium, sulfonium, phosphonium, imidazolium, pyridinium, pyrrolidinium, thiazolium, oxazolium et pyrazolium, substitués différemment (Chiappe & Pieraccini, 2005). Les études sur le cation imidazolium ont commencé en 1998 (Belieres & Angell, 2007). Les recherches les plus récentes se sont surtout focalisées sur le cation dissymétrique: N,N'-dialkylimidazolium associé à une variété d'anions inorganiques tels que des nitrates, halogènures, fluoroborates, et des anions organiques tels que les acétates, tosylates, et imidures (Ali & Poole, 2004; Dupont, de Souza, & Suarez, 2002; Earle & Seddon, 2000; J D Holbrey & Seddon, 1999; Olivier-Bourbigou & Magna, 2002; Rogers, 2002; Sheldon, 2001; Wasserscheid & Keim, 2000; Thomas Welton, 1999; Wilkes, 2004) (Bondi, 1968; Dupont et al., 2002; Earle & Seddon, 2000; J D Holbrey & Seddon, 1999; Olivier-Bourbigou & Magna, 2002; Rogers, 2002; Sheldon, 2001; Wasserscheid & Keim, 2000; Wasserscheid & Welton, 2008; Thomas Welton, 1999).

II.6.Composition

II.6.1. Effet de l'Anion

En se basant sur les anions, les liquides ioniques peuvent être divisés en quatre groupes (Chiappe & Pieraccini, 2005):

Tableau II.3. Classification des LIs selon le type d'anion**.**

Types de LIs	Exemples d'anions	Nature de la catégorie des LIs
Catégorie A ou LIs de première génération	$[AlCl_4]^-$ et $[Al_2Cl_7]^-$	Ces liquides ioniques sont extrêmement hygroscopiques et libèrent des gaz toxiques en présence d'humidité (Lu, Fadeev, Qi, & Mattes, 2004; Yoshizawa & Ohno, 2004), il faut les manipuler sous atmosphère sèche (Abbott et al., 2001).
Catégorie B	$[PF_6]^-$, $[BF_4]^-$ et $[SbF_6]^-$	Ils ont l'inconvénient de réagir exo-thermiquement avec des acides de Lewis comme $AlCl_3$ ainsi qu'avec l'eau. D'ailleurs, l'hydrolyse de $(PF_6)^-$, en présence d'eau donne lieu à des quantités détectables d'HF (Wasserscheid & Welton, 2008).
Catégorie C	$[CF_3SO_3]^-$, $[TFSI]^-$, et $[(CH_3SO_2)_2N]^-$	Ils sont plus stables vis-à-vis de telles réactions à cause de la forte délocalisation de la charge négative (Matsumoto, Kageyama, & Miyazaki, 2002). Ils sont généralement caractérisés par de bas points de fusion, de faibles viscosités et des conductivités élevées. Koch (V R Koch et al., 1995) et Bonhôte (Bonhote, Dias, Papageorgiou, Kalyanasundaram, & Grätzel, 1996) sont les premiers à avoir utilisé des LIs à anion TFSI.
Catégorie D	alkylsulfates et alkylsulfonates	Ces anions sont peu onéreux, ne contiennent pas d'atomes de fluor, et leur liquide ionique correspondant peut être facilement préparé à température ambiante par réaction de bases organiques avec des esters sulfates de dialkyle ou sulfonates d'alkyle, ils ne sont donc pas contaminés par des traces d'halogènes. D'autres parts, ces liquides ioniques ont une large fenêtre de stabilité électrochimique et une bonne stabilité vis-à-vis de l'air.

Cependant, les liquides ioniques à anions perfluorés ont quelques inconvénients (Chiappe & Pieraccini, 2005) :

1) La présence de fluor rend l'utilisation des liquides ioniques plus compliqués ;

2) Coût élevé, en particulier ceux ayant TFSI comme contre-ion ;

3) Quand leur taille augmente la fluidité diminue (Pringle et al., 2003);

4) Ils peuvent contenir des traces d'halogènes (Cl, Br) provenant de la procédure de préparation (alkylation des bases correspondantes par des halogénoalkyles) ;

Pour ces raisons, des nouveaux liquides ioniques à anions non fluorés comme des carboranes ($(CB_{11}H_{12})^-$, $(CB_{11}H_6Cl_6)^-$, $(CB_{11}H_6Br_6)^-$), figure II.7 (A), et des orthoborates, figure II.7 (B)

(Chiappe & Pieraccini, 2005) ont été préparés. Ils ont une faible nucléophilie, une inertie redox, une grande stabilité et ils sont facilement fonctionnalisés.

Cependant, cette famille de liquides ioniques présente des températures de transition vitreuse et des viscosités élevées, ces deux comportements étant attribués à de fortes interactions de Van der Waals (Chiappe & Pieraccini, 2005; Xu & Angell, 2001; Xu, Wang, et al., 2003).

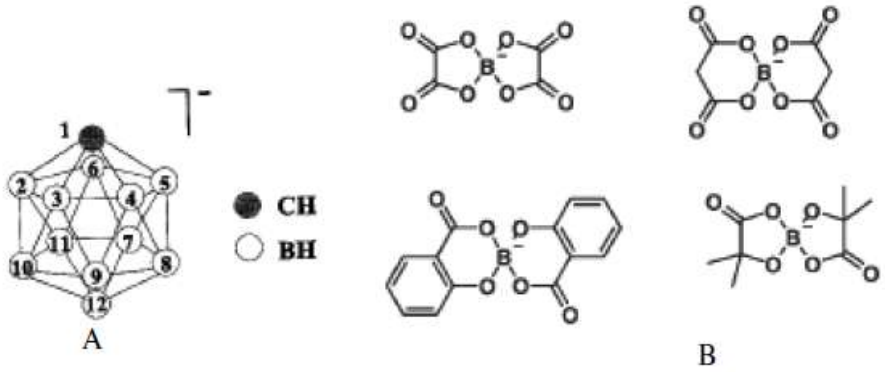


Figure II.7: Structure des (A) carboranes, (B) orthoborates.

MacFarlane (MacFarlane, Golding, Forsyth, Forsyth, & Deacon, 2001) a étudié la dicyanamide, $N(CN)_2$, qui forme des liquides ioniques à faibles points de fusion et faibles viscosités avec les ammoniums quaternaires aliphatiques (AQA) dissymétriques. Mais avec les pyrrolidiniums, la dicyanamide forme des sels solides à température ambiante. De même, Matsumoto et al. (Matsumoto et al., 2002) ont étudié le TSAC (figure II.8) qui a une excellente capacité à diminuer le point de fusion et la viscosité de ses sels.

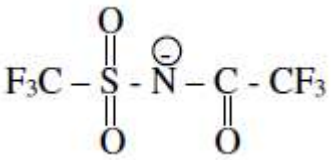


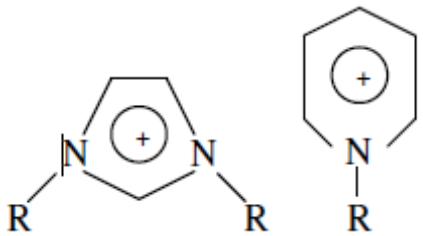
Figure II.8: Structure du TSAC: 2,2,2-trifluoro-N-(trifluorométhylsulfonyl) acétamide.

Récemment, la synthèse de plusieurs liquides ioniques à base de $(Ms_2N)^-$ ($(CH_3SO_2)_2N^-$), a permis de comprendre l'effet de la fluoration d'anion sur les propriétés des liquides ioniques. La substitution de $TFSI^-$ par $(Ms_2N)^-$ produit une augmentation significative des liaisons hydrogène, ce qui détermine une élévation significative de la température de transition vitreuse et donc une augmentation de la viscosité, entraînant une chute de la conductivité. Un faible taux de fluoration provoque également une diminution des stabilités thermique et électrochimique des sels correspondants (Pringle et al., 2003). La comparaison des calculs *d'ab initio* montre que la délocalisation de la charge négative est plus importante dans l'anion TFSI que dans le triflate et que TFSI a une grande flexibilité (Iojoiu et al., 2006).

Il est important de mentionner que les liquides ioniques basés sur les alkylsulfonates mentionnés en catégorie D peuvent surmonter quelques-uns des problèmes cités.

II.6.2. Effet du Cation

Les études se sont concentrées sur les cations N,N'-dialkylimidazolium (Figure II.9 (A)) (Wilkes, Levisky, Wilson, & Hussey, 1982; Wilkes & Zaworotko, 1992) et N-alkylpyridinium (Figure II.9 (B)) (Chum, Koch, Miller, & Osteryoung, 1975) avec des anions comme $(AlCl_4)^-$, $(BF_4)^-$, $(CF_3SO_3)^-$, qui sont liquides à température ambiante (Larsen et al., 2000).



(A) **(B)**

Figure II.9: Structures du (A) N,N'-dialkylimidazolium et (B) N-alkylpyridinium.

D'autre part, l'utilisation de cations à faible polarisabilité est recommandée, alors que les cations aromatiques sont exclus. La taille des cations est aussi problématique. Les cations protiques sont admis vu leur fluidité élevée, leur faible température de transition vitreuse et leur conductivité élevée, exemple: diméthylammonium (C Austen Angell et al., 2007). Les liquides ioniques à base d'imidazolium ont de faibles points de fusion ainsi que de fortes stabilités thermiques (> 400°C) (Baranyai, Deacon, MacFarlane, Pringle, & Scott, 2004; Bonhote et al., 1996; Fernicola, Panero, Scrosati, Tamada, & Ohno, 2007; Fuller, Carlin, Delong, & Haworth, 1994; Macfarlane et al., 1999; Seddon, 1997; Wilkes et al., 1982; Wilkes & Zaworotko, 1992). Les imidazoles comme tous les N-hétérocycles carbènes (figure II.10) ont une affinité élevée pour les protons (Chen, Justes, & Cooks, 2005).

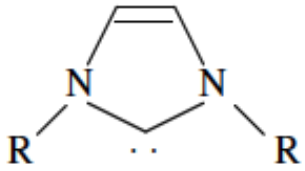
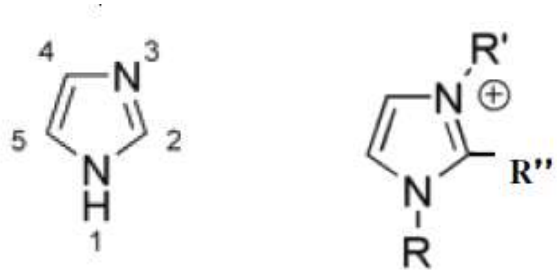


Figure II.10: Structure du cycle carbène.

Le faible point de fusion des imidazoliums est dû principalement à l'inefficacité de l'arrangement qui résulte du désordre de la position des cations dans leur structure cristalline (Larsen et al., 2000). L'attention a été concentrée sur les sels d'imidazolium substitués par des groupements alkyles au vu de leurs conductivités ioniques élevées (~8 mS/cm à température ambiante) (Fernicola et al., 2007; Macfarlane et al., 1999). Cependant, la réactivité de la fonction C2 (figure II.11 (A)) diminue la stabilité chimique et électrochimique de cette famille d'alkyle

imidazoliums. La substitution de la fonction C2 (figure II.11(B)) résout ce problème mais les liquides ioniques correspondants présentent des faibles conductivités (Macfarlane et al., 1999).



(A) **(B)**

Figure II.11: (A) Imidazolim et (B) Trialkylimidazolium.

Mais les imidazoliums ainsi que les imidazoles s'adsorbent sur le platine retardant ainsi la production des réactions aux électrodes. Il faut préciser que toutes les références sur l'adsorption trouvées dans la littérature montrent des études effectuées uniquement dans l'eau.

Les sels basés sur les cations pyrrolidiniums ont de faibles points de fusion, ils montrent aussi un comportement conducteur intéressant dans leur état cristallin. La fenêtre électrochimique est l'une des plus larges observées chez les liquides ioniques (~5,5 V), par comparaison avec les TFSI d'imidazoliums quaternaires pour lesquels la fenêtre est moins large 4,5 – 5 V (Sun, Forsyth, & Macfarlane, 1998).

Les sels d'ammoniums assurent une stabilité thermique élevée et permettent d'atteindre de fortes concentrations en porteurs de protons (Belieres, Gervasio, & Angell, 2006). Cependant, les ammoniums quaternaires ne peuvent pas former des liquides ioniques avec tous les anions fluorés, comme le font les imidazoliums, à cause de leur viscosité élevée (Matsumoto et al., 2002).

D'autres recherches (Macfarlane et al., 1999; Sun et al., 1998; Sun, Macfarlane, & Forsyth, 1997) sont basées sur des sels d'ammonium quaternaires à faible symétrie, parce que la plupart des sels symétriques présentent des points de fusion au-dessus de la température ambiante (comportements vitreux). Avec HTFSI, ils possèdent des conductivités à l'ambiante de l'ordre de 0,8 $mS.cm^{-1}$ plus faibles, d'un facteur de 10, que celles de leurs homologues imidazolium (Macfarlane et al., 1999).

II.7. Synthèse

II.7.1. Liquides ioniques aprotiques

La synthèse des liquides ioniques aprotiques est habituellement divisée en deux étapes. La première étape consiste à synthétiser le cation par une étape de quaternisation. La seconde étape permet d'obtenir le liquide ionique souhaité au travers une réaction d'échange des anions (figure

II.12). Dans la partie qui suit, nous discuterons plus spécifiquement des liquides ioniques de type dialkyl-imidazolium qui sont les plus utilisés depuis quelques années.

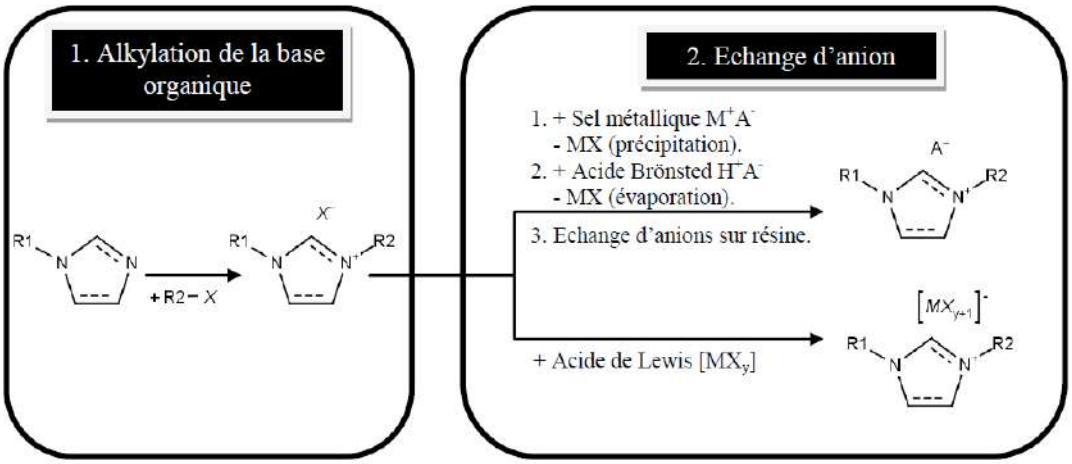


Figure II.12: Voies de synthèse en deux étapes pour un sel de type 1,3-dialkyl-imidazolium.

II.7.2. Liquides ioniques protiques

Les liquides ioniques protiques sont synthétisés par un transfert de proton entre un acide de Brönsted (HA) et une base de Brönsted (B) tel que :

$$B+HA \rightarrow HB^{+}+A^{-} \qquad (II.3)$$

Le transfert de proton sera très largement conditionné par la différence de pKa entre l'acide et la base (en solution aqueuse). Il est suggéré qu'une différence de pKa (pKa(base) - pKa (acide)) supérieure à 8 permet un bon transfert de protons et assure une bonne ionicité (signifie qu'une grande majorité des espèces sont sous forme d'ions) proche de l'ionicité idéale de Walden (Triolo, Russina, Bleif, & Di Cola, 2007; Vila, Varela, & Cabeza, 2007).

Dans un grand nombre de cas, on présume que le transfert de proton est incomplet et qu'il existe un nombre important d'espèces ioniques ou neutres associées, ce qui peut conduire à une faible conductivité (Triolo et al., 2007).

II.8. Propriétés physicochimiques des LIs

La propriété commune et primordiale à tous les liquides ioniques est la conductivité ionique. C'est surtout pour cette raison qu'ils ont eu l'intérêt des électro chimistes aux alentours de 1995. Grätzel a développé des sels liquides à faible volatilité pour les applications solaires photo électrochimiques (Bonhote et al., 1996), les batteries lithium et les super capacités (MacFarlane et al., 2007). Il a décrit également des liquides ioniques à large fenêtre électrochimique (-1,75 à 2,75 V/ENH (MacFarlane et al., 2007)). Mais à cette période, le développement des liquides ioniques n'a pas trop avancé à cause des viscosités élevées. Celles-ci sont la conséquence des interactions électrostatiques entre les ions, ce qui diminue les conductivités. Xu et Angell (Xu &

Angell, 2003) ont étudié les liquides ioniques comme milieu de conduction protonique dans les piles à combustible (Matsuoka, Nakamoto, Susan, & Watanabe, 2005; Susan, Yoo, Nakamoto, & Watanabe, 2003; Xu & Angell, 2003; Yoshizawa et al., 2003) surtout à températures supérieures à 100°C (Belieres et al., 2006).

Toutes les propriétés des liquides ioniques résultent des propriétés des cations et des anions et incluent ceux qui sont super acides (Welton et Hussey (Abdul-Sada, Greenway, Seddon, & Welton, 1993; Thomas Welton, 1999; Wilkes et al., 1982)), basiques (Heerman (Anderson et al., 1991)), hydrophiles (anions halogénures), miscibles à l'eau (Grätzel et Seddon (Bonhote et al., 1996; John D Holbrey & Seddon, 1999)), immiscibles à l'eau et hydrophobes (Welton (Thomas Welton, 1999), Hussey (Wilkes et al., 1982) et Grätzel (Bonhote et al., 1996)). L'anion est utilisé pour contrôler la miscibilité à l'eau, le cation influe sur l'hydrophobicité (Rogers (Huddleston et al., 1998; Visser, Swatloski, Reichert, Griffin, & Rogers, 2000), Grätzel (Visser et al., 2000) et Dupont (Suarez, Einloft, Dullius, De Souza, & Dupont, 1998)) et sa capacité à générer des liaisons hydrogène (Huddleston et al., 2001).

L'effet des structures ioniques sur les propriétés physico-chimiques d'une série de liquides ioniques a été étudié pour un cation fixe, le 1-butyl-3-méthylimidazolium (bmim) (Tokuda, Hayamizu, Ishii, Susan, & Watanabe, 2005). L'anion est seulement modifié ainsi que la longueur de la chaîne alkyle attachée au cation imidazolium (Rmim). En effet, la différence des forces électrostatiques provenant des variations des structures cationiques, produit des différences dans les propriétés physicochimiques telles que propriétés thermiques, polarité, viscosité, et diffusion ionique de chaque liquide ionique. Cependant, les effets des structures, tels qu'aromatique ou aliphatique, linéaire ou cyclique, sur ces propriétés ne sont pas totalement clairs (Tokuda et al., 2006).

II.8.1.Température de dégradation

Dans tout liquide, le point d'ébullition est déterminé par l'arrivée de la pression de vapeur à 1atm durant le chauffage (Yoshizawa et al., 2003). Un mélange d'acide et de base, ne présentant pas une diminution d'énergie par transfert de protons, doit bouillir à une température comprise entre les points d'ébullition de ses constituants. C'est la température à laquelle la somme de leurs pressions partielles est 1atm. Quand le changement de l'énergie libre dans le processus de transfert protonique est fort, le proton sera fermement localisé sur la base de Brønsted de façon que la probabilité de former une molécule acide HA devienne négligeable à température ambiante ($HB^+ + A^- \leftrightarrow HA + B$). Quand la différence de pKa (pour le transport protonique) entre l'acide et la base est supérieure à 10, le point d'ébullition augmente ainsi que la température de dégradation (C Austen Angell et al., 2007).

La plupart des liquides ioniques présentent des stabilités thermiques élevées ; les températures de décomposition rapportées dans la littérature (Bonhote et al., 1996; Chiappe & Pieraccini, 2005; Tokuda et al., 2006) sont généralement > 400°C. Mais ils se décomposent rapidement entre 440 et 480°C. Ceci confirme la formation des sels protiques neutres puisqu'on a une seule étape de perte de masse. Dans le cas d'un excès d'acide ou de base, la courbe de dégradation thermique devrait montrer deux étapes de perte de masse, où la première correspond à l'excès d'acide ou de base dans le système. Le début de la décomposition thermique est en outre semblable pour les différents cations mais semble diminuer à mesure que l'hydrophilie de l'anion augmente. La dépendance de la stabilité à l'égard de l'anion varie selon : $(PF_6)^-$> $(TFSI)^-$ ~ $(BF_4)^-$> halogénures (Chiappe & Pieraccini, 2005; Huddleston et al., 2001). Les sels avec trifluoro-acétate sont moins stables thermiquement qu'avec triflate et HTFSI, et ils se décomposent à 150°C (Bonhote et al., 1996). La dépendance de la stabilité à l'égard du cation varie selon : pyrrolidinium > imidazolium > alkylammonium (Ngo, LeCompte, Hargens, & McEwen, 2000; Tokuda et al., 2006). Une augmentation de la taille du cation de 1-butyle à 1-octyle imidazolium ne semble pas avoir un grand effet. La stabilité thermique varie avec la combinaison cation-anion, elle est la plus élevée pour le cation aromatique (méthylimidazolium) et quand l'anion est une base très faible (triflate) (Belieres & Angell, 2007).

La stabilité thermique des liquides ioniques est limitée par la force des associations hétéroatome-carbone et hétéroatome-liaisons hydrogène (Endres & El Abedin, 2006). L'exposition des liquides ioniques un long moment à des températures élevées entraîne leur décomposition.

II.8.2. Température de fusion

Le liquide ionique doit avoir un point de fusion aux alentours de la température ambiante ou plus bas (C Austen Angell et al., 2007). Bonhôte (Bonhote et al., 1996) et Hagiwara et Ito (Hagiwara & Ito, 2000) ont indiqué qu'il n'y a pas une corrélation entre la composition d'un liquide ionique et son point de fusion. En général, les liquides ioniques consistent en un sel dont l'un ou les deux ions est gros, et le cation à un faible degré de symétrie (Chiappe & Pieraccini, 2005; Macfarlane et al., 1999; Ngo et al., 2000). Ces facteurs tendent à réduire le point de fusion (Earle & Seddon, 2000; Endres & El Abedin, 2006).

Holbrey et Seddon (John D Holbrey & Seddon, 1999), Rogers (Huddleston et al., 2001) ont montré une tendance sur la structure cristalline des imidazoliums. Quand la longueur de la chaîne alkyle augmente, les paquets inter chaînes hydrophobes sont affectés. La formation de structures à double couche résulte en une augmentation des points de fusion pour les longues chaînes carbonées (C > 8). D'autre part la grande taille des cations organiques réduit probablement l'attraction électrostatique inter-ionique, qui a un effet majeur sur la diminution du point de

fusion (Macfarlane et al., 1999; Tokuda et al., 2006). L'effet de l'anion est plus difficile à déduire à cause de la présence d'eau et de son interaction avec le cation et l'anion (Huddleston et al., 2001). Cependant, cette propriété physique peut être ajustée en provoquant des variations sur le cation et/ou l'anion (Chiappe & Pieraccini, 2005).

Il n'y a pas une corrélation évidente entre la capacité à former des liaisons hydrogène et le point de fusion. Les liquides ioniques ayant TFSI comme anion présentent les plus faibles points de fusion. Ceci est attribué à la délocalisation de la charge anionique et à l'incapacité de cet anion à former des liaisons hydrogène avec les protons du cation, à la différence de l'anion triflate ($CF_3SO_3^-$). La même explication a été donnée pour les comparaisons $TFSI^-$/$(CH_3SO_3)^-$ et CF_3COO^-/ CH_3COO^- (Bonhote et al., 1996; Chiappe & Pieraccini, 2005).

Dans le même contexte, les liquides ioniques avec l'anion nonaflate (NfO: $CF_3CF_2CF_2CF_2SO_3^-$) fondent à des températures proches de la température ambiante. Il y a des méthodes pour calculer le point de fusion comme la méthode *ab initio* effectuée sur 1-alkyle-3-méthylimidazolium en évaluant l'énergie d'interaction. Le calcul de l'énergie d'interaction montre qu'elle augmente en diminuant la longueur de la chaîne alkyle mais aucune tendance n'a été trouvée pour le rayon de l'anion (Chiappe & Pieraccini, 2005).

II.8.3.Température de transition vitreuse

Une faible valeur de la température de transition vitreuse se traduit généralement par une faible température d'ébullition. La plupart des sels qui ont des températures de transition vitreuse élevées, se décomposent avant que leurs températures d'ébullition soient observées.

Les faibles températures de transition vitreuse sont liées à l'énergie due aux mouvements rotatoires du cation.

Un anion à forte liaison hydrogène avec une faible délocalisation de charge (acétate)produit un sel à faible température de transition vitreuse. Et un anion sans liaison hydrogène et ayant une forte délocalisation de charge (HTFSI) produit également un sel à faible température de transition vitreuse. L'influence des liaisons hydrogène et de la délocalisation de la charge peut être étudiée pour des anions à structures similaires tels que triflate et HTFSI (Bonhote et al., 1996). De plus, les anions $TFSI^-$ et BF_4^- produisent les plus faibles températures de transition vitreuse alors que celles de Cl^- et PF_6^- sont similaires (Huddleston et al., 2001). Une faible température de transition vitreuse suppose une mobilité élevée des porteurs d'ions même à relative faible température (figure II.13). Le liquide ionique à faible température de transition vitreuse présente la meilleure conductivité.

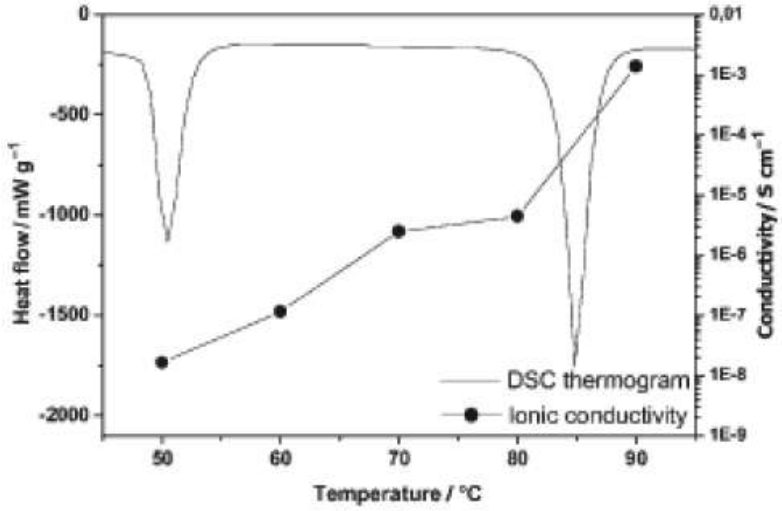


Figure II.13: Relation entre les phases de transition (par DSC) et la conductivité ionique du liquide ionique Méthylpyrrolidinium+TFSI (Fernicola et al., 2007).

Au-dessous du point de fusion, une série de transitions de phase solide-solide est observée (Fernicola et al., 2007; Macfarlane et al., 1999). Le liquide ionique doit donc montrer une conductivité ionique non négligeable même dans son état solide (C Austen Angell et al., 2007). C'est le cas des liquides ioniques à base de pyrrolidinium (Macfarlane et al., 1999). C'est une propriété unique et importante à l'égard des applications pratiques dans les dispositifs solides (Fernicola et al., 2007).

II.8.4. Relation entre les températures de fusion et de transition vitreuse

Quand on observe en DSC un pic endothermique à 0°C, c'est celui du point de fusion de l'eau. Ainsi, un large pic exothermique entre -25 et 0°C est dû à la cristallisation des molécules d'eau ou à la réorganisation des molécules d'eau avant la fusion. Les transitions thermiques du liquide ionique dépendent de l'organisation des cristaux. Le tableau II.4 résume les différents cas observés dans les liquides ioniques.

Tableau II.4. Différents comportements thermiques des liquides ioniques.

T_g	T_f	Interprétation	Référence
X	**X**	L'état liquide est lui-même l'état stable à de très faibles températures (~T_g). Le LI est alors très visqueux pour qu'une fois refroidi, il soit capable de reproduire un cristal	(Belieres & Angell, 2007)
X	✓	Le liquide est très mobile à sa T_f et ses cristaux se développent durant le refroidissement	(Xu, Wang, et al., 2003)
✓	**X**	Après T_g, les ions se réorganisent très rapidement	(Huddleston et al., 2001)
✓	✓	T_g et T_f sont liées par la règle de 2/3	(Xu, Wang, et al., 2003)

X signifie que le comportement thermique n'est pas observé ;✓ signifie que le comportement thermique est observé.

Les LIs difficiles à cristalliser ont un faible rapport T_g/T_f (Xu, Wang, et al., 2003). Cette règle est déduite à partir de la relation $T_g = f(T_f)$, dont la représentation donne une droite ayant une pente

de 2/3. Même si cette loi ne traduit aucun lien entre les mécanismes de fusion et de relaxation vitreuse, on peut l'utiliser pour des sels ayant le même cation. Cette loi ne sert pas, non plus, à déterminer la température de transition vitreuse, mais c'est une façon de prévoir pour un système dont les températures de transition vitreuse et de fusion sont connues, s'il va cristalliser normalement.

Quand la température de fusion est très faible, le liquide ne va jamais cristalliser et sa température de transition vitreuse ne sera pas déterminée. On saura uniquement qu'il fond plus bas que 1,5 T_g. La plupart des liquides ioniques fondent entre T_g et 1,5 T_g ($T_g < T_f < 1{,}5\ T_g$) (C Austen Angell et al., 2007).

D'après Angell, la conductivité de la plupart des sels suit une loi d'Arrhénius à toutes températures inférieures à leur point de fusion. Pour tous les liquides ioniques, Angell a trouvé des déviations à la loi d'Arrhénius bien au-dessus de leur point de fusion (C Austen Angell et al., 2007). Le domaine de conductivité à des faibles températures a été défini par Angell à $T_g/T \approx$ 0,53-0,66. La limite supérieure de cette gamme, T_g/T = 0,66, est le nombre habituellement associé avec le rapport de T_g/T_f ($T_f = 3/2\ T_g$). T_g/T = 0,66 est supposée faire la distinction entre le domaine "normal" de température (comportement Arrhénius) et le domaine "faible" de température (comportement Vogel-Fulcher-Tammann : $\eta = \eta_0 \exp(D/[T - T_0])$) (figure II.14). Le diagramme d'Angell sert également à déterminer la fragilité des liquides ioniques. Un sel est fragile quand il possède un caractère vitreux à température ambiante malgré un bas point de fusion. Quand le point de fusion est bas, la cristallisation sera difficile durant le refroidissement. Ceci est dû à la viscosité élevée au niveau du point de fusion (> 0,01 Pa.s) (sachant que la viscosité de l'eau à température ambiante est de 0,001 Pa.s).

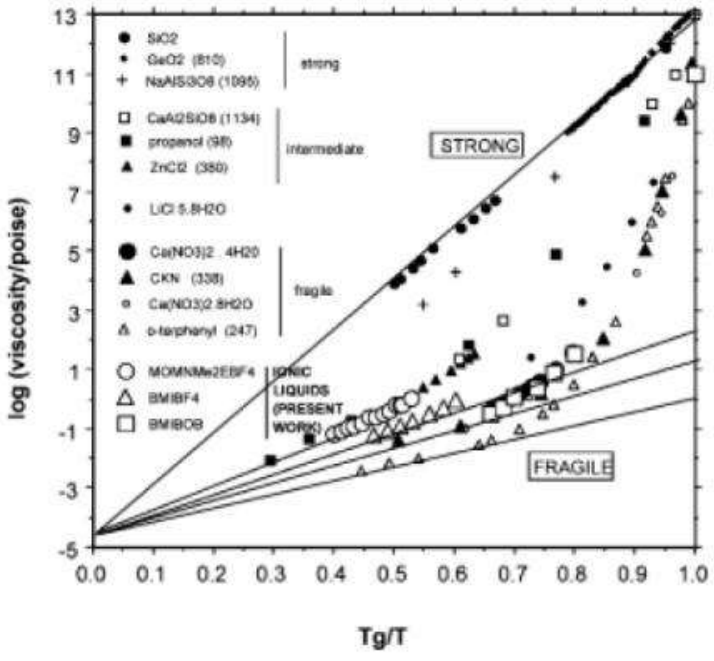


Figure II.14: Diagramme d'Angell de quelques liquides (Xu, Cooper, & Angell, 2003).

II.8.5. Règle de Walden

Une méthode pour évaluer l'ionicité des liquides ioniques est l'utilisation du diagramme de la figure II.15 basé sur la règle de Walden. La règle de Walden ($\Lambda\eta$ = constante) relie la mobilité ionique (représentée par la conductivité équivalente Λ ($\Lambda = F\Sigma\mu_i z_i$) à la fluidité φ ($\varphi = \eta^{-1}$) du milieu où les ions se déplacent (Yoshizawa et al., 2003).

La règle de Walden permet de comprendre le rapport entre la conductivité et la faible pression de vapeur. Ainsi, les liquides ioniques qui ont leurs points de Walden sur la ligne idéale ont les plus faibles pressions de vapeur.

La moitié droite inférieure du diagramme représente les liquides ioniques "pauvres". Ces liquides ioniques ont des faibles conductivités et des pressions de vapeurs élevées.

On a ainsi divisé les liquides ioniques en trois classes : idéal (sur la droite), sub-ionique ou pauvre (dans le compartiment droit inférieur) et super-ionique (dans le compartiment gauche supérieur). Les liquides sub-ioniques peuvent rester de bons conducteurs à pression et température ambiantes parce que leurs fluidités sont élevées.

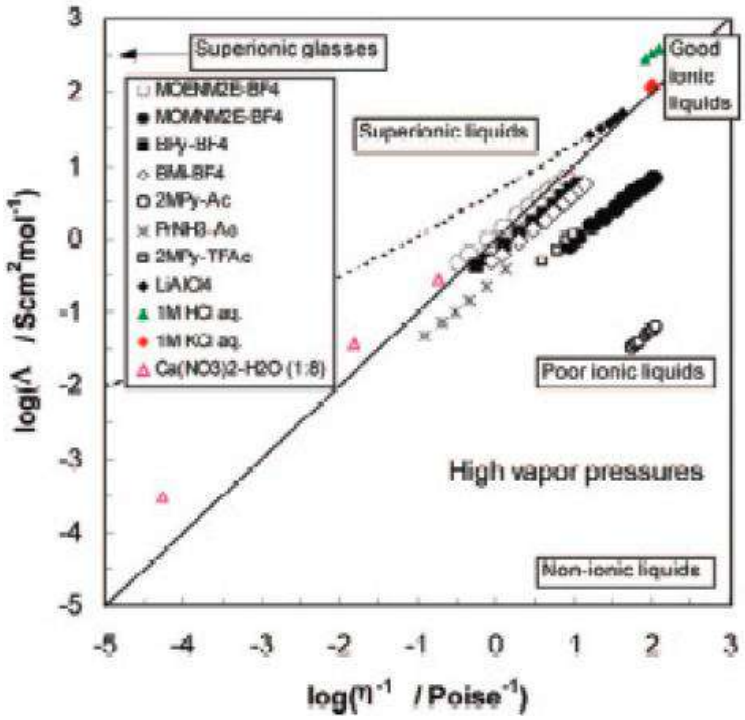


Figure II.15: Diagramme de Walden de quelques liquides (C Austen Angell et al., 2007).

II.8.6. Conductivité

Les liquides ioniques possèdent des conductivités ioniques meilleures que les systèmes solvants / électrolyte organiques (jusqu'à ~ 10 $mS.cm^{-1}$) (Endres & El Abedin, 2006). A températures élevées vers 200°C, une conductivité de 100 $mS.cm^{-1}$ peut être atteinte pour quelques systèmes. La conductivité d'une espèce dépend non seulement du nombre de porteurs de charges (ions) mais aussi de leurs mobilités (Endres & El Abedin, 2006). Les ions volumineux constituants des

liquides ioniques réduisent la mobilité de l'ion, ce qui amène par suite à la diminution des conductivités. La conductivité des liquides ioniques est inversement proportionnelle à leur viscosité. L'augmentation de température augmente la conductivité et diminue la viscosité. En outre, la formation des paires d'ions et/ou l'agrégation des ions entraîne la diminution de la conductivité.

La représentation de Walden permet de détecter non seulement l'existence de différentes formes d'association des cations avec les anions, mais aussi de mettre en évidence la présence des mobilités ioniques élevées (Yoshizawa et al., 2003). L'excès de mobilité de la part du proton est un sujet classique et les mécanismes qui permettent de le comprendre datent de Grotthuss, comme décrit par Bernal et Fowler en 1933 (Bernal & Fowler, 1933).

On observe parfois aussi un excès de conductivité dû aux espèces plus volumineuses que les protons qui glissent dans la structure à travers les canaux. Pour de tels cas, la mobilité est décrite par la règle de Walden partielle : $\Lambda\eta^{\alpha}$ = constante où $\alpha < 1$.

Les associations dans le LI se résument par quelques équations électrochimiques où on considère des solutions aqueuses diluées dans lesquelles on suppose avoir une dissociation complète des ions en mouvements. Bien que ces solutions présentent des états physiques différents de celles des liquides ioniques, les lois développées pour leur description restent valables pour la description des propriétés des liquides ioniques. La différence principale se situe dans le terme "dissociation" qui est ambigu pour les liquides ioniques.

Les équations classiques auxquelles on se réfère sont :

a) L'équation de Nernst-Einstein entre la diffusion D_i, des espèces ioniques i, et les conductivités ioniques équivalentes λ_i :

$$\lambda_i = RTz_iD_i/F^2 \qquad \text{(II.4.1)}$$

où F est la charge de Faraday.

b) L'équation de Stokes-Einstein entre la diffusion D_i, des espèces ioniques i de charge z_i et de rayon r_i, et la viscosité du milieu dans lequel la diffusion a lieu :

$$D_i = kBT/6\pi\eta r_i \qquad \text{(II.4.2)}$$

c) La règle de Walden entre la viscosité et la conductivité équivalente $\Lambda = \Sigma\lambda_i$:

$$\Lambda\eta = \text{constante} \qquad \text{(II.4.3)}$$

La règle de Walden est interprétée de la même façon que la relation de Stokes-Einstein. Dans tous les cas, la force empêchant le mouvement des ions dans le liquide est une force visqueuse due au solvant au travers duquel les ions se déplacent. C'est plus approprié dans le cas des ions volumineux qui se déplacent dans un solvant constitué de petites espèces. Cependant, comme l'équation de Stokes-Einstein s'applique pour la majorité des liquides non-visqueux, la règle de Walden s'applique alors pour des LIs.

La dépendance de la conductivité à la température est déterminée par la fluidité, puisque la seule force empêchant le mouvement d'un ion sous un gradient de potentiel fixe est la viscosité (Chiappe & Pieraccini, 2005; Xu, Cooper, et al., 2003).

II.8.7.Viscosité - Fluidité

Les viscosités des liquides ioniques se situent entre 10 cP pour les faibles viscosités et 500 cP pour les hautes viscosités ce qui correspond à des valeurs 10 à 100 fois supérieures à celles de l'eau ou des solvants organiques (Ohno, 2008).

Une des plus grandes barrières à l'application des liquides ioniques résulte de leur grande viscosité. Une grande viscosité affecte la diffusion des espèces ioniques. La viscosité des liquides ioniques est normalement plus élevée que celle de l'eau et diminue avec l'augmentation de la température. Les impuretés influent sur la viscosité, par exemple, la présence d'eau diminue la viscosité des liquides ioniques alors que la présence de chlorures l'augmente (C Austen Angell et al., 2007).

Généralement, la viscosité suit un comportement non-Arrhenius et elle suit l'équation de Vogel Tammann-Fulcher (VFT) : $\eta = \eta_0 \exp[-B/(T-T_0)]$ (Chiappe & Pieraccini, 2005).

Les viscosités des liquides ioniques sont essentiellement gouvernées par les interactions de Van der Waals et les liaisons hydrogène (Bonhote et al., 1996). Les forces de cohésion et forces électrostatiques impliquent une viscosité élevée(C Austen Angell et al., 2007). Les faibles interactions de Van der Waals sont caractéristiques des molécules contenant des atomes de fluor(Xu, Wang, et al., 2003).

Généralement, les LIs sont plus visqueux que les solvants moléculaires et leurs viscosités sont de l'ordre de 10 mPa.s à 500 mPa.s à température ambiante. Les viscosités élevées sont attribuées à la petite taille de l'anion, pour lequel les interactions électrostatiques et les liaisons d'hydrogène sont plus fortes (Branco, Rosa, Moura Ramos, & Afonso, 2002; Chiappe & Pieraccini, 2005). En plus, la symétrie de l'anion inorganique a été considérée comme un paramètre additionnel.

La viscosité diminue dans l'ordre Cl^-> $(PF_6)^-$> $(BF_4)^-$> $TFSI^-$ pour les anions (Chiappe & Pieraccini, 2005) et pyrrodinium > imidazolium (Bonhote et al., 1996; Endres & El Abedin, 2006) pour les cations.

D'autre part, l'augmentation des interactions de Van der Waals entraîne la diminution des interactions coulombiennes provoquant l'augmentation de la température de transition vitreuse et la diminution de la fluidité (C Austen Angell et al., 2007).

Une des raisons de la fluidité (l'inverse de la viscosité) élevée de ces liquides est la faible interaction de Van der Waals entre les atomes de F des anions et les cations voisins (C Austen Angell et al., 2007). Ceci est traduit par les faibles valeurs de T_g (Xu, Cooper, et al., 2003)

II.8.8. Densité

Généralement les liquides ioniques sont plus denses que l'eau avec des valeurs de l'ordre de 1 à 1,6 $g.cm^{-3}$ et leurs densités diminuent en augmentant la longueur de la chaîne alkyle dans le cation (Huddleston et al., 2001). La masse molaire des deux ions affecte de manière significative la densité globale des liquides ioniques. L'ordre croissant de l'effet des anions sur la densité : $(CH_3SO_3)^- \approx (BF_4)^- < Cl^- \approx (PF_6)^- < (CF_3CO_2)^- < (CF_3SO_3)^- < (C_3F_7CO_2)^- < ((CF_3SO_2)_2N)^-$ (Branco, Rosa, et al., 2002; Chiappe & Pieraccini, 2005; Endres & El Abedin, 2006).

Les LIs à cations aromatiques présentent des densités supérieures à ceux aliphatiques (Endres & El Abedin, 2006) et la densité suit alors cet ordre : pyridinium> imidazolium> pyrrolidinium > ammonium quaternaire.

II.8.9. Coefficient de diffusion

La dynamique des ions est étudiée dans la littérature (Baker, Baker, Kane, & Bright, 2001; Baker et al., 2003; Hyun, Dzyuba, Bartsch, & Quitevis, 2002; Ingram, Moog, Ito, Biswas, & Maroncelli, 2003; Karmakar & Samanta, 2002a, 2002b), mais l'étude de leur relation avec les structures ioniques et les propriétés physicochimiques est limitée. Récemment, on a appliqué la méthode RMN PGSE (pulsed field gradient spin echo) pour la détermination des coefficients de diffusion cationiques et anioniques d'une large variété de LIs (Tokuda et al., 2006).

La relation entre la température et les coefficients de diffusion est extrapolée par l'équation de Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) : $D = D_0 \exp[-B/(T-T_0)]$, où les constantes D_0 ($cm^2.s^{-1}$), B (K) et T_0 (K) sont des paramètres ajustables.

Watanabe (Tokuda et al., 2006) a toujours trouvé D_{cation} plus élevé que D_{anion} à toute température et pour tous les LIs, mais D_{cation} se rapproche de D_{anion} à haute température. La corrélation entre la structure chimique des liquides ioniques et les propriétés de transport n'est pas complètement connue (Chiappe & Pieraccini, 2005).

La différence dans la taille du cation et de l'anion se traduit par une différence de leurs coefficients de diffusion dans le liquide ionique. $D_{imidazolium} \approx D_{pyridium}$, et $D_{BF4-} > D_{TFSI}$ (Chiappe & Pieraccini, 2005).

Le nombre de transport cationique apparent, $t^+ = D_{cation}/(D_{cation} + D_{anion})$, est représenté comme fonction de la température, et il est toujours supérieur à 0,5 ($0,52 < D_{cation}/(D_{cation} + D_{anion}) < 0,6$) (Tokuda et al., 2006). L'ordre du nombre de transport cationique est imidazolium> pyridinium> pyrrolidinium> ammonium quaternaire. Cet ordre est influencé non seulement par la taille des ions mais aussi par d'autres paramètres comme la forme des cations et les interactions entre les anions et les cations.

Le mécanisme de conductivité inclue probablement le fonctionnement de l'anion comme un site accepteur de proton, par translation des amines protonées (mécanisme véhiculaire) et un mécanisme de Grotthuss où le proton "saute" d'une amine vers une autre amine libre (Susan, Noda, Mitsushima, & Watanabe, 2003). Ces amines libres restent probablement dans le système par l'équilibre entre le sel neutre, l'amine initiale et l'acide (Susan, Yoo, et al., 2003).

Quelques propriétés physiques et coefficients de diffusion des LIs à 30°C peuvent être trouvés dans la littérature (Ohno, 2008).

II.8.10. Fenêtre de stabilité électrochimique

La fenêtre de stabilité électrochimique est une propriété importante et joue un rôle principal dans l'utilisation des LIs dans, par exemple, l'électrodéposition des métaux et des semi-conducteurs. Par définition, la fenêtre de stabilité électrochimique est la gamme de potentiel électrochimique dans laquelle l'électrolyte n'est ni réduit ni oxydé à l'électrode. Elle détermine la stabilité électrochimique des solvants.

La présence d'impuretés réduit la fenêtre électrochimique (J. Zhang & Bond, 2005). L'eau est une impureté très commune pour tous les LIs. La solubilité de l'eau dans les LIs hydrophiles est très élevée, même dans les LIs hydrophobes l'eau est souvent soluble. Schröder (Schröder et al., 2000) a démontré que la présence d'un faible pourcentage d'eau (3 % en masse) dans les liquides ioniques peut réduire considérablement sa fenêtre électrochimique disponible $(butylméthylimidazolium)^{+}(BF4)^{-}$ de 4,1 V à 1,95 V (3 % eau) sur l'électrode de Platine et pour $v = 100\ mV.s^{-1}$) (Endres & El Abedin, 2006; J. Zhang & Bond, 2005).

Pour les LIs synthétisés à partir d'halogénure d'imidazolium ou des alkylations de Friedel-Crafts (Wasserscheid, Sesing, & Korth, 2002), les traces d'halogène restantes contaminent le liquide ionique et réduisent la fenêtre électrochimique puisque les halogènes s'oxydent toujours plus facilement que l'anion du LI.

L'oxydation qui concerne l'anion, commence à un faible potentiel pour le trifluoroacétate indiquant une réaction de décarboxylation du type Kohlbe. Concernant les triflates et les HTFSI, la présence de substituant fluors attracteurs contribue à une meilleure stabilité de ces anions (Bonhote et al., 1996).

La réduction du cation imidazolium est liée à l'acidité de son hydrogène. La déprotonation de ce dernier étant très difficile à cause de sa faible acidité, ceci entraîne à une réduction difficile augmentant ainsi la fenêtre de stabilité électrochimique (Bonhote et al., 1996).

II.8.11. Miscibilité avec d'autres liquides

Tous les LIs sont miscibles avec des liquides à forte ou moyenne constante diélectrique (ε) : les alcools et cétones, dichlorométhane (ε = 9,93), et THF (ε = 7,58). Ils ne sont pas miscibles avec

les alcanes et les dioxanes (ε = 2,01), toluène (ε = 2,38) et diéthylether (ε = 4,33). L'acétate d'éthyle constitue la limite avec ε= 6,02. Les liquides ioniques d'imidazolium avec triflates, trifluoroacétates et heptafluorobutyrates sont miscibles avec l'eau. La miscibilité du nonaflate est limitée dans l'eau à cause de la longue chaîne alkyle. Tous les HTFSIs ne sont pas miscibles avec l'eau vu l'absence de la capacité de cet anion aux liaisons hydrogène. La présence d'un atome d'oxygène dans l'anion augmente la possibilité de liaisons hydrogène ce qui favorise la miscibilité avec l'eau (Bonhote et al., 1996).

II.8.12. Stabilité chimique et acidité

Les sels d'imidazoliums généralement inertes peuvent dans certaines conditions engendrer des réactions parasites. Par exemple, les anions $AlCl_4$ sensibles à l'hydrolyse, génèrent du HCl. Dans le cas du PF_6, l'hydrolyse conduit à la formation de l'oxyde $(O_2PF_2)^-$ et d'acide fluorhydrique dans le milieu (G. Smith, Cole-Hamilton, Gregory, & Gooden, 1982; Webb et al., 2003).

La réactivité du cation imidazolium est surtout liée à la forte acidité du proton en position 2 (pKa=21-24) (Amyes, Diver, Richard, Rivas, & Tóth, 2004; Thomazeau, Olivier-Bourbigou, Magna, Luts, & Gilbert, 2003) qui est connu pour se déprotoner en conditions basiques ou en présence de métaux de transition riche en électrons et générer des carbènes (Arduengo, 1999). Certains LIs peuvent même se comporter comme des super acides (G. P. Smith, Dworkin, Pagni, & Zingg, 1989; G. P. Smith, Dworkin, Zingg, & Pagni, 1989). Mais la déalkylation du cation par élimination d'Hoffman est également envisageable en présence d'eau et de palladium (Dullius et al., 1998), en sonochimie (Oxley, Prozorov, & Suslick, 2003) ou à hautes températures. Le cation imidazolium est chimiquement plus stable lorsqu'il est substitué en position 2 (Hunt, 2007).

II.8.13. Echelle de polarité et paramètres de Kamlet-Taft

Les échelles de polarité et autres paramètres de classification classiquement utilisés pour les solvants organiques se sont montrés inapplicables aux LIs du fait des nombreux phénomènes pouvant intervenir dans ces systèmes : interactions ion-ion, dipôle-ion, dipôle-dipôle et dipôle induit-dipôle mais aussi interactions de type π et liaisons hydrogène.

Par conséquent, la détermination de ces paramètres a été réalisée aux travers de mesures indirectes et par combinaison de plusieurs techniques.

Les LIs sont considérés comme polaires mais peu coordonnants. Il ressort que la polarité des LI (représentée par les valeurs E_T^N) est comparable au DMF ou à l'acétonitrile et proche des alcools à courte chaîne (Baker, Baker, & Bright, 2002). Leur pouvoir coordonnant est similaire au dichlorométhane (Poole, 2004).

Les effets dipolaires et de polarisabilité représentés par le paramètre π* y sont importants par rapport aux solvants moléculaires notamment du fait d'interactions coulombiennes entre les ions du LI. Le caractère donneur de liaison H (acide) représenté par le paramètre α est relativement important et largement dominé par la nature du cation. Par contre, le facteur β lié au caractère accepteur de liaison H (basique) est fonction de l'anion et montre que les LIs se comportent comme l'acétonitrile, considéré comme un solvant donneur (Chiappe & Pieraccini, 2005; Muldoon, Gordon, & Dunkin, 2001; Thomas Welton, 1999; Tom Welton, 2004).

Tableau II.5. Paramètres de solvant de quelques LIs.

LI	E_T^N	α	β	π*
[BMIM] [BF_4]	0.673	0.627	0.376	1.047
[BMMIM] [BF_4]	0.576	0.402	0.363	1.083
[BMIM] [PF_6]	0.675	0.654	0.246	1.015
[BMMIM] [PF_6]	**X**	**X**	**X**	**X**
[EMIM] [NTf_2]	0.685	0.705	0.233	0.980
[BMIM] [NTf_2]	0.645	0.635	0.243	0.971
[HMIM] [NTf_2]	0.653	0.650	0.259	0.971
[OMIM] [NTf_2]	0.630	X	X	X
[DMIM] [NTf_2]	0.63	X	X	X
[BMMIM] [NTf_2]	0.541	0.381	0.239	1.010

II.8.14. Toxicité et dangerosité

La toxicité des LIs est pour l'instant mal connue bien que certaines études aient entreprises d'en évaluer les propriétés toxicologiques (J. N. A. Canongia Lopes & Pádua, 2006; J. N. Canongia Lopes, Costa Gomes, & Pádua, 2006; P Pertici, Vitulli, Paci, & Porri, 1980; Paolo Pertici et al., 1977; Triolo et al., 2007). Il apparaît notamment que les sels d'imidazolium sont d'autant plus (éco) toxique que la chaîne alkyle est longue (Paolo Pertici et al., 1977). Ainsi les LIs à base de l'anion PF_6 n'ont pu être utilisés dans les batteries d'ordinateurs portables. Il a par contre été montré que les LIs étaient ininflammables.

II.9. Comportement vis-à vis des gaz, de l'eau et des solvants organiques

La solubilité des gaz, de l'eau et des solvants organiques dans les LIs mais également la solubilité des LI dans ces produits sont des paramètres essentiels pour le développement de ces milieux en tant que solvants de réaction d'autant plus que la miscibilité des systèmes substrats/LIs est fortement dépendante de la nature du cation et de l'anion. De plus, elle est ajustable par variation de substituant du cation du LI en particulier en fonction de la longueur de la chaîne alkyle R.

II.9.1. Solubilité des gaz dans les LIs

La solubilité des gaz dans la plupart des LIs est généralement très faible. Elle diminue quand la température augmente et elle augmente avec la pression. La loi de Henry est applicable pour tous les gaz excepté le dioxyde de carbone (CO_2).

Le CO_2 et le protoxyde d'azote sont les gaz les plus solubles dans les LIs suivi de l'éthylène et de l'éthane. L'argon, l'oxygène et le méthane ont une solubilité très faible comparativement aux solvants organiques usuels. Les concentrations en hydrogène, azote ou monoxyde de carbone dans les LIs sont inférieures aux limites de détection des techniques gravimétriques (J L Anthony, Anderson, Maginn, & Brennecke, 2005).

Les enthalpies et entropies d'absorption des gaz dans (BMIM)(PF_6) par exemple et d'autres solvants organiques sont données dans la littérature (Jennifer L Anthony, Maginn, & Brennecke, 2002).

Bien que les LIs forment des systèmes bi-phasiques avec le $scCO_2$, la solubilité du dioxyde de carbone dans les LIs est relativement importante du fait de son haut moment quadripolaire et de la probable interaction acide/base de Lewis avec l'anion du LI. La solubilité du CO_2 est contrôlée par la nature de l'anion et ne varie pas linéairement avec la pression. L'utilisation de ce gaz à l'état supercritique est par conséquent envisageable et permet de i) diminuer la viscosité du système et ii) augmenter la solubilité des réactifs (Webb et al., 2003).

D'autre part, il apparaît que la solubilité des gaz nécessaire pour les réactions d'hydrogénation (H_2), d'oxydation (O_2) et d'hydroformylation (CO et H_2) est très faibles ce qui implique l'utilisation de systèmes à hautes pressions et des problèmes liés au transfert de masse aux interfaces (Cornils et al., 2008). La solubilité de différents gaz dans les LIs décrite dans la littérature, a été estimée par mesure d'absorption (J L Anthony et al., 2005). Il faut par ailleurs noté que la solubilité de l'hydrogène peut être augmenté en présence de $scCO_2$ (Solinas, Pfaltz, Cozzi, & Leitner, 2004).

L'utilisation des LIs comme milieux pour la séparation des gaz (Baltus et al., 2005; Chinn, Vu, Driver, & Boudreau, 2009; Gan, Rooney, & Zou, 2006; Jiang et al., 2007; Tempel, Henderson, Brzozowski, Pearlstein, & Garg, 2009) et leur stockage (Tempel et al., 2009) commence à se développer.

II.9.2. Solubilité de l'eau dans les LIs et des LIs dans l'eau

Les LIs dérivés d'imidazolium sont généralement hygroscopiques mais ils peuvent être soit totalement miscibles avec l'eau (LIs hydrophile) soit partiellement (LIs hydrophobe). Ce comportement est principalement gouverné par la nature de l'anion qui forme des liaisons hydrogène avec l'eau de force croissante dans la série: $PF_6 < BF_4 < NTf_2 <$ OTf (tableau II.6).

Les LIs comportant l'anion OTf sont hydrophiles alors qu'avec l'anion NTf_2, ils sont hydrophobes (Cammarata, Kazarian, Salter, & Welton, 2001).

Tableau II.6. Enthalpies des liaisons H des systèmes eau/LI.

	[BMIM][PF_6]	**[BMIM][BF_4]**	**[BMIM][NTf_2]**	**[BMIM][OTf]**
ΔH (kJ.mol^{-1})	-7.5	-9.6	-10.5	-15.9

Pour un anion donné, la solubilité de l'eau diminue avec la longueur de la chaîne alkyle portée par l'azote en position 3 de l'imidazolium et avec le degré de substitution du cation di- ou tri-substitués du LI. Ainsi, [EMIM][BF_4] est totalement miscible avec l'eau tandis que [BMIM][BF_4] démixe dès –4°C et que [OMIM][BF_4]/eau est un système bi-phasique à température ambiante.

Tableau II.7. Teneur maximal des LIs en eau à température ambiante (Cammarata et al., 2001; Dzyuba & Bartsch, 2002).

	Teneur maximale en eau (ppm)
[Bmim] [PF_6]	2640
[Bmmim] [PF_6]	2540
[Bmim] [BF_4]	19500
[Bmmim] [BF_4]	13720
[Emim] [NTf_2]	14000
[Bmim] [NTf_2]	3300
[Hmim] [NTf_2]	10900
[Omim] [NTf_2]	8150
[Dmim] [NTf_2]	1450
[Bmmim] [NTf_2]	6380

La solubilité des LIs dans l'eau a été déterminée par spectrométrie de masse (Alfassi, Huie, Milman, & Neta, 2003) et par potentiométrie (tableau II.8) (Shvedene, Borovskaya, Sviridov, Ismailova, & Pletnev, 2005) :

Tableau II.8. Solubilité des LIs dans l'eau (Shvedene et al., 2005).

LI	**Solubilité dans l'eau (%poids)**
[BMIM] [PF_6]	2.12±0.02
[BMMIM] [PF_6]	1.6±0.2
[BMIM] [NTf_2]	0.77±0.05
[BMMIM] [NTf_2]	0.61±0.03

La présence simultanée de l'anion NTf_2 et de substituants encombrés sur le cation imidazolium conduit donc aux LIs les plus hydrophobes et les moins hygroscopiques.

II.9.3. Miscibilité des LI avec les solvants organiques

En règle générale, les solvants organiques sont d'autant plus miscibles avec les LIs qu'ils sont polaires. Les LIs sont donc miscibles avec les alcools à courte chaînes et les cétones, le dichlorométhane, l'acétonitrile et le THF. Ces composés seront donc choisis comme solvants d'analyse pour homogénéiser le milieu réactionnel en fin de réaction catalytique. En revanche, par un choix judicieux de la nature du cation et/ou de l'anion, les LIs peuvent être non-miscibles avec les alcanes, le dioxane, le toluène et l'éther qui seront utilisés pour favoriser les systèmes bi-phasiques en catalyse (Bonhote et al., 1996; Thomas Welton, 1999).

Les hydrocarbures insaturés étant des substrats modèles de choix, de nombreuses études ont examiné leur comportement dans les LIs. Ces études de solubilité ont montré que les composés aromatiques sont presque 10 fois plus solubles dans les LIs que les alcanes (John D Holbrey et al., 2003).

Tableau II.9. Solubilité des solvants organiques dans les LIs.

% poids	[Bmim] [BF_4]	[Bmim] [PF_6]	[Emim] [NTf_2]	[Bmim] [NTf_2]
Benzène	29.3	29-35.5	37.4	39.5
Toluène	7.5	18.5	28.6	33.6
Cyclohexane	X	1.7-5.6	X	X
1-hexene	0.9	1.6	X	3.9
Hexane	X	1.8	X	X

La solubilité des solvants organiques est fortement dépendante de la nature du LI. Les alcanes et les alcènes sont d'autant plus soluble dans RMIMX (R= C_nH_{2n+1} et X=BF_4, PF_6 et NTf_2) que la chaîne alkyle R est longue (quand n augmente) et/ou que l'anion est volumineux (X : BF_4< PF_6< NTf_2).

Il faut également signaler que les études de mélanges ternaires montrent une forte chute de la solubilité des aromatiques en présence d'alcanes dans les LIs (Selvan, McKinley, Dubois, & Atwood, 2000).

Notons les LIs sont très peu solubles dans les alcanes mais présentent une certaine solubilité dans les solvants aromatiques. La solubilité des LIs dans les solvants organiques est un facteur important à prendre en compte mais très peu de travaux ont évalué ce paramètre.

Une étude par équilibre liquide-liquide a évalué la solubilité de [BMIM][PF_6] dans certains hydrocarbures (Domańska & Marciniak, 2003).

Tableau II.10. Solubilité de [BMIM][PF_6] dans les hydrocarbures à 30°C.

Fraction molaire	Benzène	Toluène	Cyclohexane
[BMIM][PF6]	0.66	0.44	0.06

II.10. Application des LIs

Les LIs ne constituent pas une simple curiosité universitaire, ils représentent une véritable possibilité de développement industriel pour bon nombre d'applications (figure II.16). Au-delà des perspectives qu'ils offrent pour la synthèse, l'électrochimie ou certaines technologies énergétiques telles que les batteries, les piles à combustibles (type PEMFC : Proton Exchange Membrane Fuell Cell), les super condensateurs, ils ont d'ores et déjà montré une faisabilité industrielle dans certains secteurs. En effet, certains processus ont vu le jour sous forme de pilote, d'autres ont été commercialisés (Plechkova & Seddon, 2008).

À titre d'exemple, on peut citer le processus BASIL™ (Biphasic Acid Scavenging utilising Ionic Liquid) pour la synthèse chimique. Le procédé produit des photo-initiateurs utilisés dans les encres d'imprimerie. Ce nouveau processus remplace la synthèse actuelle, basée sur les amines, qui donne comme coproduit de l'acide chlorhydrique. En ajoutant au début de la synthèse un solvant organique, du 1-méthyl-imidazol, BASF® s'affranchit de cette production indésirable d'acide. Le solvant capte l'acide chlorhydrique pour former un liquide ionique : le chlorure de 1-méthyl- imidazole, dans lequel le photo-initiateur issu de la réaction n'est pas soluble. Il ne reste donc plus qu'à séparer les deux phases.

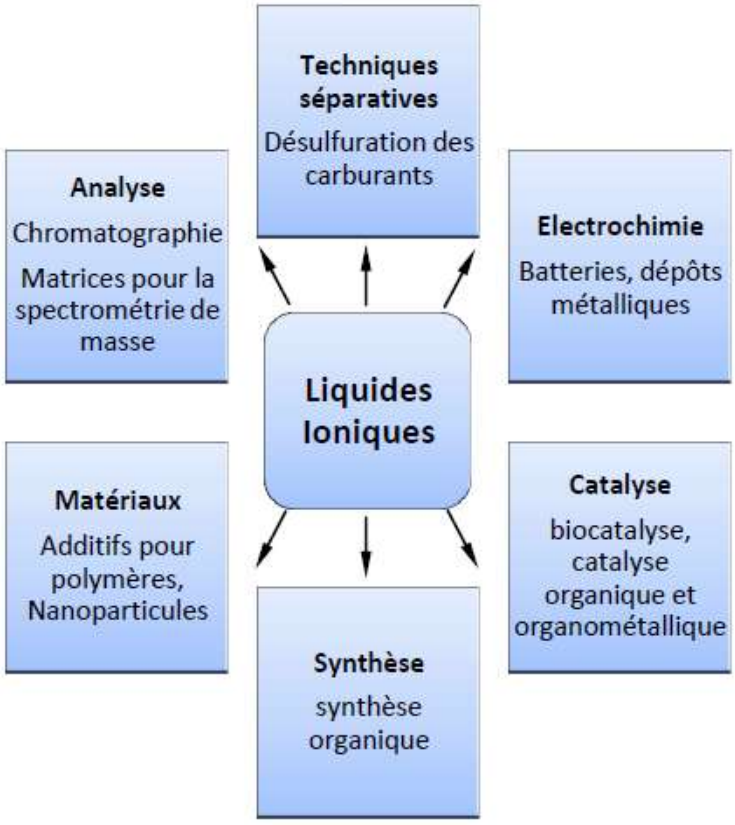
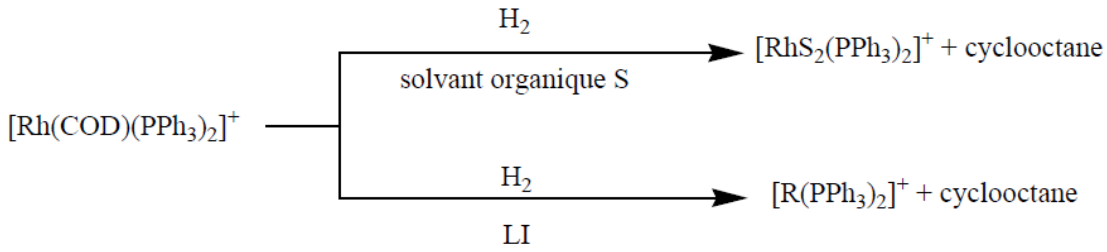


Figure II.16: Principaux champs d'applications des liquides ioniques en chimie.

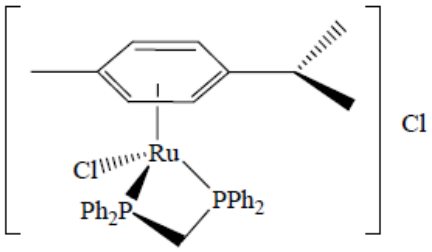
II.10.1. L'utilisation des LIs comme solvants de réaction catalytique

L'utilisation des LIs 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 LIs étant non-inflammables et très peu volatils. Cependant les effets de solvatation particuliers des LIs 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 LIs 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 LIs comparativement aux solvants organiques (Chauvin, Mussmann, & Olivier, 1996; Schrock & Osborn, 1976).



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 (Daguenet & Dyson, 2004).



2

Figure II.17: Caractère non-dissociant des LI et son effet sur des catalyseurs à base de ruthénium.

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 soulèvent leur utilisation sont également abordés.

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. Néanmoins, quelques limitations de cette application sont dues principalement à la viscosité élevée des LIs et la solubilité des gaz dans les LIs qui est

très faible (Daguenet & Dyson, 2004; Magna, Chauvin, Niccolai, & Basset, 2003; Y.-B. Zhao, Yan, & Liang, 2006) , ainsi que des comportement non conventionnels de certains systèmes de LIs tels que leur réactivité inattendue et transformations indésirables (Dupont, 2004).

II.10.2. Applications des LIs dans la technologie de séparation

II.10.2.1. Liquides ioniques utilisés comme phases stationnaires liées en surface

Ces dernières années, différents milieux de séparation ont été étudiés et développés pour les séparations chromatographiques. Généralement, les techniques HPLC les plus utilisées sont les colonnes HPLC en phase normale avec des sorbants de silice et la HPLC en phase inverse avec C_{18} en phase stationnaire. De nombreuses études ont mis l'accent sur l'amélioration des différentes phases stationnaires avec diverses structures afin d'améliorer la sélectivité de la HPLC.

La silice modifiée par un liquide ionique, constituée de cations organiques volumineux combinés à des anions inorganiques ou organiques, a récemment été mise au point comme nouveau matériau sorbant. Ce support retient beaucoup l'attention en raison de ses propriétés excellentes et de ses applications potentielles dans de nombreux domaines de la chimie analytique. Les polymères modifiés par un liquide ionique sont un autre matériau sorbant récemment mis au point. Les polymères poreux fonctionnels ont été utilisés comme phase stationnaire dans la séparation HPLC afin d'améliorer la sélectivité, mais leur principale limitation est le faible rendement de la colonne. Ces polymères peuvent être modifiés en utilisant des LIs comme meilleures alternatives aux phases stationnaires conventionnelles afin d'augmenter l'efficacité de la colonne(Han & Row, 2010).

Tableau II.11. Applications de liquides ioniques comme phases stationnaires liées en surface.

Composés cibles	**Liquides ioniques**	**Application**
Alcool et composés aromatiques	[Bmim][Cl], [Bmim][NTf_2]	Phases stationnaires en gaz chromatographie (GC)
Esters méthyliques d'acides gras	1,9-di(3-vinyl-imidazolium)nonane bis(trifluoromethyl)sulfonylimidate	Phases stationnaires en GC
composés acides, basiques et neutres Tanshinones Liquiritin, acide glycyrrhizique	1-octyl-3-propylimidazolium chloride 1-methylimidazole 2-ethyl-4-methylimidazole	Sorbant de silice à base de liquide ionique pour SPE
Caféine, théophylline, théobromine Ephédrines Peptides Anions inorganiques	Imidazole, 1-methylimidazole, 2-ethyl-4-methylimidazole [AHIm][BF_4] Butyl-imidazole Silice à fonctionnalité imidazolium	Sorbant de silice à base de liquide ionique comme phase stationnaire pour HPLC
Caféine, théophylline Esters	1-methylimidazole Bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide	Sorbant polymère à base de liquides ioniques pour SPE

II.10.2.2. Préparation de membranes LIs supportées

Des procédés à membrane poreuse et non poreuse peuvent être utilisés pour réaliser le transport sélectif de composés organiques. Dans les membranes poreuses, la sélectivité est basée sur la taille et la masse des molécules en cours de séparation. La sélectivité peut être améliorée de manière significative en utilisant des liquides spéciaux immobilisés dans les pores des membranes (supported ionic liquid membranes, SILMs). Le système SILM comprend une solution d'alimentation, un solvant ou un solvant / support immobilisé dans la structure poreuse d'une membrane polymère ou céramique et une solution réceptrice. L'analyte qui est dissous dans la solution d'alimentation traverse la membrane et s'enrichit dans la solution. La membrane liquide supportée par un solvant organique n'est pas stable en raison de la perte du solvant immobilisé par évaporation et de sa dissolution dans la charge ou dans la solution réceptrice. Les propriétés uniques des LIs, telles que leur pression de vapeur négligeable et leur immiscibilité à l'eau et à certains solvants organiques, peuvent être utilisées pour surmonter ces problèmes. Un autre avantage important de l'utilisation des SILM dans la séparation des gaz est que le solvant n'est pas perdu par volatilisation et que des membranes très stables sont ainsi obtenues. Une étude antérieure a montré que les membranes liquides sur support (SLM) immobilisées avec des RTILs étaient stables pour la séparation gaz-gaz (Branco, Crespo, & Afonso, 2002).

Récemment, l'utilisation des LIs pour les procédés de séparation des gaz a attiré beaucoup d'attention en raison de la grande solubilité des différentes espèces gazeuses dans les liquides ioniques. La préparation de SILM a également été rapportée pour la séparation sélective de différents composés organiques ou gazeux. La séparation du CO_2 des flux de gaz est un sujet d'intérêt mondial pour la réduction des émissions de gaz responsables du réchauffement de la planète. En outre, des recherches ont été consacrées au raffinage du biogaz pour l'introduction de méthane biologiquement produit dans les réseaux de distribution de gaz naturel classiques.

Les composés soufrés sont des contaminants intéressants dans de nombreux flux de gaz industriels. Le H_2S est une substance toxique et corrosive présente dans presque toutes les sources de gaz naturel et dans les flux de gaz de synthèse et de biogaz. Les émissions de SO_2 sont générées partout où les combustibles fossiles sont brûlés. D'autres composés soufrés, tels que le tétrahydrothiophène (THT), sont ajoutés au gaz naturel en tant qu'odorisants, rendant impossible l'utilisation directe du gaz naturel dans des processus catalytiques périphériques tels que les piles à combustible domestiques pour la production de chaleur et d'électricité en raison de l'intoxication du catalyseur. La présente étude a permis de séparer en continu des composés gazeux tels que CO_2, H_2S, THT et SO_2 de N_2 ou de CH_4 en utilisant des membranes liquides ioniques de support.

Le tableau II.12 fournit des exemples récents de cette séparation.

Tableau II.12. Utilisation de SILM dans la séparation de gaz et de composés organiques.

Source	Membrane LI	Application
reformage de courant d'eau / eau gazeuse	$[C_nmim][NTf_2]$	Séparation de CO_2 de H_2
Mélange de gaz CO_2/CH_4	$[C_3NH_2mim][NTf_2]$ $[C_3NH_2mim][CF_3SO_3]$	Transport de CO_2
CO_2, N_2 et CH_4	[Emim][dca]	Séparation t de CO_2
CO_2, O_2, N_2 et CH_4	$[Hmim][NTf_2]$ $[Omim][NTf_2]$	Séparation t de CO_2
CO_2, N_2 et CH_4	$[Emim][NTf_2]$	Séparation de CO_2
Mélange de gaz CO_2/CH_4	$[Beim][PF_6]$	Séparation de CO_2
Biohydrogène	$[C_3NH_2mim][CF_3SO_3]$	Séparation de biohydrogène
Pénicilline G	tri-n-octyl methyl ammonium chloride (TOMAC)	concentration de pénicilline G
Acetone et butane-1-ol	$[Eeim][PF_6]$	Séparation des mélanges ternaires
Chlorophénols	$[Omim][PF_6]$	Purification d'eau
Gaz acides	$[Bmim][BF_4]$	Se débarrasser des gaz acides
Amines isomères organiques	$[Bmim][PF_6]$	Séparation sélective
Acides organiques, comme l'acide 4-phénoxybuterique, l'acide 3-phénoxypropionique,..., etc.	$[Bmim][PF_6]$	Transport facilité par la lipase

II.10.2.3. LI comme additifs de phase mobile en chromatographie liquide

Les composés basiques portent le plus souvent des groupes amine chargés positivement dans les phases mobiles à faible pH. En conséquence, ces composés sont retenus par une combinaison d'interactions électriques (charge-charge) et hydrophobes avec la phase stationnaire et les ions de la phase mobile. Ils ne sont pas faciles à séparer dans les RPLC avec des phases stationnaires à base de silice en raison de l'interaction entre les sites cationiques des composés et les silanols anioniques de la phase stationnaire. Dans les phases mobiles aqueuses, les interactions de charges sont généralement plus fortes et plus lentes que les interactions hydrophobes, ce qui produit un pic de fuite et de longs temps de rétention. Les LIs peuvent être utilisés comme additifs de phase mobile en chromatographie en phase inverse lorsqu'ils sont mélangés à d'autres solvants tels que le méthanol et l'acétonitrile.

L'ajout de LIs en tant que phase mobile en HPLC réduit la traînée de bande, réduit l'élargissement de la bande et améliore la résolution. Le mécanisme probable des interactions

peut être décrit dans la littérature (He, Zhang, Zhao, Liu, & Jiang, 2003; Marszałł, Bączek, & Kaliszan, 2005). La relation entre la concentration de modificateur de LI et la rétention chromatographique peut être qualifiée à l'aide des facteurs suivants. L'ajout significatif de modificateur de LI à une phase mobile entraîne une compétition entre les cations du LI et les groupes polaires d'analytes pour les groupes silanol polaires à la surface d'une alkyl silice, ce qui entraîne une diminution des temps de rétention des analytes. La rétention des analytes non polaires sera également réduite, car le modificateur de LI désactive également les groupes alkyles de la phase stationnaire, ce qui entraîne une nette diminution de la possibilité d'interactions de dispersion entre les analytes non polaires et les groupes alkyles de la phase stationnaire.

Le tableau II.13 répertorie les applications des LIs en tant qu'additifs de phase mobile (Han & Row, 2010).

Tableau II.13. Applications des liquides ioniques comme additifs de phase mobile.

Composés cibles	**Phase mobile**	**Additif liquide ionique**
Nucléotides	Méthanol/eau (10:90, v/v)	13.0 mM de [Bmim][BF_4]
Acide aminé et acide nucléique	Méthanol/eau (65:35, v/v)	2.0 mM de [Bmim][BF_4]
N-CBZ-D- phénylalanine et D-tryptophane	Acétonitrile/eau (50:50, v/v)	10.0 mM de [Bmim][BF_4]
Isomères des acides aminés benzoïques	Méthanol/eau (25:75, v/v)	13.0 mM de [Bmim][BF_4]
Composés polaires	Méthanol/eau (65:35, v/v)	1.86 mM de [Emim][MS]
Matrine, oxymatrine, sophoridine Sophocarpine	Méthanol/eau (45:55, v/v) à pH=3.0	0.1 mM de [Bmim][BF_4]
Antidépresseurs	NaH_2PO_4/acétonitrile/méthanol (70:25:5, v/v/v)	20.0 mM de [Bmim][BF_4]
Octopamine, synephrine et tyramine	Solution aqueuse à pH=4.0	32 mM [Emim][BF_4]
Norephedrine, ephedrine, pseudoepherine et methylephedrine	Solution aqueuse à pH=3.0	5.2-20.8 mM de [Bmim][BF_4]
Norepinepherine, epinepherine, dopamine	Solution aqueuse à pH=3.0	25 mM de [Bmim][BF_4]
Médicaments neuroleptiques	NaH_2PO_4/acétonitrile (60:40, v/v)	30.0 mM de [Bmim][PF_6]
Antibiotiques fluoroquinolones	10 mM acétate d'ammonium/acétonitrile (87:13, v/v)	5.0 mM de [Bmim][BF_4]
Amines aromatiques hétérocycliques	Acétonitrile/eau (19:81, v/v)	1.0 mM de [Bmim][BF_4]
Sept β-bloquants	Acétonitrile/eau (30:70, v/v)	6.0 mM de [Bmim][BF_4]
Guanine et hupoxanthine	Méthanol/eau (40:60, v/v) à pH=3.0	2.0 mM de [Omim][MS]

II.10.2.4. LIs utilisés comme solvants d'extraction dans la préparation des échantillons

Certaines LIs conviennent à l'extraction liquide-liquide conventionnelle en raison de leur immiscibilité à l'eau (ce qui permet la formation de systèmes bi-phasiques) ainsi que de la grande solubilité des espèces organiques dans ces LIs. La conception de procédés de séparation sûrs et respectueux de l'environnement joue un rôle de plus en plus important dans le développement de la technologie d'extraction.

Huddleston et al. (Huddleston et al., 2001) ont étudié les coefficients de partage entre les LIs et l'eau et comparé les résultats au coefficient de partage octanol-eau. Les résultats ont montré que ces deux types de coefficient présentaient une bonne relation linéaire et que le coefficient de distribution était plus élevé pour la forme non chargée. Plus tard, les coefficients de distribution de liquide ionique/eau et liquide ionique/heptane d'un ensemble de 40 composés aux fonctionnalités diverses, comprenant des acides organiques, des bases organiques, des acides aminés, des antioxydants et des composés neutres, ont été mesurés par chromatographie en phase liquide par le groupe d'Armstrong (Carda–Broch, Berthod, & Armstrong, 2003). En général, pour les composés ionisables, le transfert de la phase aqueuse au liquide ionique à température ambiante est plus efficace pour la forme neutre du composé. L'ajustement du pH de la phase aqueuse est un moyen efficace d'ajuster la sélectivité pour l'extraction par LI, comme c'est le cas pour les solvants non ioniques.

Le tableau II.14 résume quelques exemples représentatifs d'extractions à base de LI d'ions métalliques et de contaminants organiques dans des échantillons environnementaux, tels que l'eau, le sol, etc.

Tableau II.14. Extraction de composés organiques et métalliques d'un contaminant environnemental.

Source	Composés cibles	Liquide ionique	Méthode d'extraction
Les eaux du robinet, en bouteille, de fontaine, de puits, de rivière, eau de pluie, eaux usées traitées et brutes	18 hydrocarbures aromatiques polycycliques	[Omim][PF_6]	DLLME
Urine humaine	Methamphetamine, amphetamine	[Eemim][NTF_2]	SPME
Eaux de neige, de rivière et de ruisseau	4 amines aromatiques	[Hmim][PF_6]	USA-DLLME
eau du robinet, lac et fontaine	Fipronil, Chlorfenapyr, Buprofezin et Hexythiazox	[Hmim][PF_6]	DLLME
Eaux du robinet, de puits, de pluie et de rivière jaune	Pesticides organophosphorés	[Omim][PF_6]	DLLME
Everglade, rivière, réservoir et neige	Dichlorodiphenyltrichloroethane et ses métabolites	[Hmim][PF_6]	DLLME

Eau et lait	Zinc	[HPy][PF_6]	DLLME
NIST SRM 1643e, NIST SRM 1549	Plomb	[Bmim][PF_6]	SDME
Eaux de robinet, de puits, de rivière et de ruisseau	13 composés aromatiques	[Bmim][NTF_2]	DLLME
Sang total humain	Hémoglobine	[BTMSim][PF_6]	LLE
Eaux pluviales	Hydrocarbures aliphatiques et aromatiques	[Bmim][PF_6]	HFM-LLLME
Sédiments	Hydrocarbures aromatiques polycycliques	[HDmim][Br]	MAE
Lac Est et les eaux usées	Phénols	[Omim][PF_6]	SDME

II.10.3. Extraction de composés bioactifs à partir de plantes naturelles

Comme indiqué dans le tableau II.15, l'extraction de composés bioactifs à partir de plantes naturelles en utilisant des LIs est très prometteuse. L'extraction liquide-liquide, la micro-extraction en phase liquide (LPME), la micro-extraction en phase solide (SPME) et l'extraction de systèmes aqueux à deux phases avec des LIs pourraient atténuer la pollution environnementale et améliorer la sélectivité et les rendements d'extraction de composés intéressants dans les processus de prétraitement des échantillons en comparaison avec les solvants organiques conventionnels. L'extraction assistée par micro-ondes (MAE) est une technique attrayante et rapide, et les LIs pourraient éventuellement être utilisés comme solvants dans le MAE de diverses substances utiles provenant d'échantillons solides, car les LIs peuvent absorber efficacement l'énergie des micro-ondes.

(Du, Xiao, Luo, & Li, 2009) et (L. Zhang et al., 2009), ont montré que les LIs pourraient être potentiellement appliquée au MAE de substances utiles de plantes médicinales.

De nombreuses plantes médicinales contiennent divers composés bioactifs, tels que des composés polyphénoliques, des composés azotés, des vitamines, des terpénoïdes et certains autres métabolites endogènes, et sont utilisés en thérapie pharmaceutique et diététique depuis plusieurs millénaires. Cao et al. (Cao, Ye, Lu, Yu, & Mo, 2009) ont développé une méthode d'extraction assistée par ultrasons à base de liquide ionique (ILUAE) pour séparer la pipérine de la poudre de poivre blanc. Une série de liquides ioniques de 1-alkyl-3-méthylimidazolium à différentes chaînes d'alkyles et compositions en anions ont été évalués en fonction de leur efficacité d'extraction. Les résultats ont indiqué que les caractéristiques des anions et des cations affectaient remarquablement l'efficacité de l'extraction. L'approche optimisée a montré l'efficacité d'extraction la plus élevée (de 1,950% à 3,577%) dans le temps d'extraction le plus court (de 2 h à 30 min) par rapport à l'extraction conventionnelle chaleur-reflux (HRE) et à l'extraction assistée par ultrasons régulière (UAE).

Tableau II.15. Extraction de composés bioactifs à partir de plantes naturelles.

Source	Composés cibles	Liquide ionique	Méthode d'extraction
Psidium guajava Linn, feuilles et tubercules de Chine smilax	Composés polyphénoliques	[Bmim][Br]	MAE
Feuille de lotus	N-nornuciferine, O-nornuciferine, nuciferine	[Hmim][Br]	MAE
Poivre blanc	La pipérine	[Bmim][BF_4]	UAE
Tocophérol mélangé	Homologues de tocophérol	[Bmim][Cl]	LLE
Réglisse radiata	Réglisse, lycoramine, galanthamine	[Bmim][Cl]	MMAE
Plants de pois	Acide 3-indole butyrique	[Bmim][PF_6]	LLE
Échantillons de raisin de table et de prune	Théophanate-méthyle, carbofuran, carbaryl, iprodione, hexythiazox, fenazaquin	[Hmim][PF_6]	DLLME
Poudre de chili, huile de chili et additifs alimentaires	Colorants para rouges et soudanais	[Omim][PF_6]	LE

II.11. Conclusion

Dans cette première partie, il a été montré que les LIs sont des solvants denses, relativement visqueux et de bons conducteurs. Il ressort également de l'étude des propriétés physico-chimiques des LIs que :

- la stabilité thermique et chimique des LIs permet une grande souplesse dans le choix des conditions réactionnelles
- les LI sont des solvants polaires, leur pouvoir coordonnant est modulable et ils sont peu dissociant ce qui aura des conséquences importantes sur la solvatation et la stabilité des systèmes catalytiques dans les LIs.
- la solubilité des différents substrats peut certes être modulée mais elle est régie soit par les forces électrostatiques (CO_2) soit par la présence de liaisons hydrogène fortes (eau) ou de liaisons π-π ou n-π (substrats aromatiques).

La compréhension des phénomènes de solvatation dans les LIs est donc complexe et nécessite de prendre en compte l'ensemble de ces facteurs.

Les propriétés des LIs les rendent attractifs comme solvants ou comme électrolytes. Ces propriétés sont également modulables suivant la nature du cation et de l'anion et peuvent être fortement affectées par la présence d'eau. Dans les procédés de séparation, la sélectivité et la capacité des LIs comme solvants sont des critères d'acceptation primordiaux pour leurs utilisations potentielles et nécessitent que des études fondamentales soient entreprises.

Vue la diversité des liquides ioniques et leur très grand nombre, une caractérisation expérimentale de tous ces composés est pratiquement impossible, d'où alors une modélisation préférablement computationnelle basée sur des algorithmes d'apprentissage de la machine semble capable d'accomplir la tâche.

Références bibliographiques

Abbott, A. P., Capper, G., Davies, D. L., Munro, H. L., Rasheed, R. K., & Tambyrajah, V. (2001). Preparation of novel, moisture-stable, Lewis-acidic ionic liquids containing quaternary ammonium salts with functional side chainsElectronic supplementary information (ESI) available: plot of conductivity vs. temperature for the ionic liquid formed from zinc chloride and choline chloride. See http://www. rsc. org/suppdata/cc/b1/b106357j. *Chemical Communications*, (19), 2010–2011.

Abdul Sada, A. K., Greenway, A. M., Seddon, K. R., & Welton, T. (1993). A fast atom bombardment mass spectrometric study of room-temperature 1-ethyl-3-methylimidazolium chloroaluminate (III) ionic liquids. Evidence for the existence of the decachlorotrialuminate (III) anion. *Organic Mass Spectrometry*, *28*(7), 759–765.

Aiken III, J. D., & Finke, R. G. (1999). A review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization, and applications in catalysis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, *145*(1–2), 1–44.

Alfassi, Z. B., Huie, R. E., Milman, B. L., & Neta, P. (2003). Electrospray ionization mass spectrometry of ionic liquids and determination of their solubility in water. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, *377*(1), 159–164.

Ali, Z., & Poole, C. F. (2004). Insights into the retention mechanism of neutral organic compounds on polar chemically bonded stationary phases in reversed-phase liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, *1052*(1–2), 199–204.

AlNashef, I. M., Leonard, M. L., Kittle, M. C., Matthews, M. A., & Weidner, J. W. (2001). Electrochemical generation of superoxide in room-temperature ionic liquids. *Electrochemical and Solid-State Letters*, *4*(11), D16–D18.

Amyes, T. L., Diver, S. T., Richard, J. P., Rivas, F. M., & Tóth, K. (2004). JAm Chem Soc 126: 4366-4374 Chu Y. *Deng H, Cheng JP (2007) J Org Chem*, *72*, 7790–7793.

Anderson, C. J., Deakin, M. R., Choppin, G. R., D'Olieslager, W., Heerman, L., & Pruett, D. J. (1991). Spectroscopy and electrochemistry of uranium (IV)/uranium (III) in basic aluminum chloride-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride. *Inorganic Chemistry*, *30*(21), 4013–4016.

Andres, R., de Jesus, E., & Flores, J. C. (2007). Catalysts based on palladium dendrimers. *New Journal of Chemistry*, *31*(7), 1161–1191.

Angell, C. A. (1965). Diffusion—Conductance Relations and Free Volume in Molten Salts. *The Journal of Physical Chemistry*, *69*(2), 399–403.

Angell, C. A., Byrne, N., & Belieres, J.-P. (2007). Parallel developments in aprotic and protic ionic liquids: Physical chemistry and applications. *Accounts of Chemical Research*, *40*(11), 1228–1236.

Anthony, J. L., Anderson, J. L., Maginn, E. J., & Brennecke, J. F. (2005). Ionic Liquids for CO2 Capture and Emission Reduction. *J. Phys. Chem. B*, *109*, 6366–6374.

Anthony, J. L., Maginn, E. J., & Brennecke, J. F. (2002). Solubilities and thermodynamic properties of gases in the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. *The Journal of Physical Chemistry B*, *106*(29), 7315–7320.

Arduengo, A. J. (1999). Looking for stable carbenes: the difficulty in starting anew. *Accounts of Chemical Research*, *32*(11), 913–921.

Astruc, D., Lu, F., & Aranzaes, J. R. (2005). Nanoparticles as recyclable catalysts: the frontier between homogeneous and heterogeneous catalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, *44*(48), 7852–7872.

Baker, S. N., Baker, G. A., & Bright, F. V. (2002). Temperature-dependent microscopic solvent properties of 'dry'and 'wet'1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate: correlation with ET (30) and Kamlet–Taft polarity scales. *Green Chemistry*, *4*(2), 165–169.

Baker, S. N., Baker, G. A., Kane, M. A., & Bright, F. V. (2001). The cybotactic region surrounding fluorescent probes dissolved in 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate: effects of temperature and added carbon dioxide. *The Journal of Physical Chemistry B*, *105*(39), 9663–9668.

Baker, S. N., Baker, G. A., Munson, C. A., Chen, F., Bukowski, E. J., Cartwright, A. N., & Bright, F. V. (2003). Effects of solubilized water on the relaxation dynamics surrounding 6-propionyl-2-(N, N-dimethylamino) naphthalene dissolved in 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate at 298 K. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *42*(25), 6457–6463.

Baltus, R. E., Counce, R. M., Culbertson, B. H., Luo, H., DePaoli, D. W., Dai, S., & Duckworth, D. C. (2005). Examination of the potential of ionic liquids for gas separations. *Separation Science and Technology*, *40*(1–3),

525–541.
Baranyai, K. J., Deacon, G. B., MacFarlane, D. R., Pringle, J. M., & Scott, J. L. (2004). Thermal degradation of ionic liquids at elevated temperatures. *Australian Journal of Chemistry*, *57*(2), 145–147.
Belieres, J.-P., & Angell, C. A. (2007). Protic ionic liquids: preparation, characterization, and proton free energy level representation. *The Journal of Physical Chemistry B*, *111*(18), 4926–4937.
Belieres, J.-P., Gervasio, D., & Angell, C. A. (2006). Binary inorganic salt mixtures as high conductivity liquid electrolytes for> 100 C fuel cells. *Chemical Communications*, (46), 4799–4801.
Bernal, J. D., & Fowler, R. H. (1933). A theory of water and ionic solution, with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions. *The Journal of Chemical Physics*, *1*(8), 515–548.
Blanchard, L. A., Hancu, D., Beckman, E. J., & Brennecke, J. F. (1999). Green processing using ionic liquids and CO 2. *Nature*, *399*(6731), 28.
Bondi, A. (1968). Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids, and Glasses. John Willey & Sons. *Inc. New York–London, Sindney, Tables*, 11–14.
Bonhote, P., Dias, A.-P., Papageorgiou, N., Kalyanasundaram, K., & Grätzel, M. (1996). Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts. *Inorganic Chemistry*, *35*(5), 1168–1178.
Bönnemann, H., & Nagabhushana, K. S. (2006). Colloidal nanoparticles in catalysis. In *Surface and Nanomolecular Catalysis* (pp. 77–108). CRC Press.
Branco, L. C., Crespo, J. G., & Afonso, C. A. M. (2002). Highly selective transport of organic compounds by using supported liquid membranes based on ionic liquids. *Angewandte Chemie International Edition*, *41*(15), 2771–2773.
Branco, L. C., Rosa, J. N., Moura Ramos, J. J., & Afonso, C. A. M. (2002). Preparation and characterization of new room temperature ionic liquids. *Chemistry–A European Journal*, *8*(16), 3671–3677.
Cammarata, L., Kazarian, S. G., Salter, P. A., & Welton, T. (2001). Molecular states of water in room temperature ionic liquidsElectronic Supplementary Information available. See http://www.rsc.org/suppdata/cp/b1/b106900d/. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *3*(23), 5192–5200. https://doi.org/10.1039/b106900d
Canongia Lopes, J. N. A., & Pádua, A. A. H. (2006). Nanostructural organization in ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, *110*(7), 3330–3335.
Canongia Lopes, J. N., Costa Gomes, M. F., & Pádua, A. A. H. (2006). Nonpolar, polar, and associating solutes in ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, *110*(34), 16816–16818.
Cao, X., Ye, X., Lu, Y., Yu, Y., & Mo, W. (2009). Ionic liquid-based ultrasonic-assisted extraction of piperine from white pepper. *Analytica Chimica Acta*, *640*(1–2), 47–51.
Carda–Broch, S., Berthod, A., & Armstrong, D. W. (2003). Solvent properties of the 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquid. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, *375*(2), 191–199.
Carlin, R. T., Hugh, C., Fuller, J., & Trulove, P. C. (1994). Dual intercalating molten electrolyte batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, *141*(7), L73–L76.
Chaudret, B. (2005). Synthesis and surface reactivity of organometallic nanoparticles. In *Surface and Interfacial Organometallic Chemistry and Catalysis* (pp. 233–259). Springer.
Chauvin, Y., Mussmann, L., & Olivier, H. (1996). A novel class of versatile solvents for two-phase catalysis: hydrogenation, isomerization, and hydroformylation of alkenes catalyzed by rhodium complexes in liquid 1, 3-dialkylimidazolium salts. *Angewandte Chemie International Edition in English*, *34*(23-24), 2698–2700.
Chen, H., Justes, D. R., & Cooks, R. G. (2005). Proton affinities of N-heterocyclic carbene super bases. *Organic Letters*, *7*(18), 3949–3952.
Chiappe, C., & Pieraccini, D. (2005). Ionic liquids: solvent properties and organic reactivity. *Journal of Physical Organic Chemistry*, *18*(4), 275–297.
Chinn, D., Vu, D. Q., Driver, M. S., & Boudreau, L. C. (2009, May 5). *CO2 removal from gas using ionic liquid absorbents*. Google Patents.
Chum, H. L., Koch, V. R., Miller, L. L., & Osteryoung, R. A. (1975). Electrochemical scrutiny of organometallic iron complexes and hexamethylbenzene in a room temperature molten salt. *Journal of the American Chemical Society*, *97*(11), 3264–3265.
Chung, Y.-M., & Rhee, H.-K. (2003). Partial hydrogenation of 1, 3-cyclooctadiene using dendrimer-encapsulated Pd–Rh bimetallic nanoparticles. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, *206*(1–2), 291–298.
Cornils, B., Herrmann, W. A., Horváth, I. T., Leitner, W., Mecking, S., Olivier-Bourbigou, H., & Vogt, D. (2008). *Multiphase homogeneous catalysis*. John Wiley and Sons.
Daguenet, C., & Dyson, P. J. (2004). Inhibition of catalytic activity in ionic liquids: implications for catalyst design and the effect of cosolvents. *Organometallics*, *23*(26), 6080–6083.
Domańska, U., & Marciniak, A. (2003). Solubility of 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate in hydrocarbons. *Journal of Chemical & Engineering Data*, *48*(3), 451–456.
Du, F.-Y., Xiao, X.-H., Luo, X.-J., & Li, G.-K. (2009). Application of ionic liquids in the microwave-assisted extraction of polyphenolic compounds from medicinal plants. *Talanta*, *78*(3), 1177–1184.
Dullius, J. E. L., Suarez, P. A. Z., Einloft, S., de Souza, R. F., Dupont, J., Fischer, J., & De Cian, A. (1998). Selective catalytic hydrodimerization of 1, 3-butadiene by palladium compounds dissolved in ionic liquids. *Organometallics*, *17*(5), 815–819.

Dupont, J. (2004). On the solid, liquid and solution structural organization of imidazolium ionic liquids. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, *15*(3), 341–350.

Dupont, J., de Souza, R. F., & Suarez, P. A. Z. (2002). Ionic liquid (molten salt) phase organometallic catalysis. *Chemical Reviews*, *102*(10), 3667–3692.

Duteil, A., Queau, R., Chaudret, B., Mazel, R., Roucau, C., & Bradley, J. S. (1993). Preparation of organic solutions or solid films of small particles of ruthenium, palladium, and platinum from organometallic precursors in the presence of cellulose derivatives. *Chemistry of Materials*, *5*(3), 341–347.

Dyson, P. J. (2002). Transition metal chemistry in ionic liquids. *Transition Metal Chemistry*, *27*(4), 353–358.

Dzyuba, S. V, & Bartsch, R. A. (2002). Influence of structural variations in 1-alkyl (aralkyl)-3-methylimidazolium hexafluorophosphates and bis (trifluoromethylsulfonyl) imides on physical properties of the ionic liquids. *ChemPhysChem*, *3*(2), 161–166.

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

Earle, M. J., & Seddon, K. R. (2000). Ionic liquids. Green solvents for the future. *Pure and Applied Chemistry*, *72*(7), 1391–1398.

Endres, F., & El Abedin, S. Z. (2006). Air and water stable ionic liquids in physical chemistry. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *8*(18), 2101–2116.

Fernicola, A., Panero, S., Scrosati, B., Tamada, M., & Ohno, H. (2007). New Types of Brönsted Acid–Base Ionic Liquids-Based Membranes for Applications in PEMFCs. *ChemPhysChem*, *8*(7), 1103–1107.

Fonseca, G S;Umpierre fichtner, PFP;Teixeira, SR; Dupont, J. (2003). The use of imidazolium ionic liquids for the formation and stabilization of Ir-0 and Rh-0 nanoparticles: efficient catalysts for the hydrogenation of arenes. *Chem. Eur. J*, *9*, 3263–3269.

Fonseca, G. S., Domingos, J. B., Nome, F., & Dupont, J. (2006). On the kinetics of iridium nanoparticles formation in ionic liquids and olefin hydrogenation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, *248*(1–2), 10–16.

Fonseca, G. S., Machado, G., Teixeira, S. R., Fecher, G. H., Morais, J., Alves, M. C. M., & Dupont, J. (2006). Synthesis and characterization of catalytic iridium nanoparticles in imidazolium ionic liquids. *Journal of Colloid and Interface Science*, *301*(1), 193–204.

Fonseca, G. S., Scholten, J. D., & Dupont, J. (2004). Iridium nanoparticles prepared in ionic liquids: An efficient catalytic system for the hydrogenation of ketones. *Synlett*, *2004*(09), 1525–1528.

Fonseca, G. S., Silveira, E. T., Gelesky, M. A., & Dupont, J. (2005). Competitive Hydrogenation of Alkyl-Substituted Arenes by Transition-Metal Nanoparticles: Correlation with the Alkyl-Steric Effect. *Advanced Synthesis & Catalysis*, *347*(6), 847–853.

Fu, X., & Wayland, B. B. (2005). Thermodynamics of rhodium hydride reactions with CO, aldehydes, and olefins in water: Organo-rhodium porphyrin bond dissociation free energies. *Journal of the American Chemical Society*, *127*(47), 16460–16467.

Fuller, J., Carlin, R. T., Delong, H. C., & Haworth, D. (1994). The properties of ionic liquids. *Chem. Commun*, 299–300.

Gan, Q., Rooney, D., & Zou, Y. (2006). Supported ionic liquid membranes in nanopore structure for gas separation and transport studies. *Desalination*, *199*(1–3), 535–537.

Gutel, T. (2007). *Les liquides ioniques, leur utilisation et leur role comme solvants de réaction catalytique*. Université Claude Bernard-Lyon I.

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

Han, D., & Row, K. H. (2010). Recent applications of ionic liquids in separation technology. *Molecules*, *15*(4), 2405–2426.

Hayashi, A., Yoshizawa, M., Angell, C. A., Mizuno, F., Minami, T., & Tatsumisago, M. (2003). High conductivity of superionic-glass-in-ionic-liquid solutions. *Electrochemical and Solid-State Letters*, *6*(8), E19–E22.

He, L., Zhang, W., Zhao, L., Liu, X., & Jiang, S. (2003). Effect of 1-alkyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids as the eluent on the separation of ephedrines by liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, *1007*(1–2), 39–45.

Holbrey, J. D., Reichert, W. M., Nieuwenhuyzen, M., Sheppard, O., Hardacre, C., & Rogers, R. D. (2003). Liquid clathrate formation in ionic liquid–aromatic mixtures. *Chemical Communications*, (4), 476–477.

Holbrey, J. D., & Seddon, K. R. (1999). Ionic liquids. *Clean Products and Processes*, *1*(4), 223–236.

Holbrey, J. D., & Seddon, K. R. (1999). The phase behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates; ionic liquids and ionic liquid crystals. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (13), 2133–2140.

Huang, J., Jiang, T., Gao, H., Han, B., Liu, Z., Wu, W., … Zhao, G. (2004). Pd nanoparticles immobilized on molecular sieves by ionic liquids: heterogeneous catalysts for solvent-free hydrogenation. *Angewandte Chemie International Edition*, *43*(11), 1397–1399.

Huang, J., Jiang, T., Han, B., Wu, W., Liu, Z., Xie, Z., & Zhang, J. (2005). A novel method to immobilize Ru nanoparticles on SBA-15 firmly by ionic liquid and hydrogenation of arene. *Catalysis Letters*, *103*(1–2), 59–62.

Huddleston, J. G., Visser, A. E., Reichert, W. M., Willauer, H. D., Broker, G. A., & Rogers, R. D. (2001). Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids

incorporating the imidazolium cation. *Green Chemistry*, *3*(4), 156–164.
Huddleston, J. G., Willauer, H. D., Swatloski, R. P., Visser, A. E., & Rogers, R. D. (1998). Room temperature ionic liquids as novel media for 'clean'liquid–liquid extraction. *Chemical Communications*, (16), 1765–1766.
Hulea, V., Brunel, D., Galarneau, A., Philippot, K., Chaudret, B., Kooyman, P. J., & Fajula, F. (2005). Synthesis of well-dispersed ruthenium nanoparticles inside mesostructured porous silica under mild conditions. *Microporous and Mesoporous Materials*, *79*(1–3), 185–194.
Hunt, P. A. (2007). Why does a reduction in hydrogen bonding lead to an increase in viscosity for the 1-butyl-2, 3-dimethyl-imidazolium-based ionic liquids? *The Journal of Physical Chemistry B*, *111*(18), 4844–4853.
Hyun, B.-R., Dzyuba, S. V, Bartsch, R. A., & Quitevis, E. L. (2002). Intermolecular dynamics of room-temperature ionic liquids: Femtosecond optical Kerr effect measurements on 1-alkyl-3-methylimidazolium bis ((trifluoromethyl) sulfonyl) imides. *The Journal of Physical Chemistry A*, *106*(33), 7579–7585.
Ingram, J. A., Moog, R. S., Ito, N., Biswas, R., & Maroncelli, M. (2003). Solute rotation and solvation dynamics in a room-temperature ionic liquid. *The Journal of Physical Chemistry B*, *107*(24), 5926–5932.
Iojoiu, C., Chabert, F., Maréchal, M., Kissi, N. El, Guindet, J., & Sanchez, J.-Y. (2006). From polymer chemistry to membrane elaboration: A global approach of fuel cell polymeric electrolytes. *Journal of Power Sources*, *153*(2), 198–209.
Jiang, Y.-Y., Zhou, Z., Jiao, Z., Li, L., Wu, Y.-T., & Zhang, Z.-B. (2007). SO2 gas separation using supported ionic liquid membranes. *The Journal of Physical Chemistry B*, *111*(19), 5058–5061.
Karmakar, R., & Samanta, A. (2002a). Solvation dynamics of coumarin-153 in a room-temperature ionic liquid. *The Journal of Physical Chemistry A*, *106*(18), 4447–4452.
Karmakar, R., & Samanta, A. (2002b). Steady-state and time-resolved fluorescence behavior of C153 and PRODAN in room-temperature ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry A*, *106*(28), 6670–6675.
Kitajima, N., Kōno, A., Ueda, W., Moro-oka, Y., & Ikawa, T. (1986). Preparation of a highly dispersed ruthenium catalyst using a ruthenium (0) organometallic complex. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (9), 674–675.
Koch, V. R., Nanjundiah, C., Appetecchi, G. B., & Scrosati, B. (1995). The interfacial stability of Li with two new solvent-free ionic liquids: 1, 2-dimethyl-3-propylimidazolium imide and methide. *Journal of The Electrochemical Society*, *142*(7), L116–L118.
Koch, V. R., Nanjundiah, C., & Carlin, R. T. (1998, October 27). *Hydrophobic ionic liquids*. Google Patents.
Kormann, H., Schmid, G., Pelzer, K., Philippot, K., & Chaudret, B. (2004). Gas phase catalysis by metal nanoparticles in nanoporous alumina membranes. *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*, *630*(12), 1913–1918.
Larsen, A. S., Holbrey, J. D., Tham, F. S., & Reed, C. A. (2000). Designing ionic liquids: Imidazolium melts with inert carborane anions. *Journal of the American Chemical Society*, *122*(30), 7264–7272.
Lu, W., Fadeev, A. G., Qi, B., & Mattes, B. R. (2004). Fabricating conducting polymer electrochromic devices using ionic liquids. *Journal of The Electrochemical Society*, *151*(2), H33–H39.
Lu, W., Fadeev, A. G., Qi, B., Smela, E., Mattes, B. R., Ding, J., … Wallace, G. G. (2002). Use of ionic liquids for π-conjugated polymer electrochemical devices. *Science*, *297*(5583), 983–987.
MacFarlane, D. R., Forsyth, M., Howlett, P. C., Pringle, J. M., Sun, J., Annat, G., … Izgorodina, E. I. (2007). Ionic liquids in electrochemical devices and processes: managing interfacial electrochemistry. *Accounts of Chemical Research*, *40*(11), 1165–1173.
MacFarlane, D. R., Golding, J., Forsyth, S., Forsyth, M., & Deacon, G. B. (2001). Low viscosity ionic liquids based on organic salts of the dicyanamide anion. *Chemical Communications*, (16), 1430–1431.
Macfarlane, D. R., Meakin, P., Sun, J., Amini, N., & Forsyth, M. (1999). Pyrrolidinium imides: a new family of molten salts and conductive plastic crystal phases. *The Journal of Physical Chemistry B*, *103*(20), 4164–4170.
Magna, L., Chauvin, Y., Niccolai, G. P., & Basset, J.-M. (2003). The importance of imidazolium substituents in the use of imidazolium-based room-temperature ionic liquids as solvents for palladium-catalyzed telomerization of butadiene with methanol. *Organometallics*, *22*(22), 4418–4425.
Marconi, G., Pertici, P., Evangelisti, C., Caporusso, A. M., Vitulli, G., Capannelli, G., … Turney, T. W. (2004). Nanostructured ruthenium on γ-Al2O3 catalysts for the efficient hydrogenation of aromatic compounds. *Journal of Organometallic Chemistry*, *689*(3), 639–646.
Marszałł, M. P., Bączek, T., & Kaliszan, R. (2005). Reduction of silanophilic interactions in liquid chromatography with the use of ionic liquids. *Analytica Chimica Acta*, *547*(2), 172–178.
Matsumoto, H., Kageyama, H., & Miyazaki, Y. (2002). Room temperature ionic liquids based on small aliphatic ammonium cations and asymmetric amide anions. *Chemical Communications*, (16), 1726–1727.
Matsuoka, H., Nakamoto, H., Susan, M. A. B. H., & Watanabe, M. (2005). Brønsted acid–base and–polybase complexes as electrolytes for fuel cells under non-humidifying conditions. *Electrochimica Acta*, *50*(19), 4015–4021.
McEwen, A. B., Ngo, H. L., LeCompte, K., & Goldman, J. L. (1999). Electrochemical properties of imidazolium salt electrolytes for electrochemical capacitor applications. *Journal of the Electrochemical Society*, *146*(5), 1687–1695.
Miao, S., Liu, Z., Han, B., Huang, J., Sun, Z., Zhang, J., & Jiang, T. (2006). Ru nanoparticles immobilized on montmorillonite by ionic liquids: a highly efficient heterogeneous catalyst for the hydrogenation of benzene.

Angewandte Chemie International Edition, *45*(2), 266–269.
Migowski, P., & Dupont, J. (2007). Catalytic applications of metal nanoparticles in imidazolium ionic liquids. *Chemistry–A European Journal*, *13*(1), 32–39.
Migowski, P., Teixeira, S. R., Machado, G., Alves, M. do C. M., Geshev, J., & Dupont, J. (2007). Structural and magnetic characterization of Ni nanoparticles synthesized in ionic liquids. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, *156*, 195–199.
Muldoon, M. J., Gordon, C. M., & Dunkin, I. R. (2001). Investigations of solvent–solute interactions in room temperature ionic liquids using solvatochromic dyes. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, (4), 433–435.
Nakamoto, H., Noda, A., Hayamizu, K., Hayashi, S., Hamaguchi, H., & Watanabe, M. (2007). Proton-Conducting Properties of a Brønsted Acid− Base Ionic Liquid and Ionic Melts Consisting of Bis (trifluoromethanesulfonyl) imide and Benzimidazole for Fuel Cell Electrolytes. *The Journal of Physical Chemistry C*, *111*(3), 1541–1548.
Ngo, H. L., LeCompte, K., Hargens, L., & McEwen, A. B. (2000). Thermal properties of imidazolium ionic liquids. *Thermochimica Acta*, *357*, 97–102.
Noda, A., Susan, M. A. B. H., Kudo, K., Mitsushima, S., Hayamizu, K., & Watanabe, M. (2003). Brønsted acid− base ionic liquids as proton-conducting nonaqueous electrolytes. *The Journal of Physical Chemistry B*, *107*(17), 4024–4033.
Ogihara, W., Yoshizawa, M., & Ohno, H. (2002). Novel alkali metal ionic liquids: N-ethylimidazolium alkali metal sulfates. *Chemistry Letters*, *31*(9), 880–881.
Ohno, H. (2008). Physical properties of ionic liquids for electrochemical applications. *Ionic Liquids in Synthesis*.
Olivier-Bourbigou, H., & Magna, L. (2002). Ionic liquids: perspectives for organic and catalytic reactions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, *182*, 419–437.
Olivier-Bourbigou, H., & Vallée, C. (2005). State-of-the-Art. *Multiphase Homogeneous Catalysis*, 413–546.
Ott, L. S., & Finke, R. G. (2006). Nanocluster Formation and Stabilization Fundamental Studies: Investigating "Solvent-Only" Stabilization En Route to Discovering Stabilization by the Traditionally Weakly Coordinating Anion BF4-Plus High Dielectric Constant Solvents. *Inorganic Chemistry*, *45*(20), 8382–8393.
Ott, L. S., & Finke, R. G. (2007). Transition-metal nanocluster stabilization for catalysis: a critical review of ranking methods and putative stabilizers. *Coordination Chemistry Reviews*, *251*(9–10), 1075–1100.
Oxley, J. D., Prozorov, T., & Suslick, K. S. (2003). Sonochemistry and sonoluminescence of room-temperature ionic liquids. *Journal of the American Chemical Society*, *125*(37), 11138–11139.
Pârvulescu, V. I., & Hardacre, C. (2007). Catalysis in ionic liquids. *Chemical Reviews*, *107*(6), 2615–2665.
Pelzer, K., Philippot, K., Chaudret, B., Meyer-Zaika, W., & Schmid, G. (2003). Ruthenium nanoparticles in nanoporous alumina membranes: preparation, characterization and catalytic properties. *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*, *629*(7-8), 1217–1222.
Pertici, P., Simonelli, G., Vitulli, G., Deganello, G., Sandrini, P., & Mantovani, A. (1977). (η 4-Cyclo-octa-1, 4-diene)(η 6-cyclo-octa-1, 3, 5-triene) ruthenium (0) chemistry: the role of molecular hydrogen in a new synthetic route to cyclo-olefin ruthenium complexes. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (4), 132–133.
Pertici, P., Vitulli, G., Paci, M., & Porri, L. (1980). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*
Philippot, K., & Chaudret, B. (2003). Organometallic approach to the synthesis and surface reactivity of noble metal nanoparticles. *Comptes Rendus Chimie*, *6*(8–10), 1019–1034.
Plechkova, N. V, & Seddon, K. R. (2008). Applications of ionic liquids in the chemical industry. *Chemical Society Reviews*, *37*(1), 123–150.
Poole, C. F. (2004). Chromatographic and spectroscopic methods for the determination of solvent properties of room temperature ionic liquids. *Journal of Chromatography A*, *1037*(1–2), 49–82.
Poole, C. F., Kersten, B. R., Ho, S. S. J., Coddens, M. E., & Furton, K. G. (1986). Organic salts, liquid at room temperature, as mobile phases in liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, *352*, 407–425.
Pringle, J. M., Golding, J., Baranyai, K., Forsyth, C. M., Deacon, G. B., Scott, J. L., & MacFarlane, D. R. (2003). The effect of anion fluorination in ionic liquids—physical properties of a range of bis (methanesulfonyl) amide salts. *New Journal of Chemistry*, *27*(10), 1504–1510.
Ramírez, R. E., Torres-González, L. C., & Sánchez, E. M. (2007). Electrochemical aspects of asymmetric phosphonium ionic liquids. *Journal of the Electrochemical Society*, *154*(2), B229–B233.
Rogers, R. D. (2002). Ionic liquids: industrial applications to green chemistry. *ACS Symposium Series*. American Chemical Society.
Rossi, L. M., Machado, G., Fichtner, P. F. P., Teixeira, S. R., & Dupont, J. (2004). On the use of ruthenium dioxide in 1-n-butyl-3-methylimidazolium ionic liquids as catalyst precursor for hydrogenation reactions. *Catalysis Letters*, *92*(3–4), 149–155.
Scheeren, C. W., Machado, G., Teixeira, S. R., Morais, J., Domingos, J. B., & Dupont, J. (2006). Synthesis and characterization of Pt (0) nanoparticles in imidazolium ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, *110*(26), 13011–13020.
Schmid, G. (n.d.). *Nanoparticles: from theory to application. 2004*. Wiley-VCH, Weinheim.
Schrock, R. R., & Osborn, J. A. (1976). Catalytic hydrogenation using cationic rhodium complexes. 3. The selective

hydrogenation of dienes to monoenes. *Journal of the American Chemical Society*, *98*(15), 4450–4455.
Schröder, U., Wadhawan, J. D., Compton, R. G., Marken, F., Suarez, P. A. Z., Consorti, C. S., … Dupont, J. (2000). Water-induced accelerated ion diffusion: voltammetric studies in 1-methyl-3-[2, 6-(S)-dimethylocten-2-yl] imidazolium tetrafluoroborate, 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and hexafluorophosphate ionic liquids. *New Journal of Chemistry*, *24*(12), 1009–1015.
Scurto, A. M., Aki, S. N. V. K., & Brennecke, J. F. (2002). CO2 as a separation switch for ionic liquid/organic mixtures. *Journal of the American Chemical Society*, *124*(35), 10276–10277.
Seddon, K. R. (1997). Ionic liquids for clean technology. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental AND Clean Technology*, *68*(4), 351–356.
Selvan, M. S., McKinley, M. D., Dubois, R. H., & Atwood, J. L. (2000). Liquid− liquid equilibria for toluene+ heptane+ 1-ethyl-3-methylimidazolium triiodide and toluene+ heptane+ 1-butyl-3-methylimidazolium triiodide. *Journal of Chemical & Engineering Data*, *45*(5), 841–845.
Sheldon, R. (2001). Catalytic reactions in ionic liquids. *Chemical Communications*, (23), 2399–2407.
Shetty, P. H., Youngberg, P. J., Kersten, B. R., & Poole, C. F. (1987). Solvent properties of liquid organic salts used as mobile phases in microcolumn reversed-phase liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, *411*, 61–79.
Shvedene, N. V, Borovskaya, S. V, Sviridov, V. V, Ismailova, E. R., & Pletnev, I. V. (2005). Measuring the solubilities of ionic liquids in water using ion-selective electrodes. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, *381*(2), 427–430.
Silveira, E. T., Umpierre, A. P., Rossi, L. M., Machado, G., Morais, J., Soares, G. V, … Dupont, J. (2004). The partial hydrogenation of benzene to cyclohexene by nanoscale ruthenium catalysts in imidazolium ionic liquids. *Chemistry–A European Journal*, *10*(15), 3734–3740.
Smith, G., Cole-Hamilton, D. J., Gregory, A. C., & Gooden, N. G. (1982). Reactions of dichlorobis (ditertiaryphosphine)-ruthenium (II) with carbon monoxide: Preparation of dicarbonylbis (ditertiaryphosphine) ruthenium (II) cations. *Polyhedron*, *1*(1), 97–103.
Smith, G. P., Dworkin, A. S., Pagni, R. M., & Zingg, S. P. (1989). Broensted superacidity of hydrochloric acid in a liquid chloroaluminate. Aluminum chloride-1-ethyl-3-methyl-1H-imidazolium chloride (55. O m/o AlCl3). *Journal of the American Chemical Society*, *111*(2), 525–530.
Smith, G. P., Dworkin, A. S., Zingg, S. P., & Pagni, R. M. (1989). Quantitative study of the acidity of HCl in a molten chloroaluminate system (AlCl sub 3/1-ethyl-3-methyl-1H-imidazolium chloride) as a function of HCl pressure and melt composition (51. 0-66. 4 mol% AlCl sub 3). *Journal of the American Chemical Society;(USA)*, *111*(14).
Solinas, M., Pfaltz, A., Cozzi, P. G., & Leitner, W. (2004). Enantioselective hydrogenation of imines in ionic liquid/carbon dioxide media. *Journal of the American Chemical Society*, *126*(49), 16142–16147.
Suarez, P. A. Z., Einloft, S., Dullius, J. E. L., De Souza, R. F., & Dupont, J. (1998). Synthesis and physical-chemical properties of ionic liquids based on 1-n-butyl-3-methylimidazolium cation. *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, *95*(7), 1626–1639.
Sun, J., Forsyth, M., & Macfarlane, D. R. (1998). Room-temperature molten salts based on the quaternary ammonium ion. *The Journal of Physical Chemistry B*, *102*(44), 8858–8864.
Sun, J., Macfarlane, D. R., & Forsyth, M. (1997). Synthesis and properties of ambient temperature molten salts based on the quaternary ammonium ion. *Ionics*, *3*(5–6), 356–362.
Susan, M. A. B. H., Noda, A., Mitsushima, S., & Watanabe, M. (2003). Brønsted acid–base ionic liquids and their use as new materials for anhydrous proton conductors. *Chemical Communications*, (8), 938–939.
Susan, M. A. B. H., Yoo, M., Nakamoto, H., & Watanabe, M. (2003). A novel Brønsted acid–base system as anhydrous proton conductors for fuel cell electrolytes. *Chemistry Letters*, *32*(9), 836–837.
Tempel, D. J., Henderson, P. B., Brzozowski, J. R., Pearlstein, R. M., & Garg, D. (2009, July 21). *Ionic liquid based mixtures for gas storage and delivery*. Google Patents.
Thomazeau, C., Olivier-Bourbigou, H., Magna, L., Luts, S., & Gilbert, B. (2003). Determination of an acidic scale in room temperature ionic liquids. *Journal of the American Chemical Society*, *125*(18), 5264–5265.
Tokuda, H., Hayamizu, K., Ishii, K., Susan, M. A. B. H., & Watanabe, M. (2005). Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids. 2. Variation of alkyl chain length in imidazolium cation. *The Journal of Physical Chemistry B*, *109*(13), 6103–6110.
Tokuda, H., Ishii, K., Susan, M. A. B. H., Tsuzuki, S., Hayamizu, K., & Watanabe, M. (2006). Physicochemical properties and structures of room-temperature ionic liquids. 3. Variation of cationic structures. *The Journal of Physical Chemistry B*, *110*(6), 2833–2839.
Toshima, N., Shiraishi, Y., Teranishi, T., Miyake, M., Tominaga, T., Watanabe, H., … Schmid, G. (2001). Various ligand-stabilized metal nanoclusters as homogeneous and heterogeneous catalysts in the liquid phase. *Applied Organometallic Chemistry*, *15*(3), 178–196.
Triolo, A., Russina, O., Bleif, H.-J., & Di Cola, E. (2007). Nanoscale segregation in room temperature ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, *111*(18), 4641–4644.
Umpierre, A. P., Machado, G., Fecher, G. H., Morais, J., & Dupont, J. (2005). Selective Hydrogenation of 1, 3-Butadiene to 1-Butene by Pd (0) Nanoparticles Embedded in Imidazolium Ionic Liquids. *Advanced Synthesis & Catalysis*, *347*(10), 1404–1412.

Vila, J., Varela, L. M., & Cabeza, O. (2007). Cation and anion sizes influence in the temperature dependence of the electrical conductivity in nine imidazolium based ionic liquids. *Electrochimica Acta*, *52*(26), 7413–7417.

Visser, A. E., Swatloski, R. P., Reichert, W. M., Griffin, S. T., & Rogers, R. D. (2000). Traditional extractants in nontraditional solvents: Groups 1 and 2 extraction by crown ethers in room-temperature ionic liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *39*(10), 3596–3604.

Walden, P. (1914). *Bull. Acad. Imper. Sci.(St. Petersburg)*.

Washiro, S., Yoshizawa, M., Nakajima, H., & Ohno, H. (2004). Highly ion conductive flexible films composed of network polymers based on polymerizable ionic liquids. *Polymer*, *45*(5), 1577–1582.

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

Wasserscheid, P., Sesing, M., & Korth, W. (2002). Hydrogensulfate and tetrakis (hydrogensulfato) borate ionic liquids: Synthesis and catalytic application in highly Brønsted-acidic systems for Friedel–Crafts alkylation. *Green Chemistry*, *4*(2), 134–138.

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

Web of Science (WOS). *https://clarivate.libguides.com/woscc/citedreference*. Visité Avril 2019.

Webb, P. B., Sellin, M. F., Kunene, T. E., Williamson, S., Slawin, A. M. Z., & Cole-Hamilton, D. J. (2003). Continuous flow hydroformylation of alkenes in supercritical fluid− ionic liquid biphasic systems. *Journal of the American Chemical Society*, *125*(50), 15577–15588.

Welton, T. (1999). Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis. *Chemical Reviews*, *99*(8), 2071–2084.

Welton, T. (2004). Ionic liquids in catalysis. *Coordination Chemistry Reviews*, *248*(21–24), 2459–2477.

Wilkes, J. S. (2004). Properties of ionic liquid solvents for catalysis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, *214*(1), 11–17.

Wilkes, J. S., Levisky, J. A., Wilson, R. A., & Hussey, C. L. (1982). Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis. *Inorganic Chemistry*, *21*(3), 1263–1264.

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

Xu, W., & Angell, C. A. (2001). Weakly coordinating anions, and the exceptional conductivity of their nonaqueous solutions. *Electrochemical and Solid-State Letters*, *4*(1), E1–E4.

Xu, W., & Angell, C. A. (2003). Solvent-free electrolytes with aqueous solution-like conductivities. *Science*, *302*(5644), 422–425.

Xu, W., Cooper, E. I., & Angell, C. A. (2003). Ionic liquids: ion mobilities, glass temperatures, and fragilities. *The Journal of Physical Chemistry B*, *107*(25), 6170–6178.

Xu, W., Wang, L.-M., Nieman, R. A., & Angell, C. A. (2003). Ionic liquids of chelated orthoborates as model ionic glassformers. *The Journal of Physical Chemistry B*, *107*(42), 11749–11756.

Yoshio, M., Mukai, T., Kanie, K., Yoshizawa, M., Ohno, H., & Kato, T. (2002). Liquid-crystalline assemblies containing ionic liquids: an approach to anisotropic ionic materials. *Chemistry Letters*, *31*(3), 320–321.

Yoshizawa, M., Ogihara, W., & Ohno, H. (2001). Design of new ionic liquids by neutralization of imidazole derivatives with imide-type acids. *Electrochemical and Solid-State Letters*, *4*(6), E25–E27.

Yoshizawa, M., & Ohno, H. (2004). Anhydrous proton transport system based on zwitterionic liquid and HTFSI. *Chemical Communications*, (16), 1828–1829.

Yoshizawa, M., Xu, W., & Angell, C. A. (2003). Ionic liquids by proton transfer: Vapor pressure, conductivity, and the relevance of Δp K a from aqueous solutions. *Journal of the American Chemical Society*, *125*(50), 15411–15419.

Zhang, J., & Bond, A. M. (2005). Practical considerations associated with voltammetric studies in room temperature ionic liquids. *Analyst*, *130*(8), 1132–1147.

Zhang, L., Geng, Y., Duan, W., Wang, D., Fu, M., & Wang, X. (2009). Ionic liquid-based ultrasound-assisted extraction of fangchinoline and tetrandrine from Stephaniae tetrandrae. *Journal of Separation Science*, *32*(20), 3550–3554.

Zhao, D., Fei, Z., Geldbach, T. J., Scopelliti, R., & Dyson, P. J. (2004). Nitrile-functionalized pyridinium ionic liquids: synthesis, characterization, and their application in carbon− carbon coupling reactions. *Journal of the American Chemical Society*, *126*(48), 15876–15882.

Zhao, Y.-B., Yan, Z.-Y., & Liang, Y.-M. (2006). Efficient synthesis of 1, 4-disubstituted 1, 2, 3-triazoles in ionic liquid/water system. *Tetrahedron Letters*, *47*(10), 1545–1549.

CHAPITRE III

CONCEPT ET MÉTHODOLOGIE DE QUELQUES TECHNIQUES D'APPRENTISSAGE AUTOMATIQUE

III.1. Machines à vecteur support

III.1.1. Introduction

L'algorithme des machines à vecteurs de support a été développé dans les années 90 par Vapnik. Il a initialement été développé comme un algorithme de classification binaire supervisée. Il s'avère particulièrement efficace de par le fait qu'il peut traiter des problèmes mettant en jeu de grands nombres de descripteurs, qu'il assure une solution unique (pas de problèmes de minimum local comme les réseaux de neurones) et il a fourni de bons résultats sur des problèmes réels (Li, 2006).

L'algorithme sous sa forme initiale revient à chercher une frontière de décision linéaire entre deux classes, mais ce modèle peut considérablement être enrichi en se projetant dans un autre espace permettant d'augmenter la séparabilité des données. On peut alors appliquer le même algorithme dans ce nouvel espace, ce qui se traduit par une frontière de décision non linéaire dans l'espace initial. Nous reviendrons aux détails de cette méthode dans le chapitre 3 puisque cette approche fait précisément l'objet du sujet (Gherghout and Souici-Meslati, 2009; Mahé, 2003).

III.1.2. Apprentissage statistique

La théorie d'apprentissage statistique étudie les propriétés mathématiques des apprentissages de la machines (Vapnik and Vapnik, 1998). Ces propriétés représentent les propriétés de la classe de fonctions ou modèles que peut implémenter la machine. L'apprentissage statistique utilise un nombre limité d'entrées (appelées exemples) d'un système avec les valeurs de leurs sorties pour apprendre une fonction qui décrit la relation fonctionnelle existante, mais non connue, entre les entrées et les sorties du système.

On suppose premièrement que les exemples d'apprentissage, appelés aussi exemples d'entrainement, sont générés selon une certaine probabilité inconnue (mais fixe) c'est-à-dire indépendants et identiquement distribués (iid). C'est une supposition standard dans la théorie d'apprentissage. Les exemples sont de dimension m $\in \Re^m$) et dans le cas d'apprentissage supervisé, accompagnés d'étiquettes caractérisant leurs types ou classes d'appartenance. Si ces étiquettes sont dénombrables, on parle de classification sinon on parle de régression. Dans le cas d'une classification binaire cette étiquette est soit +1 ou -1. L'ensemble des exemples et leurs étiquettes correspondantes est appelés ensemble d'apprentissage.

Une machine d'apprentissage est dite efficace quand elle apprend de l'ensemble d'entrainement une fonction qui minimise les erreurs de classification sur l'ensemble lui-même. Soit D = {(x_1, y1) …. (x_n, y_n)} l'ensemble des exemples d'entrainement ; avec $x_i \in \Re^m$ et $y_i = \pm 1$, et soit *f(x)* la

fonction apprise par la machine d'apprentissage. On appelle risque empirique $R_{emp}[f]$ le taux d'erreurs effectuées par la fonction *f* sur l'ensemble d'entrainement D.

$$R_{emp} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} L(y_i, f(x_i)) \qquad (III.1)$$

$$L = \begin{cases} 1 \; siy = f(x_i) \\ 0 \; sinon \end{cases} \qquad (III.2)$$

Puisque l'ensemble D ne représente qu'une simple partie de tout l'espace d'exemples, la fonction apprise f, qui minimise le risque empirique, peut se comporter mal avec les nouveaux exemples non vus à l'entrainement. C'est un phénomène très connu en apprentissage automatique appelé le sur-apprentissage ou apprentissage par cœur. Pour garantir que *f*, prenne en charge même les exemples non jamais vus, il faut contrôler sa capacité de généralisation mesurée souvent sur un autre ensemble d'exemples appelé ensemble de test réservé uniquement pour tester la machine apprise. La fonction *f* recherchée doit donc minimiser les erreurs de classification sur les deux ensembles : d'entrainement et de test.

Trouver la fonction optimale *f* revient toujours à un problème d'optimisation, ce qui explique la forte relation entre l'apprentissage et l'optimisation. Avant de rechercher la fonction *f*, il faut définir son type puis rechercher ses paramètres.

Dans le cas des machines à vecteurs support, la fonction recherchée est de forme linéaire. Les SVMs sont, donc, des systèmes d'apprentissage qui utilisent un espace d'hypothèses de fonctions linéaires dans un espace de caractéristique à haute dimension. Cette stratégie d'apprentissage introduite par Vapnik et ses co-auteurs (Vapnik, 2000) est une méthode très puissante. Elle a pu, en quelques années depuis sa proposition, conquérir la plupart des autres systèmes d'apprentissage dans une grande variété de domaines d'application.

III.1.3. SVM binaires

Le cas le plus simple est celui où les données d'entrainement viennent uniquement de deux classes différentes (+1 ou -1), on parle alors de classification binaire. L'idée des SVMs est de rechercher un hyperplan (droite dans le cas de deux dimensions) qui sépare le mieux ces deux classes (figure III.1).

Si un tel hyperplan existe, c'est-à-dire si les données sont linéairement séparables, on parle d'une machine à vecteur support à marge dure (Hard margin).

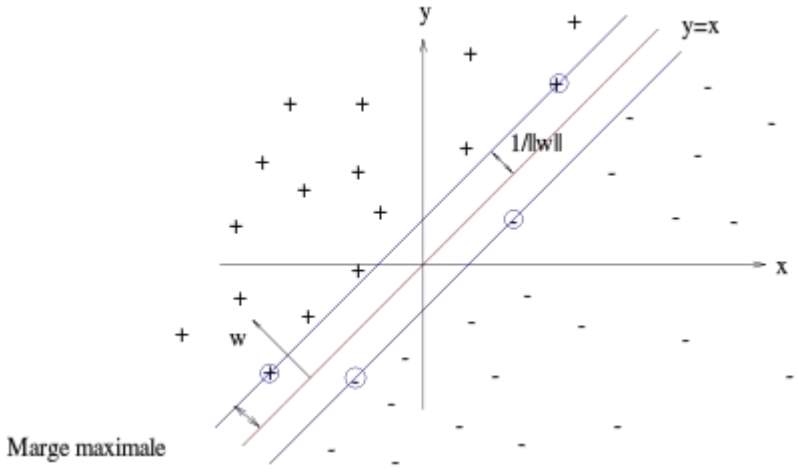


Figure III.1: SVM binaire.

III.1.3.1. SVM à marge dure

L'hyperplan séparateur est représenté par l'équation (III.3) suivante :

$$H(x) = w^t x + b \tag{III.3}$$

Où w est un vecteur de m dimensions et b est un terme. La fonction de décision, pour un exemple x, peut être exprimée comme suit :

$$\begin{cases} Classe = \quad 1 \; si H(x) > 0 \\ Classe = -1 \; si H(x) < 0 \end{cases} \tag{III.4}$$

Puisque les deux classes sont linéairement séparables, il n'existe aucun exemple qui se situe sur l'hyperplan, c-à-d qui satisfait H(x) = 0. Il convient alors d'utiliser la fonction de décisions suivante :

$$\begin{cases} Classe = \quad 1 \; si H(x) > 1 \\ Classe = -1 \; si H(x) < -1 \end{cases} \tag{III.5}$$

Les valeurs +1 et -1 à droite des inégalités peuvent être des constantes quelconques +a et -a, mais en divisant les deux parties des inégalités par a, on trouve les inégalités précédentes qui sont équivalentes à l'équation (III.6) :

$$y(w^T x_i + b) \geq 1, i = 1 \ldots n \tag{III.6}$$

L'hyperplan $w^T x + b = 0$ représente un hyperplan séparateur des deux classes, et la distance entre cet hyperplan et l'exemple le plus proche s'appelle la marge (figure III.1). La région qui se trouve entre les deux hyperplans $w^T x + b = -1$ et $w^T x + b = +1$ est appeléela région de généralisation de la machine d'apprentissage. Plus cette région est importante, plus est la capacité de généralisation de la machine. La maximisation de cette région est l'objectif de la phase d'entrainement qui consiste, pour la méthode SVM, à rechercher l'hyperplan qui maximise la région de généralisation c-à-d. la marge. Un tel hyperplan est appelé "hyperplan de séparation optimale". En supposant que les données d'apprentissage ne contiennent pas des données bruitées (mal-étiquetées) et que les données de test suivent la même probabilité que

celle des données d'entraînement, l'hyperplan de marge maximale va certainement maximiser la capacité de généralisation de la machine d'apprentissage.

La détermination de l'hyperplan optimal passe par la détermination de la distance euclidienne minimale entre l'hyperplan et l'exemple le plus proche des deux classes. Puisque le vecteur w est orthogonal sur l'hyperplan séparateur, la droite parallèle à *w* et reliant un exemple *x* à l'hyperplan est donnée par la formule (III.7) :

$$\frac{aw}{\|w\|} + x = 0 \qquad \text{(III.7)}$$

Où a représenté la distance entre x et l'hyperplan. La résolution de (III.7), donne (III.8) :

$$a = -\frac{w^T x + b}{\|w\|} \qquad \text{(III.8)}$$

La distance de tout exemple de l'hyperplan doit être supérieure ou égale à la marge δ :

$$\frac{y_i(w^T x_i + b)}{\|w\|} \geq \delta \qquad \text{(III.9)}$$

Si une paire (*w, b*) est une solution alors (*aw, ab*) est une solution aussi où a est un scalaire. On impose alors la contrainte (III.10) suivante :

$$\|w\|\delta \geq 1 \qquad \text{(III.10)}$$

Pour trouver l'hyperplan séparateur qui maximise la marge, on doit déterminer, à partir des deux dernières inégalités, le vecteur w qui possède la norme euclidienne minimale et qui vérifie la contrainte de l'équation (III.10), de bonne classification des exemples d'entrainement. L'hyperplan séparateur optimal peut être obtenu en résolvant le problème de l'équation (III.11) :

$$\begin{cases} Minimiser \\ Souscontraintes \\ y_i(w^T x_i + b) \geq 1 \; \forall_i = 1..n \end{cases} \qquad \text{(III.11)}$$

Remarquons que nous pouvons obtenir le même hyperplan même en supprimant toutes les données qui vérifient l'inégalité de la contrainte. Les données qui vérifient l'égalité de la contrainte s'appellent les vecteurs supports, et ce sont ces données seules qui contribuent à la détermination de l'hyperplan. Dans la figure III.1, les données qui se trouvent sur les deux droites +1 et 1 représentent les vecteurs supports.

Le problème de l'équation (III.11) est un problème de programmation quadratique avec contraintes linéaires. Dans ce problème, les variables sont *w* et *b*, c.-à-d. que le nombre de variables est égal à m + 1. Généralement, le nombre de variables est important ce qui ne permet pas d'utiliser les techniques classiques de programmation quadratique. Dans ce cas le problème (III.11) est converti en un problème dual équivalent sans contraintes de l'équation (III.12) qui introduit les multiplicateurs de Lagrange :

$$Q(w, b, \alpha) = \frac{1}{2} w^T w - \sum_{i=1}^{n} \alpha_i \{y_i(w^T x_i + b) - 1\} \qquad \text{(III.12)}$$

Où les α_i sont les multiplicateurs non négatifs de Lagrange. L'optimum de la fonction objective Q peut être obtenu en la minimisant par rapport à *w* et *b* et en la maximisant par rapport aux α_i. À l'optimum de la fonction objective, ses dérivées par rapports aux variables *w* et *b* s'annulent ainsi que le produit des α_i aux contraintes , l'équation III.12 convient à:

$$\begin{cases} \frac{\partial Q(w,b,\alpha)}{\partial w} = 0 \\ \frac{\partial Q(w,b,\alpha)}{\partial b} = 0 \\ \alpha_i\{y_i(w^T x_i + b) - 1\} = 0 \\ \alpha_i \geq 0 \end{cases} \quad \text{(III.13)}$$

De (III.13) on déduit :

$$\begin{cases} w = \sum_{i=1}^{n} \alpha_i y_i x_i \\ \sum_{i=1}^{n} \alpha_i y_i = 0 \end{cases} \quad \text{(III.14)}$$

En remplaçant dans III.14, on obtient le problème dual à maximiser suivant :

$$\begin{cases} Maximiser\ Q(\alpha) = \sum_{i=1}^{n} \alpha - \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} \alpha_i \alpha_j y_i y_j x_i^T x_j \\ SousConntaintes \\ \sum_{\substack{i=1 \\ \alpha \geq 0}}^{n} \alpha_i y_i \end{cases} \quad \text{(III.15)}$$

Si le problème de classification est linéairement séparable, une solution optimale pour les α_i existe. Les exemples ayant des $\alpha_i \neq 0$ représentent les vecteurs supports appartenant aux deux classes. La fonction de décision est donnée par :

$$H(x) = \sum_S \alpha_i y_i x^T x_i + b \quad \text{(III.16)}$$

Où S représente l'ensemble des vecteurs supports. b peut être calculé à partir de n'importe quel vecteur support par l'équation (III.17) :

$$b = y_i - w^T x_i \quad \text{(III.17)}$$

D'un point de vue précision, on prend la moyenne de b pour tous les vecteurs supports:

$$b = \frac{1}{|S|} \sum_{i \in S} y_i - w^T x_i \quad \text{(III.18)}$$

La fonction de décision H peut être calculée, donc, pour chaque nouvel exemple x par l'équation (III.19) et la décision peut être prise comme suit :

$$\begin{cases} x \in Classe + 1\ Si\ H(x) > 0 \\ x \in Classe - 1\ \ si\ H(x) < 0 \\ x\ Inclassifable\ si\ H(x) = 0 \end{cases} \quad \text{(III.19)}$$

La zone -1 < H(x) < 1 est appelée la zone de généralisation.

Si on prend un exemple x_k de l'ensemble d'entrainement appartenant à la classe y_k et on calcule sa fonction de décision H (x_k), on peut se trouver dans l'un des cas suivants :

1. y_k * H(x_k) > 1 : dans ce cas l'exemple est bien classé et ne se situe pas dans la zone de la marge. Il ne représente pas un vecteur support.

2. y_k _ $H(x_k) = 1$: dans ce cas l'exemple est bien classé et se situe aux frontières de la zone de la marge. Il représente un vecteur support.

3. $0 < y_k$ _ $H(x_k) < 1$: dans ce cas l'exemple est bien classé et se situe dans de la zone de la marge. Il ne représente pas un vecteur support.

4. y_k _$H(x_k) < 0$: dans ce cas l'exemple se situe dans le mauvais coté, il est mal classé et ne représente pas un vecteur support (Vapnik, 1995).

III.1.3.2. SVM à marge souple

En réalité, un hyperplan séparateur n'existe pas toujours, et même s'il existe, il ne représente pas généralement la meilleure solution pour la classification. En plus une erreur d'étiquetage dans les données d'entrainement (un exemple étiqueté +1 au lieu de -1 par exemple) affectera crucialement l'hyperplan.

Dans le cas où les données ne sont pas linéairement séparables, ou contiennent du bruit (outliers : données mal étiquetées) les contraintes de l'équation (III.19) ne peuvent être vérifiées, et il y a nécessité de les relaxer un peu. Ceci peut être fait en admettant une certaine erreur de classification des données (figure III.2) ce qui est appelé "SVM à marge souple (Soft Margin)".

$$y(w^T x_i + b) \geq 1, i = 1 \ldots n \qquad \text{(III.20)}$$

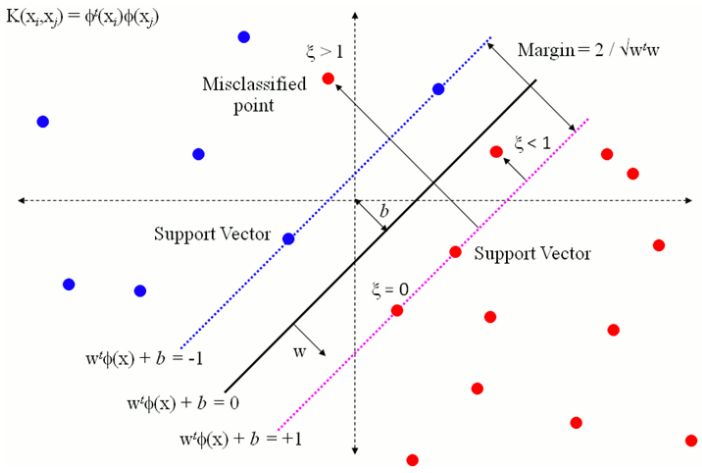


Figure III.2: SVM binaire à marge souple.

III.1.4. Principe de fonctionnement général des SVM

Pour deux classes d'exemples donnés, le but de SVM est de trouver un classificateur qui va séparer les données et maximiser la distance entre ces deux classes. Avec SVM, ce classificateur est un classificateur linéaire appelé hyperplan. Dans le schéma qui suit, on détermine un hyperplan qui sépare les deux ensembles de points (Hasan and Boris, 2006).

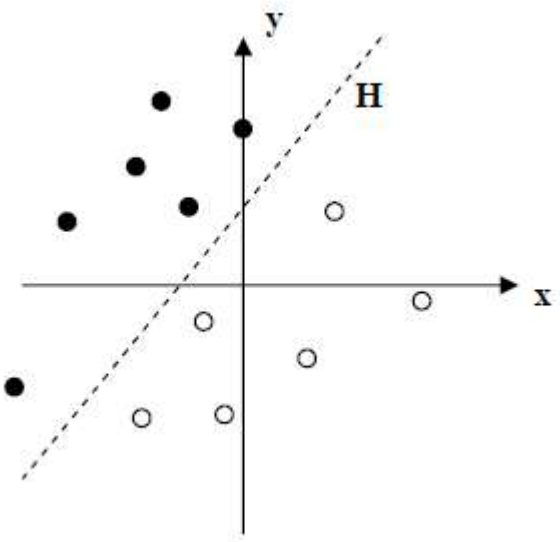


Figure III.3: Exemple d'un hyperplan séparateur (Hasan and Boris, 2006).

Il est évident qu'il existe une multitude d'hyperplan valide mais la propriété remarquable des SVM est que cet hyperplan doit être optimal. Nous allons donc en plus chercher parmi les hyperplans valides, celui qui passe "au milieu" des points des deux classes d'exemples. Intuitivement, cela revient à chercher l'hyperplan le "plus sûr" (Cornuéjols, 2002).

En effet, supposons qu'un exemple n'ait pas été décrit parfaitement, une petite variation ne modifiera pas sa classification si sa distance à l'hyperplan est grande. Formellement, cela revient à chercher un hyperplan dont la distance minimale aux exemples d'apprentissage est maximale (Cornuéjols, 2002).

On appelle cette distance "marge" entre l'hyperplan et les exemples. L'hyperplan séparateur optimal est celui qui maximise la marge. Comme on cherche à maximiser cette marge, on parlera de séparateurs à vaste marge (Cornuéjols, 2002).

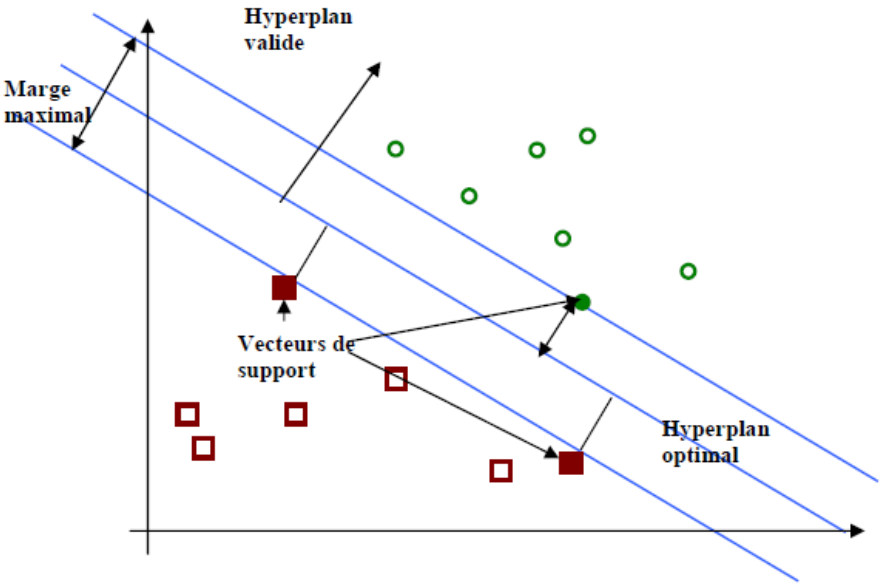


Figure III.4: Exemple de marge maximal (hyperplan valide).

III.1.5. Linéarité et non-linéarité

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

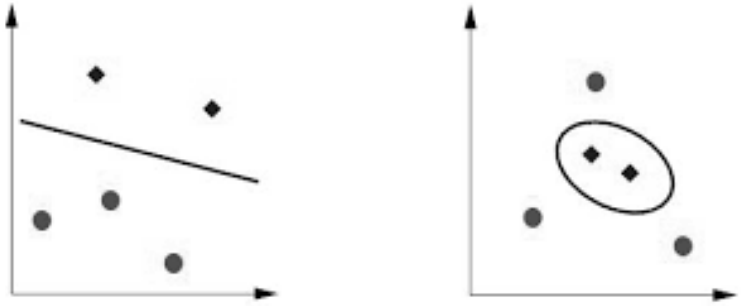


Figure III.5: a) Cas linéairement séparable, **b)** Cas non linéairement séparable.

III.1.6. SVM pour la régression

Dans leur origine, les SVMs ont été développées pour des problèmes de classification. Cependant, leur nature leur permet de résoudre également des problèmes de régression. La régression est un cas particulier de classification où les classes des exemples ne sont pas dénombrables c-à-d. continues. Le problème consiste à trouver, en utilisant $D = \{(x_1, y_1), \dots (x_n, y_n)\}$, une fonction $\hat{f}: \Re^m \rightarrow \Re$ qui rapproche le plus possible des y_i, en d'autres termes qui minimise la différence entre les $\hat{f}(x_i)$ et les y_i.

Souvent, $\hat{f}$ est considérée comme fonction linéaire : $\hat{f} = (w, x) + b$ où w est un vecteur et b est un scalaire. Le problème revient donc à trouver un hyperplan caractérisé par w^* et b^* qui minimise l'écart global entre $\hat{f}$ et les y_i (équation III.21).

$$(w^*, b^*) = argmin_{w,b} \sum_{i=1}^{n} (y_i - \langle w, x_i \rangle - b)^2 \qquad \text{(III.21)}$$

Pour résoudre ce problème, les SVMs utilisent une astuce semblable a celle utilisée en classification (Basak et al., 2007; Farag and Mohamed, 2004; Hamel, 2011). On propose de modéliser la fonction de régression par un hyperplan qui se situe au centre d'un hyper-tube de largeur 2ε contenant tous les exemples d'entrainement (figure III.6).

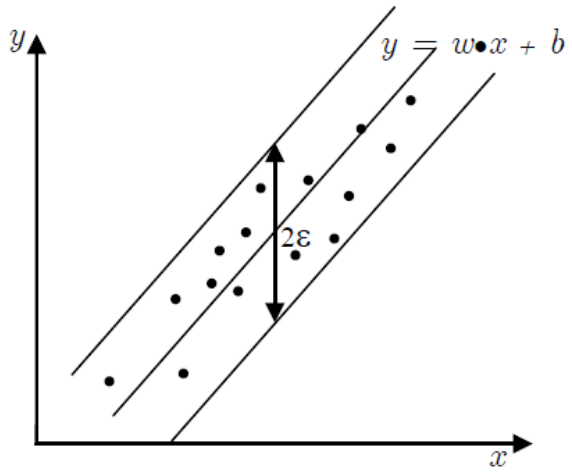


Figure III.6: Hyper-tube modélisant la fonction de régression.

Plusieurs hyper-tubes, de largeur 2ε contenant tous les exemples d'entrainement, peuvent exister. L'hyper-tube optimal est celui qui minimise la distance entre les exemples d'entrainement et ses frontières, autrement dit, qui maximise la distance des exemples de l'hyperplan du centre (figure III.6).

La détermination de l'hyper-tube optimal est semblable à la détermination de l'hyperplan optimal de marge maximale dans le cas de classification. On doit donc rechercher un hyper-tube de marge maximale avec tous les exemples d'entrainement à l'intérieur. Par une analyse similaire à celle du problème de classification, la solution du problème de régression est réduite à la résolution du problème dual d'optimisation quadratique de l'équation (III.22).

$$\begin{cases} Maximiser\ \alpha, \alpha' -\frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{n}(\alpha_i - \alpha_i')(\alpha_j - \alpha_j')\langle x_i, x_j\rangle \\ -\epsilon\sum_{i=1}^{n}(\alpha_i + \alpha_i') + \sum_{i=1}^{n} y_i(\alpha_i + \alpha_i') \\ SousContraintes \\ \sum_{i=1}^{n}(\alpha_i + \alpha_i') = 0 \\ 0 \le \alpha_i + \alpha_i' \le C \end{cases} \quad \text{(III.22)}$$

Où les α_i et les α_i' sont les coefficients des exemples respectivement au dessus et au dessous de l'hyperplan et C est un paramètre pour leur pénalisation. La fonction de sortie $\hat{f}(x_i)$ peut être donnée par l'équation (III.23).

$$\hat{f}(x) = \sum_{i=1}^{n}(\alpha_i - \alpha_i')\langle x_i, x\rangle + b \quad \text{(III.23)}$$

Où b est calculé à partir d'un exemple dont $0 < \alpha_i < C$ (vecteur support) par l'équation (III.24).

$$b = y_i - \langle w, x_i\rangle + \epsilon \quad \text{(III.24)}$$

III.1.6.1. Utilisation des noyaux

Parmi les motivations les plus solides du développement des machines à vecteur support pour la régression, est leur extension simple aux cas non linéaires, grâce à l'utilisation des noyaux.

En effet, d'une manière similaire au cas de classification, on fait une transformation d'espace $\emptyset$ pour se trouver toujours face à une régression linéaire. La transformation d'espace inverse $\emptyset^{-1}$, permet de retourner à l'espace d'origine après la résolution dans le nouvel espace (figure III.7).

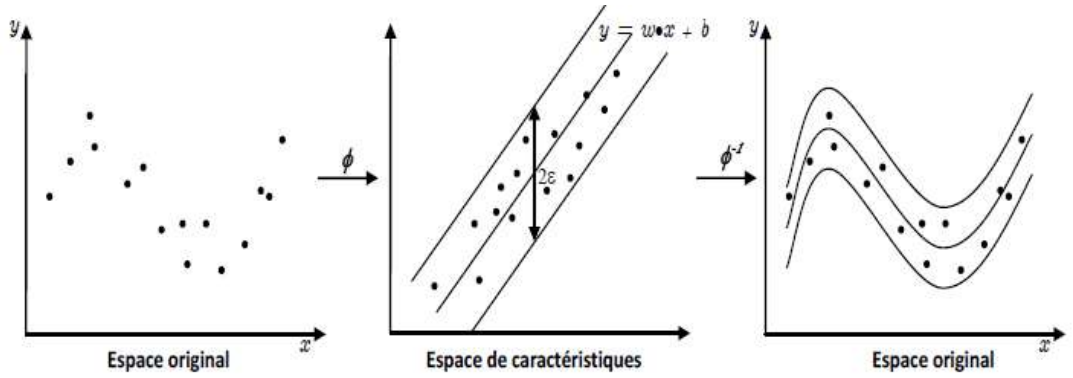


Figure III.7: Utilisation des noyaux pour la résolution de la régression non linéaire.

Comme dans le cas de classification, la transformation $\emptyset$ et son inverse sont réalisées grâce à une fonction réelle K(xi,xj) appelée Noyau (Kernel). Le produit scalaire dans les équations est remplacé par la fonction du noyau.

III.1.6.2. Les noyaux

Outre le passage au non linéaire, l'utilisation de noyaux permet une autre généralisation très utile dans la pratique : la définition des SVM sur des objets complexes comme des images, des graphes, des protéines où des automates pour ne citer qu'eux. Nous n'avons donc pas besoin de faire d'hypothèse sur la nature du domaine des observations X et un noyau k est défini de manière générale comme une fonction de deux variables sur $\Re$:

$$(x, x') \rightarrow \Re$$

Matrice de Gram

La matrice de Gram du noyau k(., .) pour les observations $\{x_1, \ldots, x_i, \ldots, x_n\}$ (pour tout entier n fini) est la matrice carrée K de taille n et de terme général $K_{ij} = k(x_i, x_j)$.

Noyau positif

Un noyau k est dit positif si, pour tout entier n fini et pour toutes les suite de n observations possibles $\{x_i, i = 1,..., n\}$, la matrice de Gram associée est une matrice symétrique définie positive.

L'intérêt des noyaux positifs c'est qu'il est possible de leur associer un produit scalaire. Les noyaux dit de Mercer sont des noyaux positifs définis sur un ensemble compact

Exemples de noyaux

Les noyaux positifs se divisent en deux grandes familles principales : les noyaux radiaux qui dépendent d'une distance et les noyaux projectifs qui sont définis à partir d'un produit scalaire.

Tableau III.1. Exemples de noyaux.

Type	Nom	K(s,t)
Radial	Gaussien	$\exp\left(-\frac{r^2}{\sigma}\right), r = \|\|s-t\|\|$
	Laplacien	$\exp\left(-\frac{r}{\sigma}\right)$
	Rationnel	$1-\frac{r^2}{r^2+\sigma}$
	Loc gauss	$\max\left(0{,}1-\frac{r}{\sigma}\right)^p \exp\left(-\frac{r^2}{\sigma}\right)$
Non Stationnaire	X^2	$\exp\left(-\frac{r}{\sigma}\right), r = \sum_k \frac{(s_k-t_k)}{s_k+t_k}$
Projectif	Polynomial	$(s^T t)^P$
	Affine	$(s^T t+\sigma)^P$
	Cosinus	$\frac{s^T t}{\|\|s\|\|\|\|t\|\|}$
	Corrélation	$\exp\left(\frac{s^T t}{\|\|s\|\|\|\|t\|\|}-\sigma\right)$

La plupart de ces noyaux dépendent d'un paramètre σ appelé "largeur de bande" dont le réglage est souvent critique pour le bon fonctionnement de la méthode

III.1.7. Implémentation des SVMs

L'implémentation des SVMs pour la classification binaire consiste à la résolution du problème dual de programmation quadratique de l'équation (III.25) pour déterminer l'hyperplan de marge maximale.

$$\begin{cases} Maximiser \sum_{i=1}^{n} \alpha_i - \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} \alpha_i \alpha_j y_i y_j K(x_i, x_j) \\ Souscontraintes \\ \sum_{i=1}^{n} \alpha_i y_i = 0 \\ 0 \le \alpha_i \le C \end{cases} \quad \text{(III.25)}$$

Où les x_i sont les exemples d'entrainement, n leur nombre et yi = ±1 leur classe respective, les α_i les multiplicateurs de Lagrange à déterminer et K est le noyau utilisé.

La résolution de ce problème consiste à déterminer les α_i optimaux. Si le nombre d'exemples est modeste (de l'ordre de 1000), les méthodes classiques de programmation quadratique tel que les méthodes quasi-Newton (Murtagh and Saunders, 1978) ou les méthodes du point intérieur (Vanderbei, 1999), peuvent être utilisées. Si par contre le nombre d'exemples est important (le cas habituel), des méthodes d'optimisation sont indispensables pour résoudre le problème en un temps acceptable.

En pratique, quand *n* est élevé, deux problèmes se posent : premièrement la taille de la matrice du noyau qui devient insupportable par la mémoire principale, deuxièmement le temps de recherche des α_i optimaux est exhaustif. Pour résoudre ces problèmes, plusieurs méthodes ont été développées.

La méthode de shnuking (Osuna et al., 1997), effectue l'entrainement sur un nombre limité d'exemples, choisis par une heuristique (Cristianini and Shawe-Taylor, 2000; Schölkopf et al., 2002), puis ajoute itérativement les autres jusqu'à atteindre l'hyperplan optimal. Parmi les implémentations classiques de cette méthode on trouve le SVM light.

La méthode SMO (sequential minimal optimisation), est la méthode la plus utilisée actuellement, elle consiste à optimiser à chaque itération, deux α_i conjointement.

III.1.7.1. Optimisation séquentielle minimale

L'algorithme d'optimisation séquentielle optimale (SMO) a été proposé premièrement par Platt et all en 1999 (Platt, 1998), c'est l'algorithme le plus utilisé actuellement pour les problèmes de grande taille. Cet algorithme pousse la décomposition des α_i son maximum : à chaque itération, uniquement deux multiplicateurs de Lagrange α_i du problème dual sont optimisés. En effet, la première contrainte du problème de l'équation (III.25) implique que le plus petit nombre de α_i qui peuvent être optimisés conjointement est de 2. À Chaque fois qu'un multiplicateur est mis à jour, un autre multiplicateur au moins doit être ajusté afin de maintenir la contrainte satisfaite. Le point fort de l'algorithme est que l'optimisation des deux multiplicateurs choisis se fait analytiquement, ce qui réduit considérablement le temps d'entrainement. En plus, l'algorithme ne fait aucune opération matricielle et n'a pas besoin de maintenir la matrice du noyau en mémoire.

Plusieurs optimisations peuvent être ajoutées à l'algorithme pour l'accélérer davantage. Premièrement, la matrice du noyau K peut être gérée par une méthode de cache tel que LRU (least recently used) pour garder une simple partie de la matrice en mémoire et mettre à jour uniquement les entrées les plus anciennes. Selon (Flake and Lawrence, 2000) cette technique peut garantir de trouver jusqu'à 80 % des éléments dans une cache d'une taille de 10 % de la matrice *K*.

Même pour la fonction $f(x_i)$ calculée plusieurs fois, elle peut être mise en cache aussi par un traitement pareil.

Les auteurs de (Schwenker, 2001) proposent de larguer les exemples dont les multiplicateurs correspondants atteignent leurs limites supérieures ou inférieures (0 ou C), au cours de progression de l'algorithme. L'idée consiste à écarter les exemples xi dont les$\alpha_i = 0$, au cours

de progression de l'algorithme puisque ce sont uniquement les exemples avec $\alpha_i \neq 0$ qui influencent la solution finale.

De la même manière l'algorithme SMO est utilisé pour implémenter la régression et la SVM mono classe, les détails de ces variantes peuvent être trouvés dans (Cristianini and Shawe-Taylor, 2000; Schölkopf et al., 2002).

Divers packages d'implémentation du SMO peuvent être trouvés dans la littérature, particulièrement LIBSVM (Chang and Lin, 2011) et SVMTORCH.

La parallélisation de l'algorithme SMO peut l'accélérer considérablement dès lors qu'il utilise lui-même une subdivision du problème dual en de plus petits problèmes. Les auteurs de (Cao et al., 2006) proposent un algorithme qui subdivise l'ensemble d'entrainement en des petites partitions traitée chacune par un processeur différent.

III.1.8. Tuning de modèle (Réglage du modèle)

L'apprentissage supervisé effectué par la méthode SVM utilise une partie de l'ensemble d'exemples d'un espace, pour calculer un modèle de décision qui sera généralisé sur l'ensemble de tous les exemples de l'espace. Il est très important d'avoir des mesures permettant de qualifier le comportement du modèle appris sur les exemples qui ne sont pas utilisées lors de l'entrainement. Ces métriques sont calculées soit sur les exemples d'entrainement eux-mêmes ou sur des exemples réservés à l'avance pour les tests.

III.1.8. 1.Taux de reconnaissance

La métrique intuitive utilisée est la précision du modèle appelée aussi le taux de reconnaissance. Elle représente le rapport entre le nombre d'exemples correctement classés et le nombre total d'exemples testées. L'équation (III.26) donne la formule utilisée.

$$P = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} L(y_i, \hat{f}(x_i)) \qquad \text{(III.26)}$$

Avec

$$L = \begin{cases} 1 \; si \; y_i = \hat{f}(x_i) \\ 0 \; sinon \end{cases} \qquad \text{(III.27)}$$

Généralement, la précision est donnée sous forme de pourcentage ce qui nécessite de multiplier la précision de l'équation (III.27) par 100.

III.1.8. 2. Matrice de confusion

La mesure précédente donne le taux d'erreurs commises par le modèle de décision obtenu (100 – précision), mais ne donne aucune information sur la nature de ces erreurs.

Dans la plupart des cas d'application, il est très important de connaître la nature des erreurs commises. Par exemple, lors de l'utilisation d'un modèle de décision pour des objectifs

médicaux, considérer un échantillon non cancéreux alors qu'il l'est, est beaucoup plus grave de considérer un échantillon cancéreux alors qu'il ne l'est pas.

Dans le cas de classification binaire, le résultat de test d'un modèle peut être une possibilité parmi quatre :

$$\begin{cases} \hat{f}(x_i) = +1 \; et y_i = +1 \; Correcte \; positive \\ \hat{f}(x_i) = +1 \; et y_i = -1 \; Fausse \; positive \\ \hat{f}(x_i) = -1 \; et y_i = -1 \; Correcte \; négative \\ \hat{f}(x_i) = -1 \; et y_i = +1 \; Fausse \; négative \end{cases} \quad \text{(III.28)}$$

Si le modèle donne une classe positive pour un exemple d'une classe positive, on dit que c'est une classe correcte positive (CP). Si par contre l'exemple appartient à la classe négative on dit que c'est une classe fausse positive (FP). Si le modèle donne une classe négative pour un exemple d'une classe négative, le résultat est une classe correcte négative (CN), si, par contre, la classe de l'exemple est positive le résultat est qualifié de classe fausse négative (FN).

La matrice de confusion (tableau III.2) est une matrice qui contient en lignes les observations y, et en colonnes les prédictions $\hat{f}(x)$. Les éléments de la matrice représentent le nombre d'exemples correspondants à chaque cas.

Tableau III.2. Matrice de confusion pour la classification binaire.

Observation (y)	Prédictions (f)	
	+1	-1
+1	CP	FN
-1	FP	CN

Un modèle sans erreurs aura ses résultats concentrés sur la diagonale de sa matrice de confusion (CP et CN). Dans le cas multi classe la matrice sera plus large avec les classes possibles au lieu des deux classes +1 et -1. La précision P du modèle peut être calculée à partir de la matrice de confusion comme suit :

$$P = \frac{CP+CN}{CP+FP+CN+FN} \quad \text{(III.29)}$$

Deux autres mesures sont utilisées dans la littérature : la sensitivité Sv et la spécificité Sp. La sensitivité représente le rapport entre les observations positives correctement prédites et le nombre des observations positives, et la spécificité représente le rapport entre les observations négatives correctement prédites et le nombre total des observations négatives (équation III.30).

$$\begin{cases} S_v = \frac{CP}{CP+FN} \\ S_p = \frac{CN}{CN+FP} \end{cases} \quad \text{(III.30)}$$

Une autre métrique calculée à base de la sensitivité et la spécificité est utilisé par les auteurs de (Hoff et al., 2008). C'est la moyenne harmonique (équation III.31).

$$Moyenne\ harmonique = \frac{2 \times S_v \times S_p}{S_v + S_p} \quad \text{(III.31)}$$

III.1.9. Évaluation du modèle

La qualité d'un modèle de décision obtenu par la méthode SVM dépend de plusieurs paramètres, à savoir le paramètre de pénalisation sur les multiplicateurs de Lagrange *C*, le noyau utilisé et ses paramètres (σ dans le cas des noyaux radial et projective) et les exemples utilisés pour l'entrainement (les vecteurs supports).

Le choix des valeurs de ces paramètres se fait actuellement à travers plusieurs essais et évaluation pour atteindre des performances satisfaisantes du modèle. Les paramètres (C^*, K^*, σ^*) optimaux pour un modèle donné sont les paramètres qui lui permettent de donner une précision de 100%. Cette situation serait idéale si l'ensemble des exemples représentait parfaitement l'ensemble de tous les exemples possibles. Le modèle appris peut donner une très grande précision face aux exemples d'entrainement, mais se comporte très mal avec les nouveaux exemples.

Cela représente un phénomène très connu en apprentissage qui est le sur-apprentissage ou l'apprentissage par cœur. Le sur-apprentissage donne, généralement, des modèles à faible capacité de généralisation, et par conséquent la mesure de précision n'est pas suffisante pour qualifier les performances d'un modèle. Les méthodes d'évaluation permettent de tirer des conclusions sur le comportement d'un modèle face à tout l'espace d'exemples en limitant l'influence des exemples d'entrainement et du bruit qui peut y exister (erreurs d'étiquetage, erreurs d'acquisition, ...) et leur ordre sur le modèle.

III.1.9.1. Réglage du *C* "chemin de régularisation"

Outre le choix du noyau, l'autre hyperparamètre à régler dans les SVM est le terme d'équilibrage *C*. Une méthode classique mais couteuse consiste à faire de la validation croisée sur une grille prédéfinie de valeurs de *C* candidates. Il existe une alternative particulièrement élégante : la technique du chemin de régularisation qui permet de calculer, pour un cout algorithmique analogue à celui du calcul d'une seule solution, un ensemble de solutions possibles pour un ensemble de valeurs de *C* remarquables.

En effet, la formulation duale des SVM est un programme quadratique paramétrique en fonction de *C*. Connaissant une solution pour un C_0 donnée, on peut montrer que cette solution varie linéairement lorsque *C* varie dans un voisinage de C_0. Afin d'illustrer ce fait et pour simplifier les calculs on considère le problème sans biais en posant $\lambda_0 = \frac{1}{C_0}$. La fonction cout à minimiser s'écrit :

$$J(f,\lambda_0)\sum_{i=1}^{n} h\big(y_i, f(x_i)\big) + \frac{\lambda_0}{2}\|f\|_H^2 \quad \text{(III.32)}$$

Où $h(z) = \max(1-z, 0)$ désigne la fonction charnière. La solution f_0 de ce problème est caractérisée par $0 \in \partial_f J(f_0)$ ou $\partial_f J(f_0)$ désigne le sou différentiel du cout au point f_0 La sous différentielle de J par rapport f dépend des trois ensembles d'indice $I_0, I_\alpha, et I_1$ et s'écrit :

$$\partial_f J(f,\lambda_0) = \left\{\sum_{i\in I_\alpha} \alpha_i y_i K(x_i,*) - \sum_{i\in I_1} y_i K(x_i,*) + \lambda_0 f(*)\right\} \quad \text{(III.33)}$$

Avec αi ∈] − 1, 0[, le sou différentiel de la fonction h(z) au point z= 1. On considère maintenant λ_n un élément du voisinage de λ_0 pour lequel les ensembles $I_0, I_\alpha, and I_C$ demeurent inchangés à l'optimum. En particulier aux points $x_j, j \in I_\alpha\big(f_0(x_i) = y_j\big)$: $\partial_f J(f)(x_i) = 0$. . En écrivant ces équations puis en en faisant la différence on obtient :

$$\sum_{i\in I_\alpha} \alpha_{i0} y_i K\big(x_i, x_j\big) = \sum_{i\in I_1} y_i K\big(x_i, x_j\big) - \lambda_0 y_i \quad \text{(III.34)}$$

$$\sum_{i\in I_\alpha} \alpha_{in} y_i K\big(x_i, x_j\big) = \sum_{i\in I_1} y_i K\big(x_i, x_j\big) - \lambda_n y_i \quad \text{(III.35)}$$

$$G(\alpha_n - \alpha_0) = (\lambda_0 - \lambda_n) y \text{ Avec } G_{ij} = y_i K(x_i, x_j) \quad \text{(III.36)}$$

Cette dernière équation nous permet de faire apparaître l'évolution linéaire de la solution lorsque λ varie puisque

$$\alpha_n = \alpha_0 + (\lambda_0 - \lambda_n) d \text{ Avec } d = G^{-1} y \quad \text{(III.36)}$$

Pour une valeur critique de λ les ensembles $I_0, I_\alpha et\ I_1$ changent, la matrice G change aussi ainsi que le vecteur d.

L'ensemble de toutes les valeurs critiques de λ et les solutions α associées forment un chemin de régularisation que l'on peut initialiser pour des valeurs très grandes de λ avec tous les points lorsque les deux classes sont équilibrées et qui évolue lorsque λ décroît en éliminant ou échangeant des exemples.

III.1.9.2. Méthode HoldOut

La méthode HoldOut suppose que les exemples disponibles couvrent suffisamment tout l'espace d'exemples. Elle consiste à diviser l'ensemble des données en deux parties, la première partie est utilisée pour l'apprentissage et la deuxième pour la validation (test). Le test du modèle obtenu sur la partie de test permet de donner une idée sur son comportement en dehors des exemples d'entrainement et éviter le phénomène de sur-apprentissage. Le modèle qui maximise la précision pour tout l'espace d'exemple est donc celui qui la maximise pour la partie de test du fait que cette partie représente la majorité de l'espace.

Une question importante qui se pose pour cette méthode est comment choisir les deux parties, puisque ce choix a une grande influence sur la qualité du modèle. Le pire est de mettre les exemples positifs dans une partie et les exemples négatifs dans l'autre.

La division des données est une division aléatoire, est représentée comme un pourcentage de données pour la validation de modèle.

III.1.9.3. Validation croisée (cross validation)

Pour minimiser l'influence du choix du partitionnement de l'ensemble des exemples, la validation croisée subdivise l'ensemble d'entrainement initial en k sous ensemble disjoints D_1, D_2, …D_k. De même taille. L'entrainement et le test sont effectués k fois. A l'itération i le sous-ensemble Di est réservé pour le test et le reste des exemples sont utilisés pour entrainer le modèle. La précision finale du modèle est égale à la moyenne des k précisions de test.

III.2. Réseaux des neurones artificiels

III.2.1. Introduction

Comment l'homme fait-il pour raisonner, parler, calculer, apprendre… ? Comme le cerveau humain est un dispositif de stockage et de traitement de données, une question se pose, est de savoir si ce cerveau peut faire des choses qu'un ordinateur ne peut pas et ne pourra jamais le faire.

Il y a des centaines d'exemples qui montrent à la fois combien on peut espérer de la modélisation du système nerveux, mais aussi combien il sera difficile d'imaginer et de comprendre les divers aspects des problèmes de perception. Il parait donc naturel d'essayer de comprendre comment les systèmes biologiques sont capables de telles performances, et si possible, de s'inspirer de leurs principes pour imaginer de nouveaux algorithmes ou de nouvelles machines plus efficaces que ceux dont nous disposons actuellement.

On considère qu'un cerveau est un ensemble, très complexes, de neurones interconnectés et que chaque neurone a un comportement simple et modélisable.

Sous le terme de réseaux de neurones artificiels on regroupe un certain nombre de modèles dont l'intention est d'imiter quelques fonctions du cerveau humain en reproduisant certaines de ses structures de base.

L'approche d'ingénierie pour l'informatique neuronale utilise des modélisations issues de la recherche biologique afin de concevoir des architectures informatiques pouvant accomplir des tâches spécifiques telles que l'apprentissage (connaissances, comportement), la reconnaissance des formes, on peut les utilisées dans l'industrie, télécommunication et informatique, finance, pour commander un robot, capter une image, la numériser, détecter un objet mobile, capter le son d'une voix au milieu du bruit ambiant : voici quelques exemples qu'on pourra rencontrer dans la science de l'informatique.

La propriété fondamentale des réseaux de neurones multicouches est l'approximation parcimonieuse qui peut s'énoncer de la façon suivante : Toute fonction bornée suffisamment

régulière peut être approchée uniformément, avec une précision arbitraire, dans un domaine fini de l'espace de ses variables, par un réseau de neurones comportant une couche de neurones cachées en nombre fini, possédant tous la même fonction d'activation, et un neurone de sortie linéaire, (Jodoin, 1994).

III.2.2. Historique

Les premiers à proposer un modèle sont deux américains de Chicago, le neurophysiologiste Warren Mc cullers et le logicien Walter Pitt, qui inventent en 1943 le premier neurone formel qui portera leurs noms (neurone de Mc cullers- pitt).

Quelques années plus tard en 1949, Heb propose une formulation du mécanisme d'apprentissage, sous la forme d'une règle de modification des connexions synaptiques. Cette règle repose sur le fait que si deux neurones sont connectés entre eux et activées au même temps, les connexions qui les relient doivent être renforcées, dans le cas contraire, elles ne sont pas modifiées.

Le premier réseau de neurones artificiels apparaît en 1958, grâce aux travaux de Frank Rosenblatt qui conçoit le fameux perceptron. Le perceptron possède une couche de neurones d'entrée, ainsi qu'une couche de sortie. Ce réseau parvient à apprendre à identifier des formes simples et à calculer certaines fonctions logiques, à la fin des années 60 (1969) Rosenblatt à reçut une critique violente par Marvin Minsky et Seymour Papert, qui publient un livre dans lequel ils décrivent une série de problèmes de reconnaissance des forme qu'un perceptron ne peut pas résoudre, problème dit d'un apprentissage difficile. Les travaux sur la technologie des réseaux neuronaux sont alors quasiment interrompus, il faudra alors attendre le début des années 80 (1982) pour que Hopfield démontre l'intérêt d'utiliser des réseaux récurrents ('feed-back').

En parallèle des travaux de Hopfield, Werbos conçoit son algorithme de rétropropagation de l'erreur, qui offre un mécanisme d'apprentissage pour les réseaux multicouches de type perceptron (MLP), fournissant ainsi un moyen d'entraîner les neurones des couches cachées. Cet algorithme de 'back- propagation' ne sera pourtant popularisé qu'en 1986 par Rumelhart.

III.2.3. Fondements Biologiques

Il est estimé que le cerveau humain contient 10^{11} neurones et 10^{14} synapses dans le système nerveux. Les neurones et les synapses constituent les éléments de base pour le traitement de l'information. On pense que le système nerveux compte plus de 1000 milliards de neurones interconnectés. Bien que les neurones ne soient pas tous identiques, leur forme et certaines caractéristiques permettent de les répartir en quelques grandes classes.

En effet, il est aussi important de savoir, que les neurones n'ont pas tous un comportement similaire en fonction de leur position dans le cerveau.

Le schéma d'un neurone biologique est représenté dans la (figure III.8):

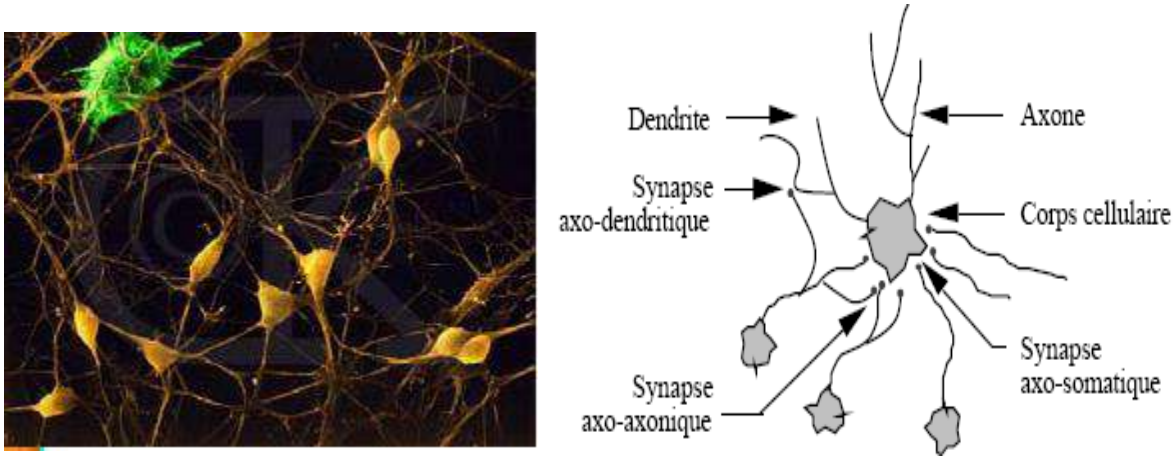


Figure III.8: Neurone biologique (Gallinari and Gascuel, 1996; Mhaskar and Micchelli, 1994).

Le neurone est une cellule constituée principalement de trois parties qui, au regard du transfert d'information, ont un rôle fonctionnel bien défini. Ce sont :

Le corps cellulaire, les dendrites, et l'axone.

1. **Corps cellulaire :** est le centre de traitement des informations et de commande du neurone, les messages reçus à partir des dendrites sont interprétés et la réponse est envoyée à travers l'axone.
2. **Dendrites :** ce sont de fines extensions tubulaires qui se ramifient autour du neurone et forment une sorte de vaste arborescence. Les signaux envoyés au neurone sont captés par les dendrites.
3. **Axone :** c'est le long de l'axone que les signaux partent du neurone.

Contrairement aux dendrites qui se ramifient autour du neurone, l'axone est plus long et se ramifie à son extrémité où il se connecte aux dendrites des autres neurones, son rôle est de transmettre l'activité neuronale générée par le corps cellulaire aux dendrites d'autres cellules aux voisinages.

La synapse est la jonction de l'axone d'un neurone aux dendrites d'un autre neurone. Dans un neurone l'information ne se transmet que dans un seul sens : des dendrites vers l'axone.

Le neurone va recevoir des informations venant d'autres neurones, grâce à ses dendrites, il va ensuite y avoir sommation, au niveau du corps cellulaire, de toutes ces informations et via un potentiel d'action (signal électrique) le résultat de l'analyse va transiter le long de l'axone jusqu'aux dendrites au moyen des synapses. Une synapse excitatrice contribuera à activer le neurone cible, tandis qu'une synapse inhibitrice tendra à empêcher l'activité de cet axone.

Les synapses possèdent une sorte de "mémoire" qui leur permet d'ajuster leur fonctionnement, dans ce cas les connexions synaptiques vont donc se modifier. Ainsi, la synapse va faciliter ou non le passage des influx nerveux. Cette plasticité est à l'origine des mécanismes d'apprentissage.

III.2.4. Neurone Formel

Le neurone formel peut être considéré comme une modélisation mathématique qui reprend les principes du fonctionnement du neurone biologique.

C'est un dispositif possédant une seule sortie et un nombre d'entrée quelconque, ce neurone fait pondérée ces entrées, suivies en général d'une non-linéarité appelée fonction d'activation. Cette fonction d'activation réalisée par le neurone formel est un échelon qui vaut 1 si la somme pondérée de ses entrées est supérieure au seuil et 0 sinon.

Donc le neurone peut être représenté comme suit (figure III.9) **:**

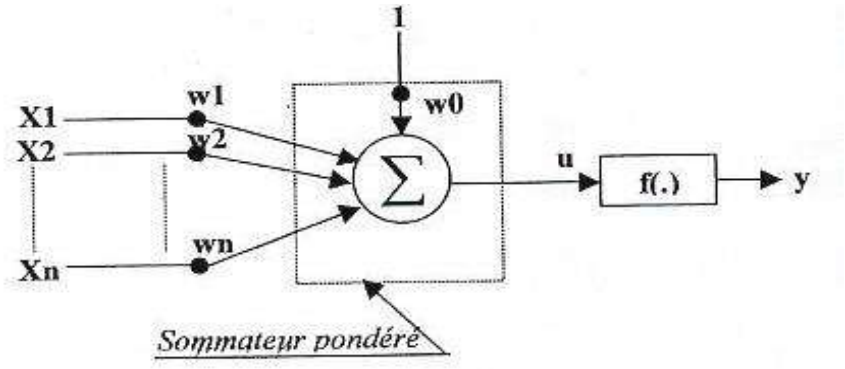


Figure III.9: Le neurone formel (Gallinari and Gascuel, 1996).

- Les entrées : (x_1,x_2, x_3…, x_n) **;**
- Les poids synaptiques (w_1, w_2…, w_n) ;
- La valeur du seuil interne w_0 ;

L'état du neurone (la somme pondérée) :

$$u(w,x) = \sum_{i=0}^{n} wi \cdot xi \qquad \text{(III.37)}$$

- La fonction d'activation :

$$y = f(u) \qquad \text{(III.38)}$$

- La sortie du neurone est : *y*.
- La fonction d'activation :

Les fonctions d'activations les plus utilisées sont les fonctions : Rampe, Sigmoïde, Gaussienne, Heaviside, signe et la fonction à seuil.

Cette fonction est en général monotone, croissante, ainsi l'augmentation de l'entrée ne peut que faire augmenter la sortie ou la garder constante, elle ne peut jamais faire décroître le signal.

Le choix d'une fonction d'activation linéaire facilite les calculs mais le neurone perd sa robustesse. Tandis que, les neurones dont la fonction d'activation est non linéaire augmentent la capacité du réseau à approximer les fonctions complexes.

La fonction sigmoïde : $f(u)=1/(1+e^{-B.u})$

B : est le gai de la fonction sigmoïde.

III.2.5. Analogie avec le modèle biologique

L'idée des neurones artificiels est inspirée par analogie des neurones biologiques, et qui peut être résumée dans le tableau suivant :

Tableau III.3. Correspondance entre les modèles neuronaux biologiques et artificiels(Gallinari and Gascuel, 1996).

Cerveau	**Réseau de neurones**
Neurone	Elément processeur
Dendrites	Somme pondérée
Corps cellulaire	Fonction d'activation
Axone	Fonction de sortie
Synapse	Poids

III.2.6. Réseaux de neurones artificiels

Un réseau de neurones artificiels est un ensemble de neurones formels associés en couches (ou sous-groupes) et fonctionnant en parallèle.

Dans un réseau, chaque sous-groupe fait un traitement indépendant des autres et transmet le résultat de son analyse au sous-groupe suivant. L'information donnée au réseau va donc se propager couche par couche, de la couche d'entrée à la couche de sortie, en passant ne soit par aucune, une ou plusieurs couches intermédiaires dites cachées. Il est à noter qu'en fonction de l'algorithme d'apprentissage, il est aussi possible d'avoir une propagation de l'information en reculons ('back propagation').

Habituellement (excepté pour les couches d'entrée et de sortie) chaque neurone dans une couche est connecté à tous les neurones de la couche précédente et de la couche suivante.

Les réseaux de neurones artificiels ont la capacité de stocker de la connaissance empirique et de la rendre disponible à l'usage. Les habiletés de traitement (et donc la connaissance) du réseau vont être stockées dans les poids synaptiques, obtenus par des processus d'adaptation ou

d'apprentissage. En ce sens, les réseaux de neurones artificiels ressemblent donc au cerveau car non seulement, la connaissance est acquise au travers d'un apprentissage mais de plus, cette connaissance est stockée dans les connexions, soit dans les poids synaptiques.

III.2.7. Catégories des réseaux de neurones artificiels

On peut classer les réseaux de neurones en deux grandes catégories :

- Les réseaux de neurones statiques.
- Les réseaux de neurones dynamiques.

III.2.7.1. Réseaux de neurones multicouches statiques

Ce type de réseau est organisé généralement en couche de neurones. Chaque neurone d'une couche reçoit ses entrées à partir des neurones de la couche précédente ou tout simplement de l'entrée du réseau. Dans ce cas il n'existe pas de "feed-back" (retour) d'information c'est-à-dire l'information circule dans une seule sens, de l'entrée vers la sortie.

Ces réseaux peuvent être utilisés pour les problèmes de classification ou d'approximation de fonctions non linéaires complexes.

Les réseaux de neurones statiques les plus connus sont :

- Les réseaux multicouches (MLP : Multi-Layer Perceptron).
- Les réseaux modulaires.
- Le modèle de Kohonen.

Dans notre étude on va utiliser les réseaux multicouches.

L'architecture d'un MPL est organisée en couches successives comprend une couche d'entrée, une couche de sortie et une ou plusieurs couches intermédiaires appelées couches cachées car elles ne sont pas vues à l'extérieur. Chaque couche est composée d'un certain nombre de neurone. Chaque neurone dans une couche est connecté à tous les neurones de la couche suivante tel que il n'y a pas de connexion entres les neurones de la même couche.

Un neurone ne peut envoyer son résultat qu'à un neurone situé dans une couche postérieure à la sienne figure III.10**.**

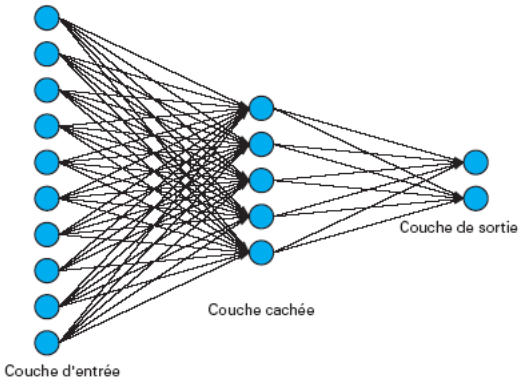


Figure III.10: Réseau multicouche MLP (Dreyfuss et al., 2002).

III.2.7.2. Réseaux de neurones dynamiques

Les réseaux dynamiques ou réseaux récurrents sont organisés de telle sorte que chaque neurone reçoit sur ses entrées une partie ou la totalité de l'état du réseau (sortie des autres neurones) en plus des informations externes. Pour ces réseaux l'influence entre les neurones s'exerce dans les deux sens. L'état global du réseau dépend aussi de ses états précédents. L'équation du neurone dans ce cas, est décrite par des équations différentielles ou aux différences. La structure interne de ces réseaux est exploitée pour l'identification et la commande de systèmes dynamiques.

Les réseaux de neurones dynamiques les plus connus sont :

- Les réseaux de neurones avec temps de retard.
- Les réseaux de neurones avec retour de sortie.
- Le réseau de Hopfield.

III.2.8. Apprentissage des réseaux de neurones

On appelle apprentissage, l'opération par la quel le réseau de neurones acquiert la capacité de réaliser certaines taches en modifiant les paramètres internes (poids synaptique), cette modification se fait en utilisant un algorithme d'adaptation paramétrique appelé "algorithme d'apprentissage".

L'apprentissage consiste alors à améliorer les performances futures du réseau en se basant sur les expériences acquises.

Plusieurs modes d'apprentissage peuvent être distinguées, ceux-ci se différencient principalement par le type d'exemples disponible pour un RNA, l'apprentissage peut être considéré comme le problème de la mise à jour des poids des connexions au sein du réseau, afin de réussir la tâche qui lui est demandée. L'apprentissage est la caractéristique principale des RNA et il peut se faire de différentes manières et selon différentes règles.

L'objectif des algorithmes d'apprentissages est de minimiser l'erreur de décision effectuée par le RNA en ajustant les poids à chaque présentation d'un vecteur d'entraînement.

III.2.8.1. Types d'apprentissages

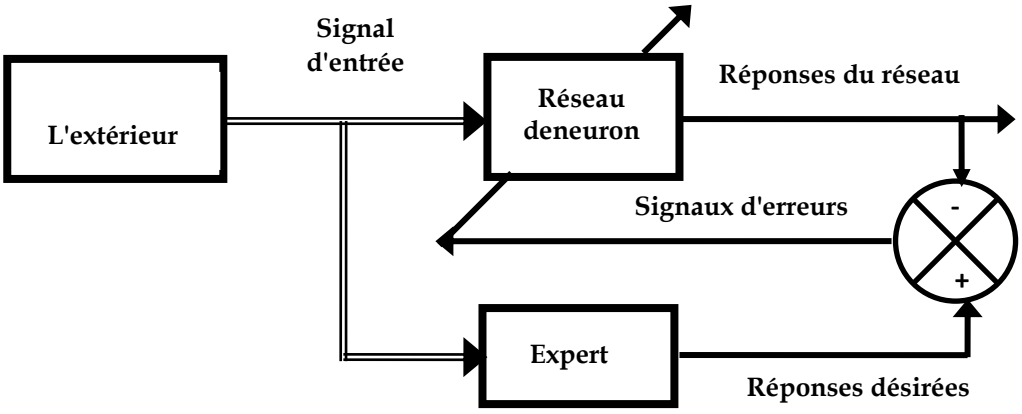
Les algorithmes d'apprentissages peuvent se répartir en trois classes :

- Apprentissage non supervisé.
- Apprentissage forcé ou imposé.
- Apprentissage supervisé.

III.2.8.1.1 Apprentissage non supervisé

Cet entraînement se fait sur la base d'informations locales existant à l'entrée. Il représente la capacité des réseaux de neurones à apprendre sana connaître la sortie désirée. Dans ce cas, le réseau organise lui-même les entrées qui lui sont présentées de façon à minimiser un critère de

performance donné. Les informations d'entrée sont présentées au réseau et des catégories internes sont formées par une auto-organisation du réseau. Cet apprentissage est dit aussi compétitif du moment où il y a une compétition entre les unités du réseau à représenter le



vecteur d'entrée figure III.11.

Figure III.11: Apprentissage non supervisé.

III.2.8.1.2. Apprentissage forcé ou imposé

Dans cet apprentissage on indique seulement au réseau si la sortie est bonne ou mauvaise en induisant ainsi une variation sélective des poids de connexions.

III.2.8.1.3. Apprentissage supervisé

L'apprentissage supervisé correspond au cas où l'on dispose d'exemples d'entrées et de sorties simultanément (c'est-à-dire les entrées et les sorties désirées correspondantes). On cherche alors à construire un modèle capable de prédire et donner la valeur de la sortie désirée connaissant celle de l'entrée et fournit un signal d'erreur quand une erreur est établie ; en minimisant celle-ci, on a un outil d'optimisation des paramètres internes du réseau qui sont les poids synaptiques. Cette procédure est répétée jusqu'à qu'un critère de performance soit satisfait figure III.12**.**

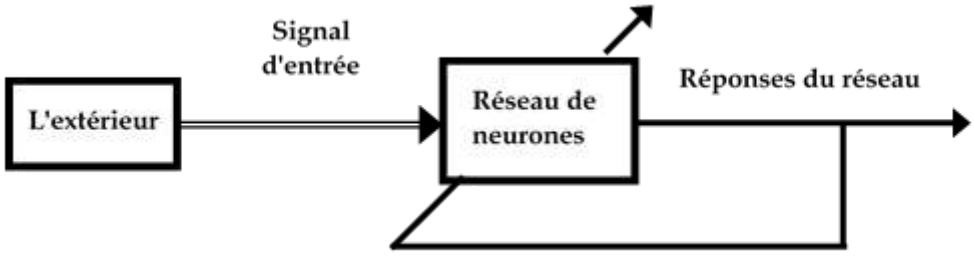


Figure III.12: Apprentissage supervisé.

Le réseau de neurone génère une ou plusieurs valeurs de sorties basées sur la performance de calcul des valeurs d'entrées. Les résultats de ces calculs dépendent des valeurs des poids assignés à chaque entrée obtenue après la phase d'apprentissage.

La rétro propagation est la méthode d'apprentissage supervisé la plus utilisée pour l'entraînement des réseaux statiques et qui sera utilisée pour notre application.

Une fois l'apprentissage effectué, le réseau de neurones acquis la capacité de réaliser la tache prévue.

III.2.8.2. Algorithme de la rétro-propagation

La règle de la rétro-propagation est la règle la plus utilisée pour l'apprentissage supervisé des réseaux de neurones.

Le terme "rétro-propagation" est utilisé pour décrire l'apprentissage du réseau de neurones de type MLP utilisant la descente du gradient appliquée à la fonction de la somme des erreurs quadratique, mais elle peut être appliquée à n'importe quelle architecture à fonctions d'action dérivables.

Le principe de cet algorithme est de propager le signal de la couche d'entrée vers la couche de sortie (propagation avant), calculer ensuite l'erreur commise entre les sorties désirées et les sorties calculées par le réseau, et enfin de rétro propager cette erreur de la sortie vers l'entrée : ainsi, la rétro propagation de l'erreur est utilisée dans l'ajustement des poids synaptiques du réseau. Le réseau multicouche est présenté comme suit figure III.13 **:**

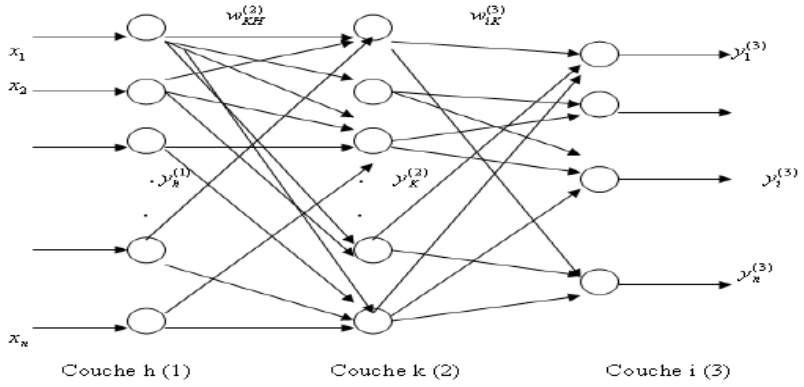


Figure III.13: Réseau de neurones multicouche.

La somme pondérée peut être présentée dans la formule suivante :

$$Neti = \sum_{j=0}^{N} WijXj \qquad \text{(III.39)}$$

Tel que :

- *Xj :* est l'état du neurone de la couche précédente.
- Wij : Est le poids de la connexion reliant le neurone cible i au neurone émetteur *j*.
- *N* : le nombre de neurone dans la couche émettrice.

Les neurones auront à la sortie :

$$y_i = f(Net_i) = \frac{1}{(1+\exp(-Net_i))} \tag{III.40}$$

Où :

$f(Net_i)$: est la fonction sigmoïde qui a pour dérivée :

$$f'(Net) = f(Net)(1-f(Net)) \tag{III.41}$$

L'erreur quadratique est décrite par la formule suivante

$$E = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}(y_i - y_{des(i)})^2 \tag{III.42}$$

Avec :

$y_{des(i)}$ *:* la sortie désirée du neurone *i* de la sortie.

Calculons le gradient de cette erreur par rapport au poids $w_{KH}^{(2)}$.

$$\frac{\delta E}{\delta W_{KH}^{(2)}} = \sum_{i \in couche(3)} \frac{\delta E}{\delta Net_i^{(3)}} \cdot \frac{\delta Net_i^{(3)}}{\delta w_{KH}^{(2)}} \tag{III.42}$$

$$\frac{\delta E}{\delta Net_i^{(3)}} = \frac{\delta E}{\delta y_i^{(3)}} \cdot \frac{\delta y_i^{(3)}}{\delta Net_i^{(3)}} \tag{III.43}$$

Sachant que :

$$\frac{\delta E}{\delta y_i^{(3)}} = (y_i^{(3)} - y_{des}) \tag{III.44}$$

$$\frac{\delta y_i^{(3)}}{\delta Net_i^{(3)}} = f'(Net^{(3)}) \tag{III.45}$$

De l'équations (III.44) et (III.45) on obtient la formule (III.46) :

$$\frac{\delta E}{\delta Net_i^{(3)}} = (y_i^{(3)} - y_{des}) f'(Net^{(3)}) \tag{III.46}$$

Et pour $\frac{\delta Net_i^{(3)}}{\delta w_{KH}^{(2)}}$ on aura :

$$\begin{aligned}\frac{\delta\, Net_i^{(3)}}{\delta\, w_{KH}^{(2)}} &= \frac{\delta}{\delta\, w_{KH}^{(2)}}\left[\sum_{i\in couche(2)} w_{iK}^{(3)}\, y_K^{(2)}\right] \\ &= w_{iK}^{(3)}\,\frac{\delta}{\delta\, w_{KH}^{(2)}}\Big(\sum_{i\in couche(2)} y_K^{(2)}\Big) \\ &= w_{iK}^{(3)}\,\frac{\delta}{\delta\, w_{KH}^{(2)}}\left[\sum_{i\in couche(2)} \big(f(w_{KH}^{(2)}\, y_h^{(1)})\right] \\ &= w_{iK}^{(3)}\; f'(Net^{(2)})\frac{\delta}{\delta\, w_{KH}^{(2)}}\left[\sum_{i\in couche(2)} w_{KH}^{(2)}\, y_h^{(1)}\right]\end{aligned} \tag{III.47}$$

$$\begin{aligned}&= w_{iK}^{(3)}\; f'(Net^{(2)})\frac{\delta}{\delta\, w_{KH}^{(2)}}\left[\sum_{i\in couche(2)} w_{KH}^{(2)}\, y_h^{(1)}\right] \\ &= w_{iK}^{(3)}\; f'(Net^{(2)})\, y_h^{(1)}\end{aligned} \tag{III.48}$$

En remplaçant l'équation (III.47) et (III.48) dans l'équation (III.44) on aura l'expression de gradient d'erreur :

$$\frac{\delta E}{\delta\, w_{KH}^{(2)}} = \sum_{i\in couche(3)} (y_i^{(3)} - y_{des})\, f'(Net^{(3)})\; w_{iK}^{(3)}\; f'(Net^{(2)})\; y_h^{(1)} \tag{III.49}$$

Par notation :

$$\delta_i^{(3)} = (y_i^{(3)} - y_{des})\, f'(Net^{(3)}) \tag{III.50}$$

Alors la formule (III.51) devient :

$$\frac{\delta E}{\delta\, w_{KH}^{(2)}} = \sum_{i\in couch(3)} \delta_i^{(3)} w_{iK}^{(3)}\; f'(Net^{(2)})\, y_h^{(1)} \tag{III.52}$$

$$= \left[\sum_{i\in couche(3)} \delta_i^{(3)} w_{iK}^{(3)}\right] f'(Net^{(2)}) y_h^{(1)} \tag{III.53}$$

Et par notation :

$$\delta_K^{(2)} = \left[\sum_{i\in couche(3)} \delta_i^{(3)} w_{iK}^{(3)}\right] f'(Net^{(2)}) \tag{III.54}$$

Alors la formule (III.54) devient :

$$\frac{\delta E}{\delta\, w_{KH}^{(2)}} = \delta_K^{(2)}\; y_h^{(1)} \tag{III.55}$$

Les poids de la couche 2 seront ajustés par la règle suivante :

$$\Delta w_{KH}^{(2)} = -\alpha\, \delta_K^{(2)}\; y_h^{(1)} \tag{III.56}$$

Tel que α : est le pas d'apprentissage.

D'une manière générale :

$$\Delta w_{KH}^{(j)} = -\alpha \, \delta_K^{(j)} \, y_h^{(j-1)} \tag{III.57}$$

Où l'erreur $\delta_K^{(j)}$ vaut :

- Pour les neurones de la dernière couche :

$$\delta_K^{(j)} = (y_K^{(j)} - y_{des}) \tag{III.58}$$

- Pour les neurones d'une couche interne :

$$\delta_K^{(j)} = \left[\sum_{i \in couche(j+1)} \delta_i^{(j+1)} \, w_{iK}^{(j+1)} \right] f'(Net^{(j)}) \tag{III.59}$$

III.2.8.3. Résumé de l'algorithme de la rétropropagation

Cet algorithme suit les étapes suivantes :

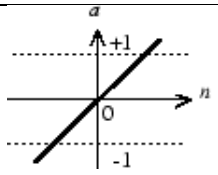
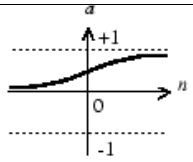
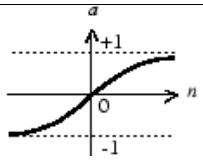
1. Initialiser les poids à des petites valeurs et les seuils du réseau.
2. Insérer à l'entrée du réseau une observation (exemple) de la base de données en forme de vecteur de caractéristique, puis calculer sa valeur d'activation et sa fonction d'activation selon les formules (III.40) et (III.41).
3. Évaluer le signal d'erreur des sorties du réseau en utilisant la formule (III.45).
4. Ajuster les poids en utilisant la formule (III.51).
5. Évaluer le signal d'erreur pour chaque couche cachée en utilisant la formule (III.49).
6. Ajuster les poids de la couche cachée en utilisant la formule (III.55).
7. Répéter les étapes de **2** à **6** pour l'ensemble des observations de la base d'apprentissage tant que le critère d'arrêt n'a pas été atteint.

III.2.9. Fonctions d'activation

La fonction d'activation calcule la valeur de l'état du neurone qui est transmise aux neurones avals. La fonction d'activation sert aussi à introduire une non-linéarité dans le fonctionnement du neurone. A la différence des neurones biologiques dont l'état est binaire, la plupart des fonctions de transfert sont continués, offrant une infinité de valeurs possibles comprises dans l'intervalle [0, +1] ou [-1 , +1]. Il existe de nombreuses formes possibles pour la fonction de transfert. Le tableau II.2 résume quelques fonctions de transfert utilisées dans le programme de calcul techniques MATLAB® (Hagan et al., 1995).

En outre, du fait que la continuité et la différenciabilité 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. Selon Samara singhe (2006) la fonction linéaire est plus appropriée pour les neurones de sorties alors que les fonctions de sigmoïdes sont plus appropriées pour les neurones des couches cachées.

Tableau III.4. Fonctions de transferts usuelles, a = f(t)

Nom de la fonction	Relation entré /sortie	Graphe de la fonction	Fonction MATLAB® correspondante
Linéaire	$a = n$		*purelin*
Logistique (sigmoide logarithmique)	$a = \frac{1}{1+e^{-n}}$		*logsig*
Tangente hyperbolique	$a = \frac{e^{+n}-e^{-n}}{e^{+n}+e^{-n}}$		*tansig*

III.2.10. Procédure de modélisation neuronale

Le modèle boite noire constitue la forme la plus primitive de modèle mathématique: il est réalisé uniquement à partir de données expérimentales ou d'observations ; il peut avoir une valeur prédictive, dans un certain domaine de validité, mais il n'a aucune valeur explicative (Dreyfuss et al., 2002). A l'opposé, un modèle de connaissance, que l'on pourrait qualifier de boite blanche, est issu de l'analyse des phénomènes physiques, chimiques, biologiques, etc., dont résulte la grandeur que l'on chercher à modéliser. Ces phénomènes sont mis en équation à l'aide des connaissances théoriques disponibles au moment de l'élaboration du modèle. La démarche scientifique s'efforce, dans la mesure du possible, de construire des modèles de connaissance : l'élaboration d'un modèle de connaissance nécessite l'existence d'une théorie, alors qu'un modèle boite noire requiert seulement la disponibilité de mesures.

Entre la boite noire et le modèle de connaissance se situe le modèle semi- empirique, ou modèle boite grise, qui contient à la fois des équations résultant d'une théorie, et des équations purement empiriques, résultant d'une modélisation de type boite noire (Dreyfuss et al., 2002).

Les réseaux de neurones constituent le plus souvent des modèles boite noire, néanmoins dans certaines conditions, ils peuvent être utilisés avec profit dans le cadre de modèles boite grise.
Un modèle statique est régi exclusivement par des équations algébriques ; un modèle dynamique, en revanche, obéit à des équations différentielles et à des équations algébriques (Dreyfuss et al., 2002). Nous examinerons en bref, exclusivement, dans ce qui suit la conception d'un modèle statique type boite noire, réalisé à l'aide de réseaux de neurones bouclés (MLP) du fait qu'il a un lien direct avec le thème de ce travail.
L'objectif de la modélisation boite noire est de trouver, à partir des données ou des mesures disponibles, une relation déterministe, si elle existe, entre les variables d'entrées du modèle *x* et la grandeur à modéliser *y*.

La procédure de développement d'un réseau de neurone qui répond à une modélisation statique peut se résumer aux points suivants :

1. Sélection des données
2. Collecte des données
3. Séparation des bases de données
4. Normalisation des données
5. Choix du type de réseau de neurones
6. Choix du nombre de neurones dans la couche cachée
7. Choix de la fonction de transfert
8. Estimation des paramètres ou apprentissage
9. Validation et généralisation

III.2.10.1. Sélection des données

Lorsqu'on conçoit un modèle à partir de mesures, il est indispensable que l'ensemble des variables d'entrée soit aussi réduit que possible ; en effet, à chaque entrée du modèle correspond un nombre de paramètres égal au nombre de neurones cachés. Il est donc nécessaire

- Que la représentation des entrées soit aussi compacte que possible,
- Que la représentation des entrées contienne tous les facteurs pertinents par rapport à la grandeur à modéliser, mais seulement ceux-ci. En effet, la présence de variables qui ont, sur la grandeur à modéliser, moins d'influence que les perturbations ou le bruit, entraîne celle de paramètres superflus et introduit des variations non significatives sur les variables d'entrées, qui constituent autant de sources d'erreur pour le modèle (Dreyfuss et al., 2002).

Avant la conception d'un modèle neuronale, il convient donc de procéder à une sélection des entrées. Cette sélection revêt deux aspects :

- Réduction de la dimension de l'espace de représentation des variables du modèle,
- Élimination des entrées qui n'ont qu'une faible influence sur la sortie.

III.2.10.2. Collecte des données

Une fois les entrées pertinentes du modèle sont bien connues, l'objectif de cette étape est de les recueillir, à la fois pour développer (l'apprentissage) le réseau de neurones et pour le tester. La base de données reconstituée doit être représentative des données susceptibles d'intervenir en phase d'utilisation du système neuronal.

III.2.10.3. Séparation des bases de données

Afin de développer un modèle neuronal, il est nécessaire de disposer d'au moins deux bases de données : une base pour effectuer l'apprentissage et une autre pour valider le réseau obtenu et déterminer ses performances. On peut utiliser une troisième base de données, si elle est disponible, pour tester le réseau. Il n'y a pas de règle précise pour déterminer le partage de manière quantitative des données. Il résulte souvent d'un compromis tenant compte du nombre de données dont on dispose, l'essentiel, est que la base de données consacrées à l'apprentissage doit être la plus importante. Il est important de souligner que les sous-ensembles formés à partir de la base de données de départ devront être représentatifs de celle-ci.

III.2.10.4. Normalisation des données

Avant tout apprentissage, il est indispensable de normaliser et de centrer toutes les variables d'entrée. En effet, si des entrées ont des grandeurs très différentes, celles qui sont petites n'ont pas d'influence sur l'apprentissage. Il existe plusieurs approches de normalisation des données dont le choix dépend de la nature des données et de la fonction à approximer.

III.2.10.5. Choix du type de réseau de neurones

Comme il s'agit d'une modélisation statique type boite noire pour approcher une fonction bornée et continue, la meilleure approche neuronale envisageable est celle des MLP à une seule couche cachée.

III.2.10.6. Choix du nombre de neurones dans la couche cachée

Il n'existe pas de règle permettant de prévoir à l'avance le nombre de neurones dans la couche cachée. On pourrait penser qu'en plaçant un grand nombre de neurones dans la couche cachée, on obtiendrait systématiquement de meilleurs résultats. Mais il convient de prendre garde d'une part au temps de calcul (plus le nombre de neurones placés dans la couche cachée est important,

plus le temps de calcul est long), d'autre part au risque de sur apprentissage (diminue la capacité de généralisation du réseau) ou de sous apprentissage lorsque leur nombre est insuffisant.

D'autre part, nous savons que le nombre des paramètres croit linéairement avec le nombre des variables d'entrées du modèle (parcimonie). Il va falloir donc trouver un compromis ente la parcimonie et le sur ou le sous apprentissage.

III.2.10.7. Choix de la fonction de transfert

La fonction de transfert neuronale, que l'on appelle aussi fonction d'activation, est la fonction mathématique appliquée à la sortie de chaque neurone. Là encore, il n'existe pas de méthode permettant de prévoir à priori quelle sera la fonction qui donnera les meilleurs résultats. Mais pour les MLP, il faut des fonctions de type sigmoïde pour les neurones de la couche cachée et généralement une fonction linéaire pour le neurone de la couche de sortie.

III.2.10.8. Estimation des paramètres ou apprentissage

Pour les modélisations statiques au moyen des MLP, il s'agit de faire un apprentissage supervisé.

Le critère d'arrêt de l'apprentissage est souvent calculé à partir d'une fonction de coût, caractérisant l'écart entre les valeurs de sortie obtenues et les valeurs désirées. Ce qui permet un arrêt adéquat de l'apprentissage pour obtenir de bonnes performances de généralisation.

L'obtention des paramètres architecturaux optimaux se fera par comparaison des performances obtenues pour différentes architectures de réseaux de neurones.

III.2.10.9. Validation et généralisation

La validation consiste à tester le réseau après ou au cours de l'apprentissage avec des données proches des données utilisées lors de la phase d'apprentissage. Les résultats de ce test permettront au modèle d'éviter les situations de sous ou de sur apprentissage. En revanche la généralisation s'effectue avec des données tout à fait nouvelles et différentes de la base de données de départ. Elle permet de savoir si le réseau a développé une capacité de généralisation assez performante.

III.3. ANFIS

III.3.1. Introduction

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 été définit et développée ces dernières années, loin d'être uniformiser, et parfois équivoque et confuse. Afin de clarifie les définitions, nous proposons dans ce chapitre une présentation bref des quelques types des systèmes Neuro-flous et présentation plus détailler de L'ANFIS.

III.3.2. Définition

Le système Neuro-Flous se reporte à la manière d'appliquer de diverses techniques d'apprentissage développer à la littérature de réseau de neurone aux systèmes d'inférence flou.

Le système neuro-flous est un système multicouche qui comprend les éléments de base et les fonctions traditionnelles des systèmes de commande avec la logique floue.

Grâces à leurs capacités d'étude intrinsèque, la puissance de calcul numérique, la tolérance aux pannes et la bonne adaptabilité, ces systèmes ont été appliqués avec succès aux différentes applications.

III.3.3. Avantages et inconvénients de la logique floue et des RN

L'utilisation conjointe des RN et de la logique floue, permet de tirer les avantages des deux méthodes: les capacités d'apprentissage de la première et la lisibilité et la souplesse de la seconde.

Afin de résumer l'apport du neuro-flou, le tableau III.5 regroupe les avantages et les inconvénients de la logique floue et des réseaux de neurones.

Les systèmes neuro-flous sont créés afin de synthétiser les avantages et de surmonter les inconvénients des réseaux neuronaux et des systèmes flous. De cette manière, les algorithmes d'apprentissage peuvent être employés pour déterminer les paramètres des systèmes flous.

Ceci revient à créer ou améliorer un système flou de manière automatique, au moyen des méthodes spécifiques aux réseaux neuronaux (Glorennec, 1996).

Tableau III.5. Comparaison entre la logique floue et les RN.

Réseaux de neurones (RN)	**Logique floue**
Avantages	
– Le modèle mathématique non requis. – Aucune connaissance basée sur les règles. – Plusieurs algorithmes d'apprentissage sont disponibles.	– Le modèle mathématique non requis – La connaissance antérieure sur les règles peut être utilisée – Interprétabilité.

Inconvénients	
– Boite noire. – L'adaptation aux environnements et le réapprentissage est souvent obligatoire. – Choix du pas d'apprentissage. – Aucune garantie sur la convergence de l'apprentissage.	– Les règles doivent être disponibles. – Ne peut pas apprendre – Adaptation difficile au changement de l'environnement. – Aucune méthode formelle pour l'ajustement (par tâtonnement).

III.3.4. Les différentes combinaisons neuro-floues

Il existe quatre grandes catégories de combinaisons des réseaux de neurones avec la logique floue (Glorennec, 1996).

III.3.4.1. Réseau flou neuronal

Des techniques floues sont utilisées pour augmenter les possibilités d'apprentissage ou l'exécution d'un réseau neuronal. Ce genre d'approche ne doit pas être confondu avec les approches mixtes.

III.3.4.2. Système neuronal/flou simultanément

Le réseau neuronal et le système flou fonctionnent ensemble sur la même tâche, mais sans s'influencer, c'est-à-dire, ni l'un ni l'autre n'est employé pour déterminer les paramètres de l'autre. Habituellement le réseau neuronal traite les entrées, ou post-traite les sorties du système flou.

III.3.4.3. Modèles neuro-flous coopératifs

Le réseau neuronal est employé pour déterminer les paramètres (les règles et les ensembles flous) d'un système flou. Après la phase d'apprentissage, le système flou fonctionne sans le réseau neuronal. C'est une forme simple des systèmes neuro-flous.

III.3.4.4. Modèles neuro-flous hybrides

Les approches neuro-floues modernes sont de cette forme. Un réseau neuronal et un système flou sont combinés dans une architecture homogène. Le système peut être interprété comme un réseau neuronal spécial avec des paramètres flous ou comme un système flou mis en application sous une forme distribuée parallèle. Notre étude s'particulièrement à ce type d'architecture.

III.3.5. Optimisation d'un Système d'Inférence Floue

L'optimisation d'un SIF se décompose en deux sous-problèmes (Glorennec, 1999) :

- **Optimisation structurelle**

Il s'agit de déterminer le nombre optimal des règles, le nombre des fonctions d'appartenance pour chaque variable, les opérateurs de conjonction, de disjonction et d'implication, la technique de défuzzification.

- **Optimisation paramétrique**

Une fois la structure est choisie, le problème est le placement optimal des fonctions d'appartenance d'entrée et de sortie, les paramètres définissant les sorties des règles.

Citons quelques méthodes d'optimisation :

- Méthode de descente du gradient.
- Méthode de Newton.
- Le Recuit simulé.
- Broyden-Fletcher-Goldfard-Shanno (BFGS).
- Les Algorithmes génétiques 6. Méthode des moindres carrés.

Le choix d'un algorithme d'optimisation est un élément critique dans l'efficacité d'une architecture floue. On demande en général à un tel algorithme un certain nombre de propriétés par exemple : Il faut qu'il soit efficace, c'est-à-dire qu'il permette d'atteindre la meilleure solution en un temps acceptable ; et sa mise en œuvre doit être la plus simple possible.

III.3.6. Description des réseaux Neuro-Flou utilisés ANFIS (Adaptative neuro-fuzzy inference systems)

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* est ***A1*** et *y* est ***B1*** ALORS f1= p1 *x*+q1 *y*+r1 (III.60)

Règle2 : SI *x* est ***A2*** et *y* est ***B2*** ALORS f2= p2 *x*+q2 *y*+r2 (III.61)

L'ANFIS à une architecture posée par cinq couches comme représenté sur la figure III.14.

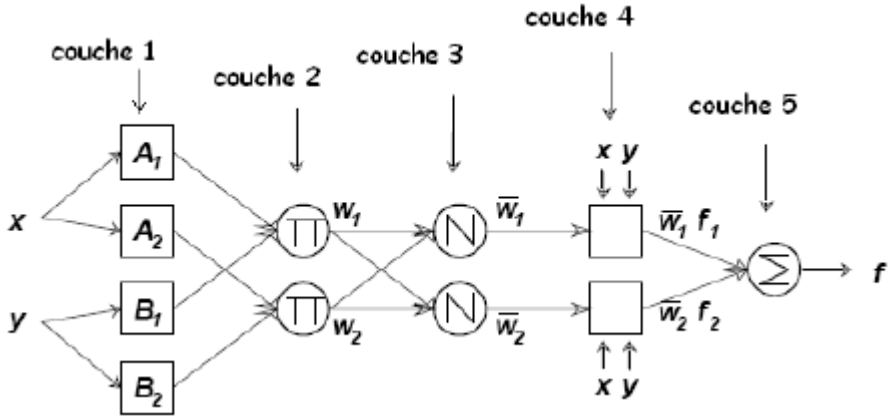


Figure III.14: Architecture d'ANFIS.

Première couche

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

$$f_i^1 = U_{Ai}(x) \tag{III.62}$$

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

$$Triangle: U(x) = \max\left(min\left(\frac{x-a}{b-a}, \frac{c-x}{c-b}\right), 0\right) \tag{III.63}$$

$$Trapézoidale:\ U(x) = \max\left(min\left(\frac{x-a}{b-a}, 1, \frac{c-x}{c-b}\right), 0\right) \tag{III.64}$$

$$Gaussienne: U(x) = \exp\left(-\frac{(x-c)^2}{\sigma^2}\right) \tag{III.65}$$

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 désigner sous le nom des paramètres de fonction d'appartenance.

Deuxième couche cachée

La deuxième couche cachée sert à calculer le degré d'activation des prémisses. Les neurones de la ces couches 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 : $W = \mu(x)\ \mu(y)$

$$w_k = U(X)\ U(Y) \tag{III.66}$$

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

Troisième couche

La troisième couche cachée normalise de degré d'activation des règles. Chaque neurone dans cette couche est un neurone de cercle noté N. le i^{ème} neurone calcule le rapport entre i^{ème} poids de règles et la somme de tous les poids des règles. Cette opération est appelée la normalisation des poids.

$$\overline{W_k} = \frac{w_k}{\sum w_i} \quad \text{(III.67)}$$

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

Quatrième couche

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

$$f_k^4 = \bar{W}_k \times f_k = \bar{W}_k \times (p_k x + q_k y + r_k) \quad \text{(III.68)}$$

Où $\bar{W}_k$est la sortie de la troisième couche, et $(p_k x + q_k y + r_k)$ est l'ensemble des paramètres. Ces paramètres désigner sous le nom les paramètres conséquents.

Cinquième couche

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

$$f^5 = \sum_k \bar{W}_k \times f_k^4 \quad \text{(III.69)}$$

III.4. Algorithme de Libellule (Dragonfly Algorithm)

L'intelligence d'essaims ou bien Swarm Intelligence en Anglais (SI) est un domaine d'étude proposé pour la première fois par Beni et Wang en 1989 (Beni and Wang, 1993). L'étude vise à comprendre les différentes interactions entre des créatures vivantes individuelles pouvant entraîner une intelligence sociale. C'est-à-dire, elle simule et met en œuvre le comportement d'intelligence collective et sociale de toute une population sur la base de règles découvertes entre certains membres de la population (Bonabeau, Dorigo and Theraulaz, 1999). Tharwat et ses collègues (Tharwat, Gabel and Hassanien, 2018) ont résumé les principes régissant le comportement de tout essaim comme suit:

- Principe de séparation: représente l'évitement constant des collisions entre les individus d'une population. Il s'ensuit de l'équation suivante: $S_i = -\sum_{i=1}^{n}(x - x_i)$; où x représente la solution actuelle, et x_i la position dans l'individu i de voisinage, tandis que n est le nombre total de membres dans un voisinage.

- Principe de cohésion: Ce principe est basé sur la tendance des individus à s'arranger vers le point médian de la masse du voisinage et est décrit comme suit:

$$C_i = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i}{n} - x$$

- Principe d'alignement: qui représente la vitesse identique des membres libellules existant dans le même groupe et est défini comme suit: $A_i = \frac{\sum_{i=1}^{n} V_i}{n}$; où V_i est la vitesse de l'individu i de voisinage.

Le mouvement des libellules vers la nourriture dans la nature peut être exprimé par:
$F_i = x^+ + x$; où x^+ représente la position de la nourriture, et leur éloignement de l'ennemi est $E_i = x^- + x$; étant donné x^- est la position de l'ennemi (Mirjalili, 2016).

La localisation / coordonnée d'une libellule est la somme de sa position x et de son pas Δx et peut être exprimée par: $x_{t+1} = x_t + \Delta x_{t+1}$; où t est l'itération en cours, et Δx_{t+1} est déterminé à l'aide de l'équation suivante:

$$\Delta x_{t+1} = sS_i + aA_i + cC_i + fF_i + eE_i + \omega \Delta x_i \qquad \text{(III. 70)}$$

où S_i est la séparation pour x_i, et s est son poids de séparation ; A_i est l'alignement de x_i, et a son poids d'alignement ; C_i est la cohésion de x_i et c son poids ; F_i est l'attraction alimentaire de x_i, et f est le paramètre de nourriture ; E_i est la distraction de l'ennemi et e son facteur ; et ω est le poids d'inertie. Les facteurs $s, a, c, f,$ et e sont déterminés lors de l'optimisation et ont une double action, celle d'exploration et d'exploitation dans l'algorithme de libellule (Dragonfly Algorithm (DA)) (Mirjalili, 2016).

III.5. Conclusion

Il existe de nombreuses utilisations et fonctions possibles avec un ordinateur; développement de jeux, création de pages Web, analyse de données, recherche, calculs, etc. La programmation offre de nombreuses opportunités, le plus important étant, l'apprentissage par machine. Étant donné qu'avec suffisamment de données et un modèle d'apprentissage automatique précis, il est possible de prédire des entités délicates à estimer expérimentalement ou impossible à réaliser. Ainsi, l'aspect le plus intéressant est l'apprentissage automatique, c'est ses applications possibles et déjà réelles.

Les algorithmes et systèmes d'apprentissage automatique ont connu d'importantes avancées ces dernières années grâce à la disponibilité de grands volumes de données et du calcul intensif, sans oublier les avancées intéressantes en optimisation, et c'est la raison pour laquelle, une modélisation du coefficient d'activité à dilution infinie de solutés dans les LIs basée sur des techniques d'apprentissage de la machine semblait prometteuse.

Tout au long de ce chapitre, des techniques d'apprentissage de la machine et algorithmes qui ferons objet d'outils pour la modélisation dans ce travail sont décrites de manière explicite.

Références bibliographiques

Basak, D., Pal, S., Patranabis, D.C., 2007. Support vector regression. Neural Inf. Process. Rev. 11, 203–224.

Cao, L.J., Keerthi, S.S., Ong, C.J., Zhang, J.Q., Periyathamby, U., Fu, X.J., Lee, H.P., 2006. Parallel sequential minimal optimization for the training of support vector machines. IEEE Trans. Neural Networks 17, 1039–1049.

Beni, G., & Wang, J. (1993). Swarm intelligence in cellular robotic systems. In *Robots and biological systems: towards a new bionics?* (pp. 703–712). Springer.

Bonabeau, E., Dorigo, M., & Theraulaz, G. (1999). *Swarm intelligence : from natural to artificial isystems*. Retrieved from https://books.google.fr/books?hl=fr&lr=&id=PvTDhzqMr7cC&oi=fnd&pg=PR11&dq=Bonabeau+E,+Dorigo+M,+Theraulaz+G+(1999)+Swarm+intelligence:+from+natural+to+artificial+systems.+Oxford+University+Press,+Oxford&ots=ykhizQFAKE&sig=m4kRe1Zb82ZdjgiOhjYFIYiKeTc#v=one

Chang, C.-C., Lin, C.-J., 2011. LIBSVM: A library for support vector machines. ACM Trans. Intell. Syst. Technol. 2, 27.

Cornuéjols, A., 2002. Une nouvelle méthode d'apprentissage: Les SVM. Séparateurs à vaste marge. Bull. l'AFIA 51, 14–23.

Cristianini, N., Shawe-Taylor, J., 2000. An introduction to support vector machines and other kernel-based learning methods. Cambridge university press.

Dreyfuss, G., Kim, V.N., Kataoka, N., 2002. MESSENGER-RNA-BINDING PROTEINS AND THE MESSAGES THEY CARRY. Nat. Rev. Mol. Cell Biol. 3, 195–205. doi:10.1038/nrm760

Farag, A., Mohamed, R.M., 2004. Regression using support vector machines: basic foundations.

Flake, G.W., Lawrence, S., 2000. Efficient SVM regression training with SMO, in: Machine Learning. Citeseer.

Gallinari, P., Gascuel, O., 1996. Statistique, apprentissage et généralisation. Application aux réseaux de neurones. Rev. d'intelligence Artif.

Gherghout, Y., Souici-Meslati, L., 2009. Reconnaissance de caractères arabes manuscrits par les séparateurs à vastes marges (svm), in: Proceedings of the International Conference on Applied Informatics (ICAI), Bordj Bou Arreridg-Algeria. pp. 220–223.

Glorennec, P.-Y., 1996. Quelques aspects analytiques des systèmes d'inférence floue. J. Eur. des systèmes Autom. 30, 231–254.

Glorennec, P.Y., 1999. Algorithmes d'apprentissage pour systèmes d'inférence floue. Hermes.

Hagan, M.T., Demuth, H.B., Beale, M.H., 1995. Neural Network Design. Bost. Massachusetts PWS 2, 734. doi:10.1007/1-84628-303-5

Hamel, L.H., 2011. Knowledge discovery with support vector machines. John Wiley & Sons.

Hasan, M., Boris, F., 2006. Svm: Machines à vecteurs de support ou séparateurs à vastes marges. Rapp. Tech. Versailles St Quentin, Fr. Cité 64.

Hoff, K.J., Tech, M., Lingner, T., Daniel, R., Morgenstern, B., Meinicke, P., 2008. Gene prediction in metagenomic fragments: a large scale machine learning approach. BMC Bioinformatics 9, 217.

Jodoin, J.F., 1994. Les Réseaux de neurones. Principes et définitions., Espace géographique. Persée - Portail des revues scientifiques en SHS.

Li, M., 2006. Sequence and text classification: features and classifiers.

Mahé, P., 2003. Rapport de stage Noyaux pour graphes et Support Vector Machines pour le criblage virtuel de molécules.

Mhaskar, H.N., Micchelli, C.A., 1994. Dimension-independent bounds on the degree of approximation by neural networks. IBM J. Res. Dev. 38, 277–284. doi:10.1147/rd.383.0277

Mirjalili, S. (2016). Dragonfly algorithm: a new meta-heuristic optimization technique for solving single-objective, discrete, and multi-objective problems. *Neural Computing and Applications*, *27*(4), 1053–1073. https://doi.org/10.1007/s00521-015-1920-

Murtagh, B.A., Saunders, M.A., 1978. Large-scale linearly constrained optimization. Math. Program. 14, 41–72.

Osuna, E., Freund, R., Girosi, F., 1997. An improved training algorithm for support vector machines, in: Neural Networks for Signal Processing VII. Proceedings of the 1997 IEEE Signal Processing Society Workshop. IEEE, pp. 276–285.

Platt, J., 1998. Sequential minimal optimization: A fast algorithm for training support vector machines.

Schölkopf, B., Smola, A.J., Bach, F., 2002. Learning with kernels: support vector machines, regularization, optimization, and beyond. MIT press.

Schwenker, F., 2001. Solving multi-class pattern recognition problems with tree-structured support vector machines, in: Joint Pattern Recognition Symposium. Springer, pp. 283–290.

Tharwat, A., Gabel, T., & Hassanien, A. E. (2018). Classification of Toxicity Effects of Biotransformed Hepatic Drugs Using Optimized Support Vector Machine. 639. https://doi.org/10.1007/978-3-319-64861-3

Vanderbei, R.J., 1999. LOQO: An interior point code for quadratic programming. Optim. methods Softw. 11, 451–484.

Vapnik, V., 2000. The nature of statistical learning theory. Springer science & business media.

Vapnik, A. V., 1995. The nature of statistical learning theory. Springer-Verlag, New York.

Vapnik, V., Vapnik, V., 1998. Statistical learning theory Wiley. New York 156–160.

CHAPITRE IV

MODÉLISATION DE L'IDAC DE L'EAU DANS LES LIQUIDES IONIQUES

IV. 1. Introduction

Parmi les propriétés physico-chimiques et thermodynamiques étroitement liées aux équilibres de phases des systèmes contenant des liquides ioniques est le coefficient d'activité à dilution infinie. Cette propriété présente un paramètre important et même décisif dans le choix de solvant en applications de séparation liquide-liquide et la distillation extractive. En effet, l'estimation d'IDAC est importante pour :

- Caractériser le comportement des mélanges liquides.
- Ajustement des paramètres du modèle Gibbs Free Energy (par exemple Margules, van Laar, Wilson, NRTL, UNIQUAC).
- Prédire l'existence d'un azéotrope.
- L'estimation des solubilités mutuelles.
- Chromatographes analytiques.
- Criblage des solvants pour l'extraction et les procédés de distillation extractive.
- Le calcul des facteurs de séparation limites nécessaires pour la conception fiable des processus de distillation.
- Le calcul des constantes de Henry et des coefficients de partition.
- Le développement de méthodes prédictives.

Par conséquent, l'estimation de l'IDAC par des méthodes expérimentales ou par le développement de modèles prédictives est devenue indispensable.

Cette partie est consacrée à l'utilisation des méthodes computationnelles basées sur l'intelligence artificielle pour prédire le coefficient d'activité à dilution infinie de l'eau dans les liquides ioniques. Pour cela, une base de données rapportée dans la littérature est analysée et corrélée par des algorithmes d'apprentissage à base de RNA, SVM, LSSVM et ANFIS, pour la régression, afin de développer des modèles corrélatives et/ou prédictives de l'IDAC.

Le présent chapitre est scindé sur une succession de parties dont la première est cette introduction à l'étude expérimentale, une deuxième partie dédiée à la présentation de la méthodologie de travail, une troisième partie ayant pour objectif l'explication du procédé de collecte de la base de données, le choix des paramètres prédictifs, évaluation statistique de ces paramètres, et une étude de sensibilité des différents paramètres d'entrée vis à vis la réponse. Tandis que la quatrième partie est sectionnée en trois contributions. La première contribution comporte la modélisation de l'IDAC de l'eau dans les LIs par RNA et ANFIS pour la régression ; la deuxième contribution comprend la modélisation du même paramètre en utilisant les machines à vecteurs de support SVM et la méthode des moindres carrés de la même machine pour la régression ; et la troisième contribution conçoit une modélisation d'IDAC de solutés organiques et de l'eau dans des LIs de cation Imidazolium en utilisant deux machines à vecteurs de support: le SVM et Libellule-SVM (Dragonfly-SVM) qui est une machine

hybride associant un algorithme de l'intelligence d'essaims à la machine SVM classique. Enfin, ce chapitre s'achève par une conclusion englobant les principaux résultats obtenus et leur explication.

IV. 2. Méthodologie de travail

La présente étude est effectuée selon la procédure de travail illustrée dans la figure 1.

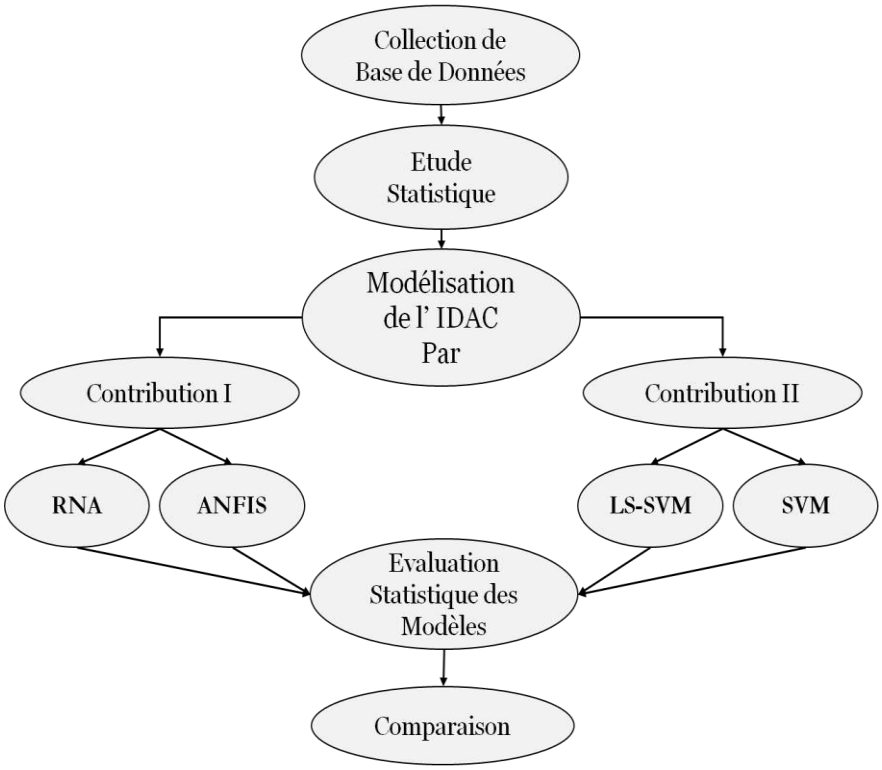


Figure IV.1: Organigramme illustrant la méthodologie de travail.

Des travaux de recherche antérieurs ont rapporté le coefficient d'activité à dilution infinie de l'eau dans plusieurs liquides ioniques à différentes températures obtenues à partir de l'expérience. A notre connaissance, la base de données utilisée dans ce travail est la plus large rapportant l'IDAC de l'eau dans 53 liquides ioniques. Une statistique de la base de données permet de présenter les domaines de chaque variable, la distribution de probabilité de densité et une étude de sensibilité des paramètres d'entrée par rapport à la sortie. Deux contributions sont proposées, la première est basée sur les réseaux de neurones artificiels (RNA) et l'approche système d'inférence neuro-floue adaptatif (ANFIS). L'autre contribution est basée sur un autre type d'apprentissage de la machine fondée sur les vecteurs de support (SVM), et la méthode des moindres carrés de la machine à vecteurs de support. Une évaluation des modèles développés en utilisant différents critères statistiques détermine la précision et la robustesse de chaque modèle. Enfin, l'étude comparative des différents modèles a pour fin la classification des modèles selon leur performance principalement jugée par la capacité de prédiction.

IV. 3. Collection de base de données

IV. 3.1. Source de base de données

La base de données la plus large rapportant le coefficient d'activité à dilution infinie de l'eau dans les liquides ioniques a différentes températures a été extraite de la littérature pour un total de 318 points expérimentaux relatifs à 53 liquides ioniques. Une étude récente faite par Gonfa (Gonfa et al. 2016) et publiée en 2016, a utilisé la même base de données pour la modélisation du coefficient d'activité à dilution infinie de l'eau dans les liquides ioniques. L'étude est basée sur l'utilisation de descripteurs de Profil Sigma d'une molécule qui est la distribution de probabilité d'un segment de surface moléculaire ayant une densité de charge spécifique. Théoriquement, la base de données de profils sigma facilitera la prévision des propriétés thermodynamiques et des comportements de phase à partir de modèles thermodynamiques basés sur COSMO. Les chercheurs ont développé deux modèles de régression multilinéaire. Le premier QSPR modèle prend en considération huit descripteurs de sigma profile et la température comme paramètres d'entrée et le logarithme Népérien de l'IDAC ($\ln \gamma_i^{\infty}$) en tant que sortie ou réponse. Tandis que le deuxième QSPR modèle représente la relation entre les huit descripteurs moléculaires et les valeurs de coefficient d'activité pour chaque température à laquelle des valeurs expérimentales ont été établies. Les résultats ont montré que la deuxième approche où un modèle QSPR / QSAR pour chaque température sans terme de température est développé fournit des estimations d'IDAC légèrement plus précises que le premier modèle.

À la lumière des résultats obtenus, le présent travail utilise la même base de données des coefficients d'activité à dilution infinie expérimental à différentes températures, mais en considérant d'autres paramètres d'entrée en plus de la température pour développer des modèles corrélatifs et/ou prédictifs en utilisant différents algorithmes d'apprentissage de la machine, ce qui s'inscrit sous la modélisation computationnelle basée sur l'intelligence artificielle.

IV.3.2. Choix des variables d'entrée et des variables prédites

La sélection des entrées appropriées est une étape préliminaire de la modélisation. Les entrées doivent être significatives, ce qui signifie qu'elles ont un effet théorique sur la cible (sortie). Dans cette étude, la température est considérée comme une entrée compte tenu du fait que le coefficient d'activité est une propriété thermodynamique, il dépend donc par définition de la température. De plus, comme à la dilution infinie, la molécule de soluté est considérée comme complètement encerclée par des molécules de solvant (dans notre cas par le LI), et que seules des interactions au niveau moléculaire entre le soluté et le solvant ont lieu, la structure 3D du LI est un caractère crucial pour l'estimation du coefficient d'activité à dilution infinie (Alessi, Fermeglia, and Kikic 1991); par conséquent, le volume critique du LI et son poids moléculaire sont considérés comme des variables

prédictives. D'autre part, puisque l'équilibre de phase entre soluté / solvant peut être exprimé par le critère d'iso-fugacité qui est à son tour approximée par la loi de Raoult modifiée pour l'équilibre liquide vapeur suivante :

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad \text{(IV. 1)}$$

où y_i et $x_i$sont la fraction molaire du composant "i" en phase vapeur et liquide, respectivement. P est la pression, γ_i est le coefficient d'activité et P_i^{sat} est la pression saturée du composant i à la température T.

L'équation (IV. 1) peut être écrite comme suit :

$$\gamma_i = \frac{y_i P}{x_i P_i^{sat}} = \frac{y_i}{x_i} \frac{P}{P_i^{sat}} \quad \text{(IV.2)}$$

La pression saturée P_i^{sat} est par définition fonction de la température, d'où alors l'équation (IV. 2) confirme que γ_i est fonction de la température et de la pression.

D'autre part, la relation entre la température, la pression, le volume et le facteur de compressibilité peut être exprimée par l'équation d'état suivante :

$$PV - ZRT = 0 \quad \text{(IV. 3)}$$

Où Z est le facteur de compressibilité et est fonction de la température réduite T_r, de la pression réduite P_r et du facteur acentrique ω.

$$Z = f(P_r, T_r, \omega) \quad \text{(IV. 4)}$$

Sachant que $P_r = \frac{P}{P_c}$ et que $T_r = \frac{T}{T_c}$

où T_c, P_c sont, respectivement, la température critique et la pression critique du composant.

La combinaison des équations (IV. 3), (IV. 2) et (IV. 4) montre que le coefficient d'activité γ_i dépend théoriquement des propriétés critiques (T_c, P_c, V_c) et du facteur acentrique (ω) du composant ; ce qui justifie le choix de T_c, P_c et ω comme entrées supplémentaires dans le processus de modélisation.

Le coefficient d'activité à dilution infinie $\gamma_i$est généralement exprimé sous forme de $\ln\gamma_i$dans les équations d'état qui régissent l'équilibre de phase vapeur-liquide, et c'est la raison pour laquelle dans le présent travail "$ln\gamma_i$" est considéré comme variable de réponse, autrement appelé, paramètre de sortie pour la modélisation.

IV. 3.3. Calcul des propriétés critiques des liquides ioniques

Le point critique d'un corps pur est le point du diagramme température-pression où s'arrête la courbe d'équilibre liquide-gaz. Le long de cette courbe, la différence de masse volumique entre liquide et gaz, $\rho_l - \rho_g$, diminue jusqu'à s'annuler au point critique. En ce point, généralement noté C en français, toutes les propriétés des deux phases (indice de réfraction, chaleurs massiques, etc.) deviennent identiques. Aux températures et pressions supérieures à celles du point critique on ne

peut plus distinguer une phase liquide d'une phase gaz, on passe continûment des propriétés d'un liquide (à haute pression et relativement basse température) à celles d'un gaz (à relativement basse pression et haute température) : le corps pur est alors qualifié de fluide supercritique.

Il est important de mentionner que chaque liquide ionique comme n'importe quel corps pur a des propriétés critiques, T_c, P_c, V_c, et ω qui lui sont spécifiques. D'habitude, ces propriétés critiques sont estimées expérimentalement, mais dans le cas de liquides ioniques, ces propriétés sont calculées par la méthode de contribution de groupe adoptée par Valderrama au début de 2007 (J O Valderrama and Robles 2007), puis révisée en 2012 (José O Valderrama, Forero, and Rojas 2012), où la densité prédite versus expérimentale des LI était une mesure permettant de valider la précision de cette méthode. La méthode a montré une très bonne précision dans le calcul des propriétés des composants purs de 1630 liquides ioniques de masse moléculaire allant de 77 à 1730 g / mol (José O Valderrama, Forero, and Rojas 2015).

Dans notre cas, la méthode de contribution de groupe de Joback et Reid adoptée par Valderrama pour le calcul des propriétés critiques des LIs est choisie parce qu'elle est la meilleure et la plus largement utilisée par les chercheurs dans le cas des liquides ioniques (José O Valderrama, Forero, and Rojas 2015).

IV. 3.4. Analyse statistique de la base de données

IV. 3. 4. 1. Distribution de probabilité de densité

L'estimation de la fonction de lissage du noyau est une représentation non paramétrique de la fonction de densité de probabilité (pdf) d'une variable aléatoire. Une distribution de noyau peut être utilisée lorsqu'une distribution paramétrique ne peut pas décrire correctement les données ou lorsqu'il est souhaitable d'éviter de formuler des hypothèses sur la distribution des données. Une distribution de noyau est définie par une fonction de lissage et une valeur de bande passante (BANDWIDTH), qui contrôlent le lissage de la courbe de densité résultante.

L'estimateur de densité de noyau est la PDF estimée d'une variable aléatoire. Pour toute valeur réelle de x, la formule des estimateurs de la densité du noyau est donnée par :

$$\hat{f}_h(x) = \frac{1}{nh}\sum_{j=1}^{n} k\left(\frac{x-x_i}{h}\right) \qquad \text{(IV. 5)}$$

Où x_1, x_2, …, x_n sont des échantillons aléatoires d'une distribution inconnue, n est la taille de l'échantillon, k(.) est la fonction de lissage du noyau et h est la bande passante.

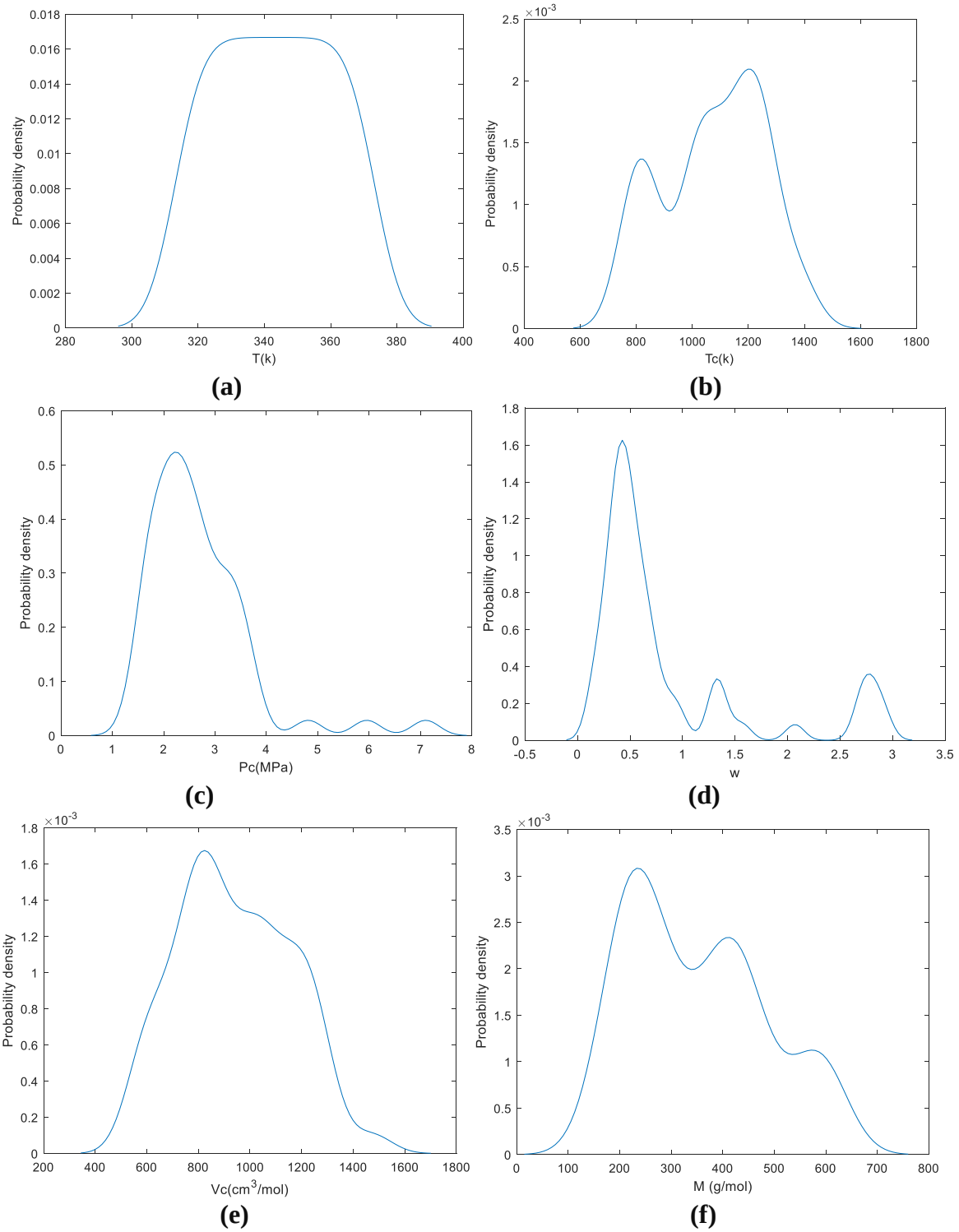


Figure IV. 2: Estimation de densité de noyau des variables T, T_c, P_c, ω, V_c et M illustrée sur les figures (a), (b), (c), (d), (e) et (f), respectivement.

Les pdf des six variables prédictives considérées dans ce travail son t représentées dans la figure IV.2

Vu le progrès dans l'apprentissage en profondeur que connait les méthodes d'apprentissage de la machine, l'utilisation des techniques de régularisation permet d'éviter le problème de sur-apprentissage en particulier dans le cas des réseaux les plus profonds.

IV. 3. 4. 2. Régularisation des paramètres

En mathématiques et statistiques, en particulier dans les domaines de l'apprentissage de la machine et problèmes inverses, la régularisation implique l'introduction d'informations supplémentaires afin de résoudre un problème mal conditionné ou pour empêcher "adaptation excessive. Ces informations sont généralement sous la forme d'une pénalité pour la complexité, comme une restriction à une douceur ou une limitation de norme d'un espace vectoriel.

Dans la présente étude de modélisation basée sur l'apprentissage de la machine, régularisation est utilisé pour prévenir l'adaptation excessive. Parmi les exemples typiques de régularisation de l'apprentissage statistique, il y a la régularisation de Tikhonov, la méthode dite des moindres carrés LASSO (Moins absolu et Rétrécissement Opérateur de sélection), souvent désignée par L1, et norme L2, appelée aussi régularisation Ridge qui est généralement utilisée avec les machines à vecteurs.

IV. 3. 4. 2. 1. Régularisation par LASSO

- Lasso avec fonction Linéaire: X2f(x) = 'Linear'

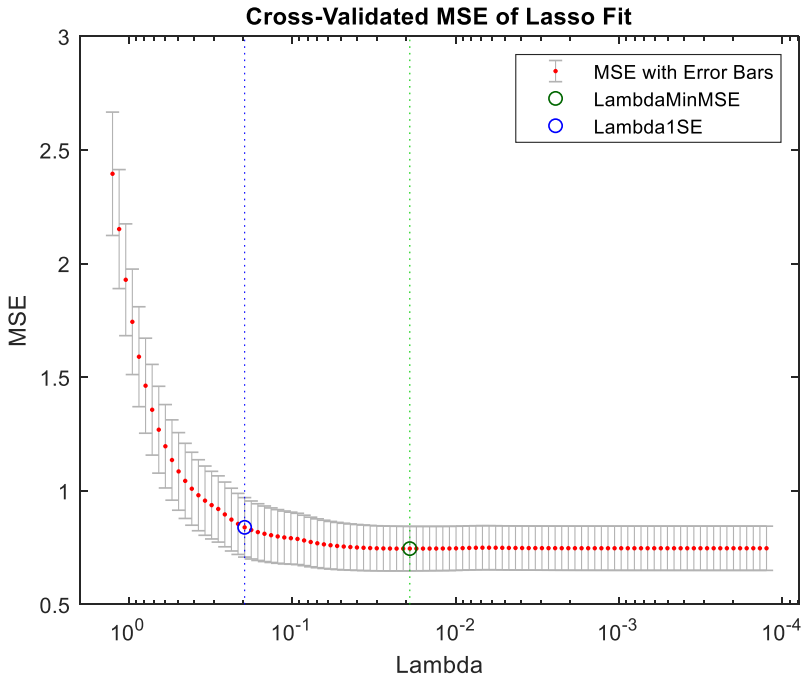


Figure IV. 3: Régularisation Lasso dans le cas de fonction linéaire.

- Lasso avec fonction interaction: X2f(x) = 'interaction'

Matrice des paramètres d'entrée et leur interactions est comme suit:

$$\begin{bmatrix} 1 & X_{11} & X_{21} & \dots & X_{61} & X_{11}X_{21} & X_{11}X_{31} & \dots & X_{11}X_{61} & X_{21}X_{31} & X_{21}X_{41} & \dots & X_{21}X_{61} & \dots & X_{51}X_{61} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 1 & X_{1k} & X_{2k} & \dots & X_{6k} & X_{1k}X_{2k} & X_{1k}X_{3k} & \dots & X_{1k}X_{6k} & X_{2k}X_{3k} & X_{2k}X_{4k} & \dots & X_{2k}X_{6k} & \dots & X_{5k}X_{6k} \end{bmatrix}$$

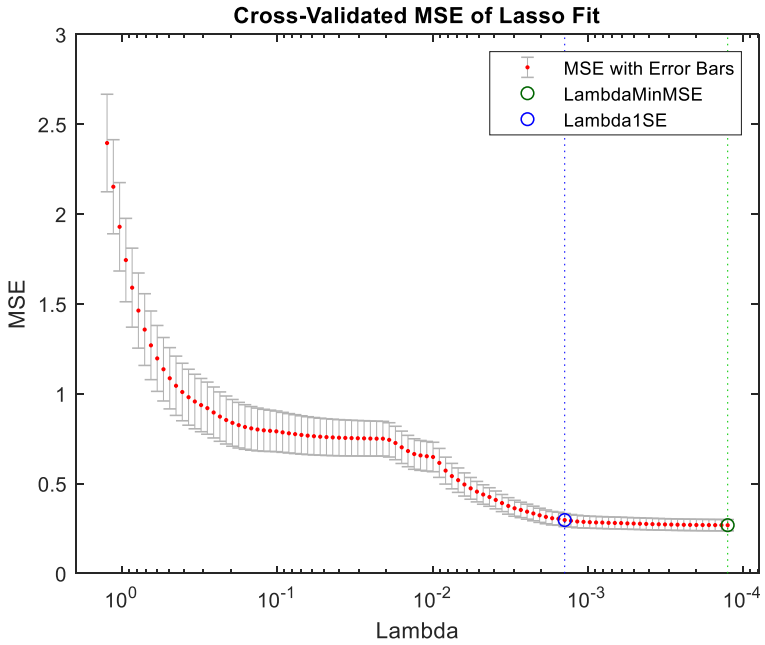


Figure IV. 4: Régularisation Lasso dans le cas de fonction interaction.

- **Lasso avec fonction quadratique:** X2f(x)= 'Quadratic'

Matrice des paramètres d'entrée et leur interactions prises en considération est la suivante:

$$\begin{bmatrix} 1 & X_{11} & X_{21} & \dots & X_{61} & X_{11}X_{21} & X_{11}X_{31} & \dots & X_{11}X_{61} & X_{21}X_{31} & X_{21}X_{41} & \dots & X_{21}X_{61} & \dots & X_{51}X_{61} & X_{11}^2 & \dots & X_{61}^2 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots[\ ] & \vdots & \vdots \\ 1 & X_{1k} & X_{2k} & \dots & X_{6k} & X_{1k}X_{2k} & X_{1k}X_{3k} & \dots & X_{1k}X_{6k} & X_{2k}X_{3k} & X_{2k}X_{4k} & \dots & X_{2k}X_{6k} & \dots & X_{5k}X_{6k} & X_{1k}^2 & \dots & X_{6k}^2 \end{bmatrix}$$

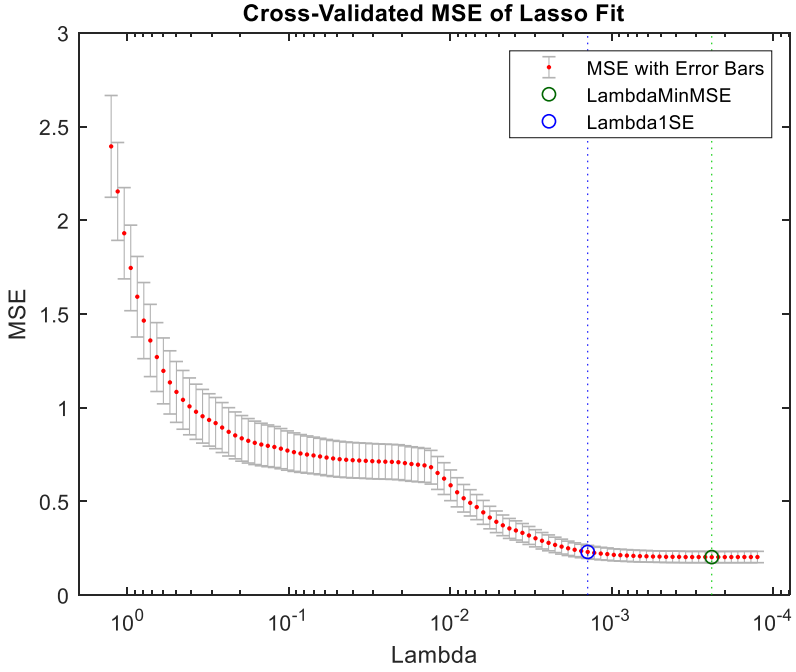


Figure IV. 5: Régularisation Lasso dans le cas de fonction quadratique.

- **Lasso Pure-quadratique:** X2f(x)= 'Purequadratic'

Matrice des paramètres d'entrée et leur interactions contemplées est:

$$\begin{bmatrix} 1 & X11 & X21 & \dots & X61 & X11^2 & X21^2 & \dots & X61^2 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 1 & X1k & X2k & \dots & X6k & X1k^2 & X2k^2 & \dots & X6k^2 \end{bmatrix}$$

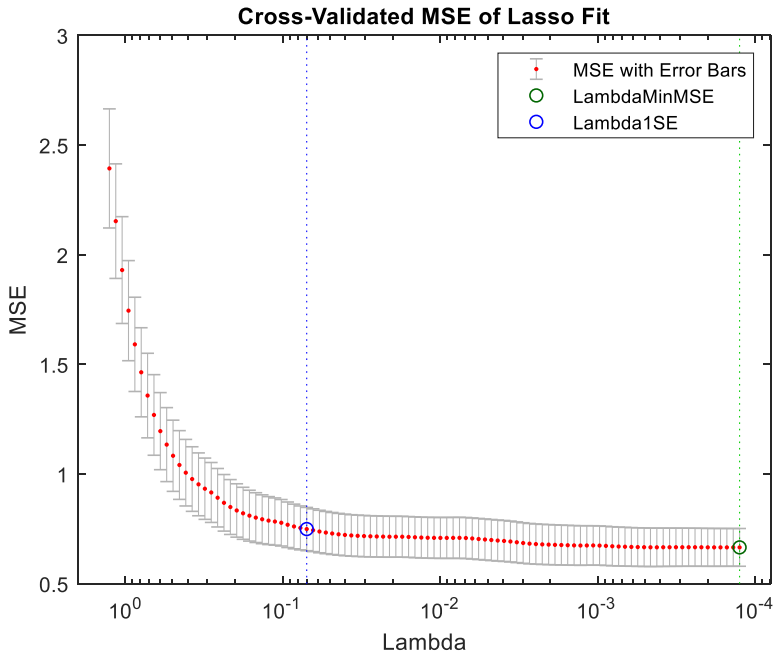


Figure IV. 6: Régularisation Lasso dans le cas de fonction pure-quadratique.

Les résultats démontrent que LASSO peut être un outil utile pour le rétrécissement opérateur de sélection. Lasso a confirmé le bon choix des variables d'entrée et Ceci suggère que la structure identifiée et les paramètres choisis expliquent bien les données expérimentales.

En conclusion, LASSO est une nouvelle approche pour détecter la structure de modèles non linéaires sur-paramétrés dans des situations où d'autres méthodes peuvent être inadéquates. Le principal point ici est que la technique LASSO est clairement se prêtant à l'étude d'un large éventail des systèmes non-linéaires.

IV. 3. 4. 2. 2. Régularisation par Ridge

Tracer les variables prédictives les unes par rapport aux autres permettent de voir s'il y a une relation linéaire entre les deux variables, et cela se fait généralement à l'aide d'outil de confirmation visuel pour affirmer l'indépendance des variables prédictives.

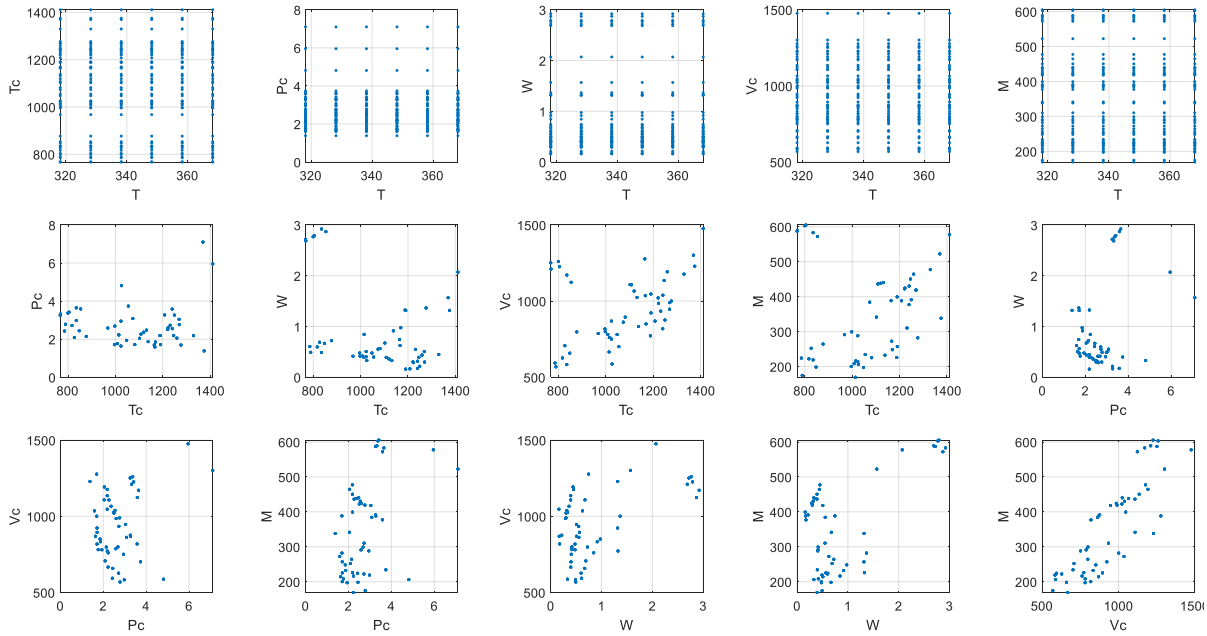


Figure IV.7: Interactions binaires des variables prédictives.

Lorsque nous calculons des estimations de coefficients pour un modèle multilinéaire avec des termes linéaires, d'interaction, quadratiques ou purement quadratiques, pour une gamme de paramètres de crête à l'aide de Ridge et de x2fx, nous obtenons ce qui suit:

- Cas Linéaire

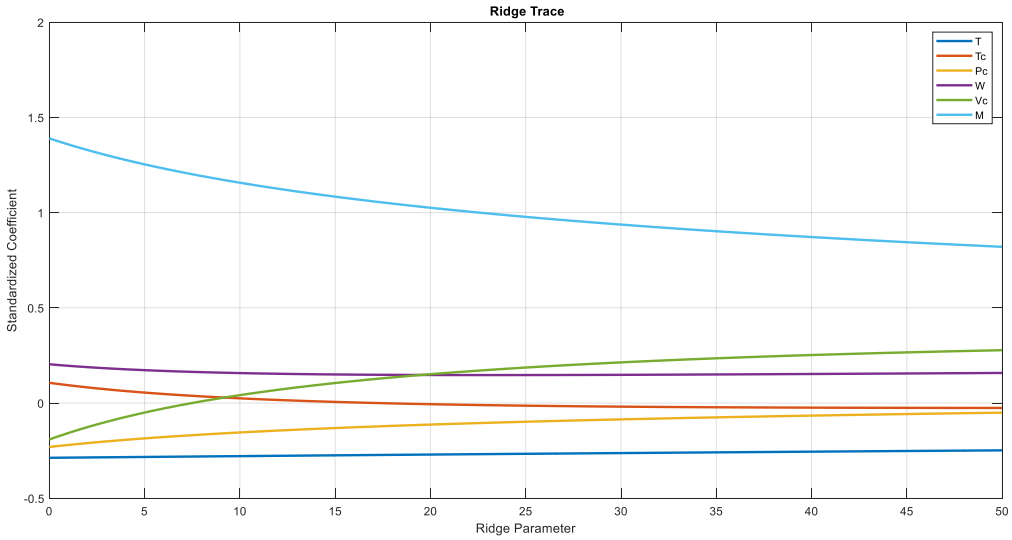


Figure IV. 8: Ridge régularisation dans le cas linéaire.

- Cas Interaction

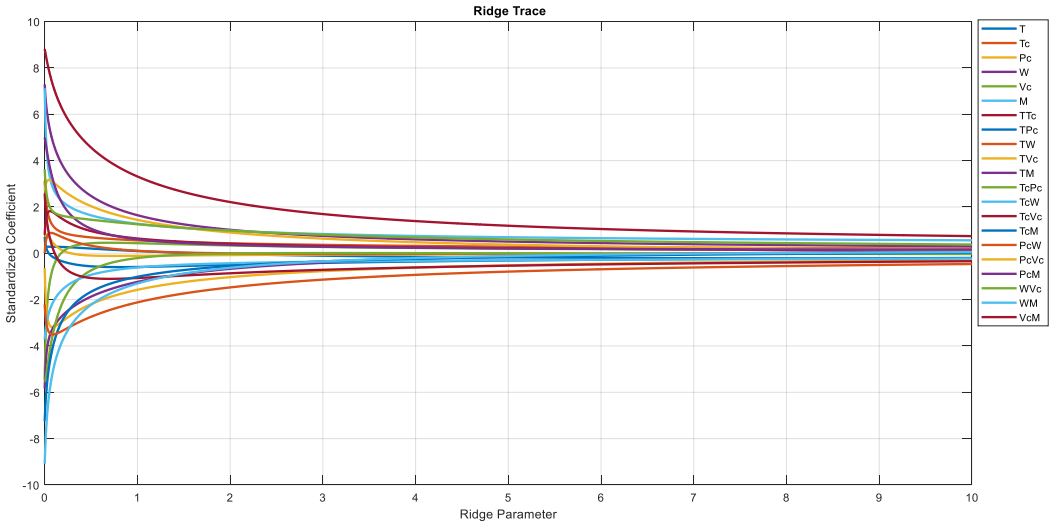


Figure IV. 9: Ridge régularisation dans le cas interaction.

- Cas Quadratique

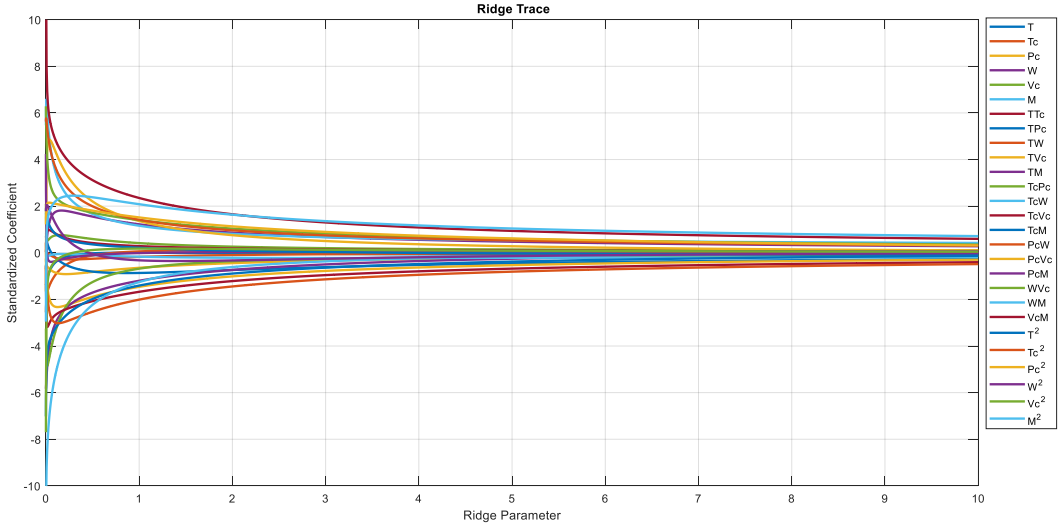


Figure IV. 10: Ridge régularisation dans le cas quadratique.

- Cas Pure-quadratique

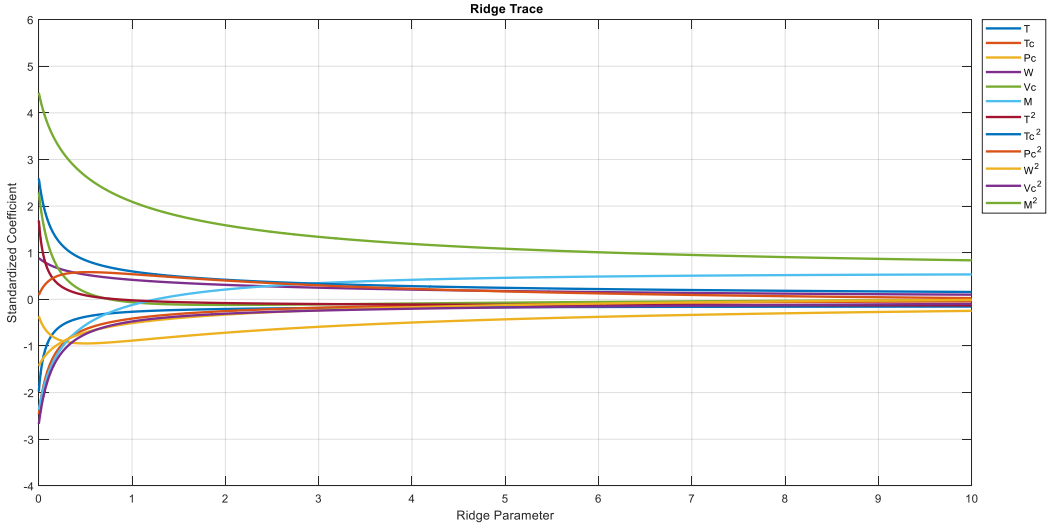


Figure IV. 11: Ridge régularisation dans le cas pure-quadratique.

Quelques coefficients d'interactions changent de signe et cela est causé par la multi colinéarité. Fondamentalement, si les variables sont corrélées positivement, les coefficients seront négativement corrélés, ce qui peut conduire à un signe erroné sur l'un des coefficients, par exemple dans une régression de type Ridge utilisant purequadratic, les variables M et M^2 semblent passer du signe négatif au positif au paramètre de crête 1.2 environ. Cela n'est pas dû à la relation entre nos variables prédictives et le résultat, mais bien à la relation entre les variables prédictives.

On peut voir que la régression de crête (Ridge) réduit la dimensionnalité de l'espace de régression en gérant la multi-colinéarité. Les inversions en association (magnitude ou direction) sont des exemples du paradoxe de Simpson, du paradoxe de Lord et des effets de suppression. Les différences portent essentiellement sur le type de variable. Comme expliqué par Onyebuchi(Arah 2008), l'interprétation et les solutions de telles observations (changement de signe) reposent sur un raisonnement causal reposant sur des connaissances de base et non sur des critères statistiques; la raison pour laquelle on devrait se concentrer davantage sur le traitement de la causalité et se concentrer sur le problème récurrent de la sélection des co-variables à l'aide de données non expérimentales(Arah 2008).

IV. 3. 4. 3. Gammes de variables prédictives et de variable prédite

Table IV. 1. Domaines d'étude des différentes variables.

Variable	T(K)	T_c(K)	P_c(Mpa)	V_c(cm^3/mol)	M(g/mo)	ω	γ_i^∞
Domaine (min-max)	318.15-368.15	767.19-1410.89	1.38-7.10	568.8-1476.7	169.3-605.2	0.1603-2.9211	17×10^{-3} - 9.36

IV. 3. 4. 4. Etude de sensibilité des paramètres d'entrée

L'un des principaux objectifs de l'analyse de sensibilité est de révéler les paramètres d'entrée qui ont le plus grand effet sur la variable de sortie. Néanmoins, cette étude permet d'identifier les entrées qui ont une faible influence sur la sortie et permet de supprimer ces paramètres qui alourdissent inutilement la modélisation et de se concentrer sur les paramètres les plus significatifs. Dans ce contexte, les techniques de régression sont les plus largement utilisées et dans ce travail, on utilise la méthode des coefficients de régression normalisés pour effectuer l'analyse de sensibilité. Au cours de ce processus, les données expérimentales des entrées et des sorties sont introduites dans l'algorithme de régression qui construit un modèle linéaire entre chaque entrée et la sortie, le coefficient de régression résultant pour chaque facteur décrit la mesure de sensibilité de ce facteur sur la sortie (Saltelli et al. 2004).

Les modèles sont approvisionnés de six entrées: T, T_c, P_c, V_c, ω et M, et une sortie $\ln\gamma^\infty$. Les modèles décrivent $ln\gamma^\infty = f(T, Tc, Pc, Vc, \omega, M)$. Dans ce cas, l'échantillon de Monte Carlo peut être représenté par:

$$M = \begin{Bmatrix} T^{(1)} & T_c{}^{(1)} & P_c{}^{(1)} & V_c{}^{(1)} & \omega^{(1)} & M^{(1)} \\ T^{(2)} & T_c{}^{(2)} & P_c{}^{(2)} & V_c{}^{(2)} & \omega^{(2)} & M^{(2)} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ T^{(318)} & T_c{}^{(318)} & P_c{}^{(318)} & V_c{}^{(318)} & \omega^{(318)} & M^{(318)} \end{Bmatrix}; \text{ tandis que } \ln\gamma^{\infty} = \begin{matrix} ln\gamma^{\infty(1)} \\ ln\gamma^{\infty(2)} \\ \vdots \\ ln\gamma^{\infty(318)} \end{matrix}$$

Par exemple, afin de mesurer la sensibilité de l'entrée T, on calcule la moyenne et l'écart type $M_T$et STD_T du facteur T. De même, $M_{ln\gamma^{\infty}}$ et $STD_{ln\gamma^{\infty}}$ sont les quantités correspondantes pour la sortie $ln\gamma^{\infty}$.

Si on considère les deux entités:

$$\tilde{x_j}^{(i)} = \frac{x_j^{(i)} - M_{x_j}}{STD_{x_j}} \quad \text{(IV.6)}$$

$$\text{et } Y = \frac{ln\gamma^{\infty(i)} - M_{ln\gamma^{\infty}}}{STD_{ln\gamma^{\infty}}} \quad \text{(IV.7)}$$

pour *i*=1, 2, ..., 318 et *j*=1, 2, ..., 6 ; et recherchez le modèle de régression dans l'équation (IV.8):

$$\frac{ln\gamma^{\infty(i)}{}_{Cal} - M_{ln\gamma^{\infty}}}{STD_{ln\gamma^{\infty}}} = \sum_{j=1}^{6} \beta_j \tilde{x}_j^{(i)} \quad \text{(IV.8)}$$

Où les β_js sont les coefficients de régression normalisés et sont déterminés par l'erreur du moindre carré $\varepsilon^{(i)}$, avec

$$\varepsilon^{(i)} = ln\gamma^{\infty(i)}{}_{Cal} - ln\gamma^{\infty(i)} \quad \text{(IV.9)}$$

En conséquence, les valeursβ_j obtenues dans le présent travail sont respectivement -0,1855, 0,0687, -0,1487, -0,1234, 0,1315 et 0,8968 correspondant à T, T_c, P_c, V_c, et M.

Cependant, pour pouvoir utiliser ces résultats comme mesure de la sensibilité des entrées à la sortie, le coefficient de régression $R_{ln\gamma^{\infty}}$de l'ajustement $ln\gamma^{\infty(i)}{}_{Cal} = f(ln\gamma^{\infty(i)})$, en utilisant la fonction de Matlab "postreg" ($\ln\gamma^{\infty(i)}{}_{Cal}$, $\ln\gamma^{\infty(i)}$), doit dépasser 0.7, ce qui confirme que le modèle de régression est capable de corréler les données fournies. La figure (IV.12) montre les performances du modèle de régression pour notre cas d'étude où le calcul de $R_{ln\gamma^{\infty}}$ a été établi à 0,8398, ce qui permet d'assurer la faisabilité de cette méthode pour l'analyse de sensibilité actuelle. Dans ce cas, l'effet ou la sensibilité de chaque entrée sur la sortie est simplement quantifiée et peut être pré-arrangée par la valeur absolue de son β_j.

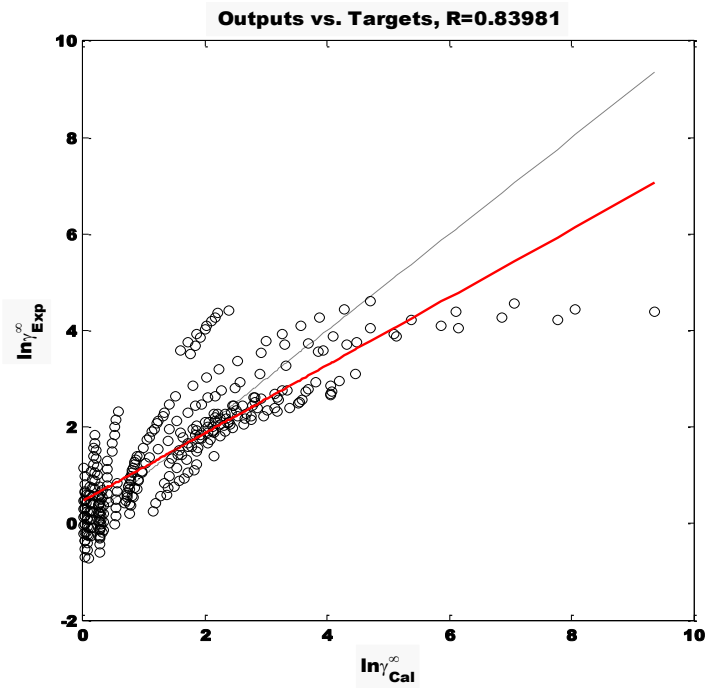


Figure IV.12: Performance du modèle de régression.

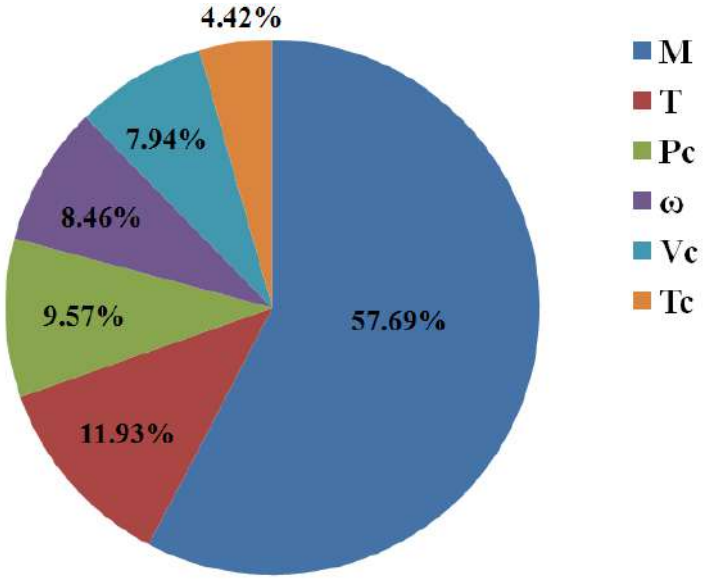


Figure IV.13: Importance relative des variables d'entrée considérées pour l'estimation de l'IDAC de l'eau à dilution infinie dans les liquides ioniques.

Le diagramme à secteurs de la figure IV.13 est une représentation de l'importance relative des six variables d'entrée sur la variable de sortie calculée à l'aide de la méthode des coefficients de régression normalisés. Les résultats démontrent que toutes les variables d'entrée ont un effet variable sur le coefficient d'activité. Le poids moléculaire du liquide ionique détient la contribution la plus élevée avec une importance relative de 57,69%, tandis que le reste des entrées ont des contributions moins significatives, à savoir 11,93%, 9,57%, 8,46%, 7,94% et 4,42% correspondant à T, P_c, ω, V_c et T_c, respectivement.

IV. 5. Modélisation

IV. 5. A. Modélisation par Réseaux de Neurones Artificiels

IV. 5. A. 1. Conception de la topologie de RNA

La méthodologie choisie peut être schématisée conformément à l'organigramme de la figure IV.14 et qui comporte les étapes suivantes :

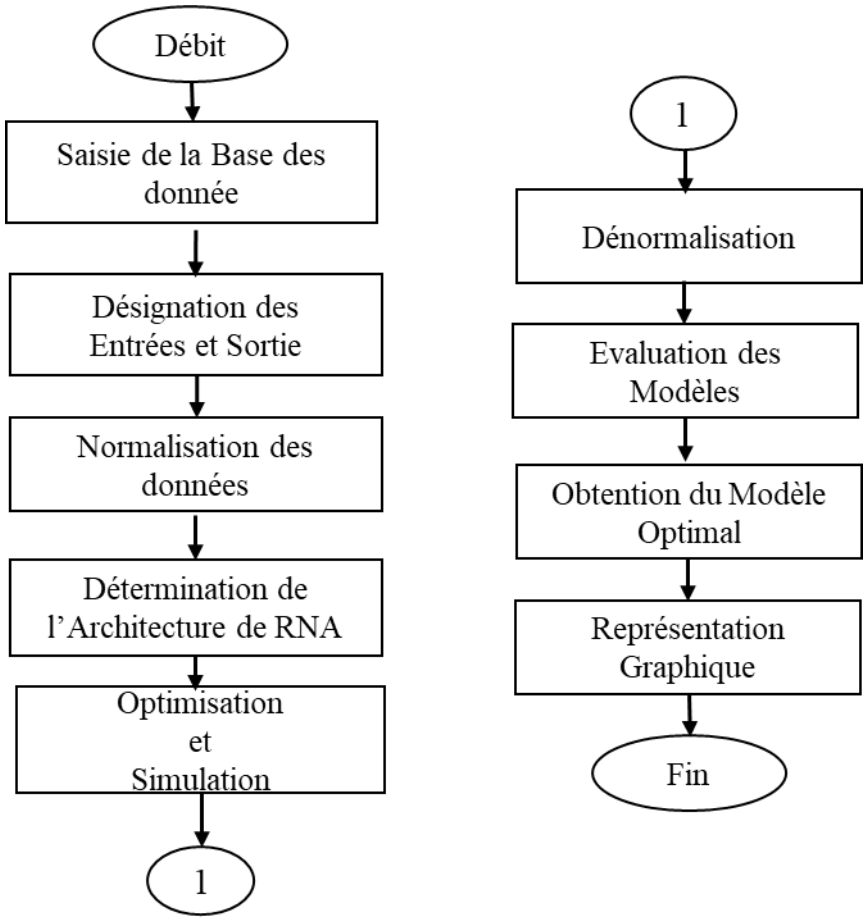


Figure IV.14: Organigramme de méthodologie de calcul par réseaux de neurones artificiels.

IV.5. A.2. Préparation de la base de données

Les données sont représentées en 7 lignes, T, T_c, P_c, V_c, ω, M et ln γ_i^{∞}. Le tableau (IV.2) résume l'assemblage des différents paramètres dans la matrice de base de données globale et leurs fréquences de variation de ces paramètres.

Tableau IV.2. Dimensions de la matrice des données

	Paramètres étudiés	**Fréquence de variation des variables**
Entrée	Température	6
	Température critique	53
	Pression critique	53
	Volume critique	53

	Facteur acentrique	53
	Masse moléculaire de LI	53
Sortie	Coefficient d'activité à dilution infinie ln γ_i^{∞}	318

IV. 5. A. 3. Normalisation de la base

La normalisation est une étape importante dans le processus de l'élaboration des données. Elle devient dans la plupart des cas, une exigence pour les matrices des inputs, du fait qu'on utilise souvent des fonctions de transfert bornées de type sigmoïdes dans les modélisations statiques.

La modélisation par RNA est réalisée à l'aide de MATLAB® (version 7.5).Avant l'apprentissage, il est souvent utile d'échelonner les entrées et les cibles, de manière à ce qu'elles se situent dans une plage spécifiée, ce qui peut permettre d'éviter les débordements numériques et d'accélérer la convergence de l'algorithme.

Ainsi, les paramètres d'entrée et de sortie actuels sont normalisés à une échelle de -1 à 1 par l'équation (IV.10) qui peut être exprimée dans Matlab par "mapminmax" et normalise chaque paramètre (x_i) des entrées et une sortie dans (x_{in}) sous l'expression suivante:

$$x_{in} = \frac{2\{x_i - min(x_i)\}}{\{max(x_i) - min(x_i)\}} - 1 \qquad \text{(IV. 10)}$$

Où, x_{in} est la variable normalisée.

La dénormalisation est effectuée par la fonction MATLAB inverse exprimée par l'équation (IV.11) suivante:

$$x_i = 0.5\ (x_{in} + 1)(max(x_i) - min(x_i) + min(x_i) \qquad \text{(IV. 11)}$$

IV.5. A.4. Division de la base de données pour le RNA

Les données expérimentales sont divisées en un ensemble d'apprentissage, un ensemble de test et un ensemble de validation. Chaque ensemble de données doit être bien distribué dans tout l'espace du modèle.

Dans cette étude les données sont subdivisées en trois ensembles :

- Un ensemble pour l'apprentissage (2/3 de la base de données globale).
- Un ensemble pour le test (1/6 de la base de données globale).
- Un ensemble pour la phase de validation (1/6 de la base de données globale).

Les trois sous-ensembles de la matrice des données sont sélectionnés selon le schéma représenté sur la figure (IV. 15).

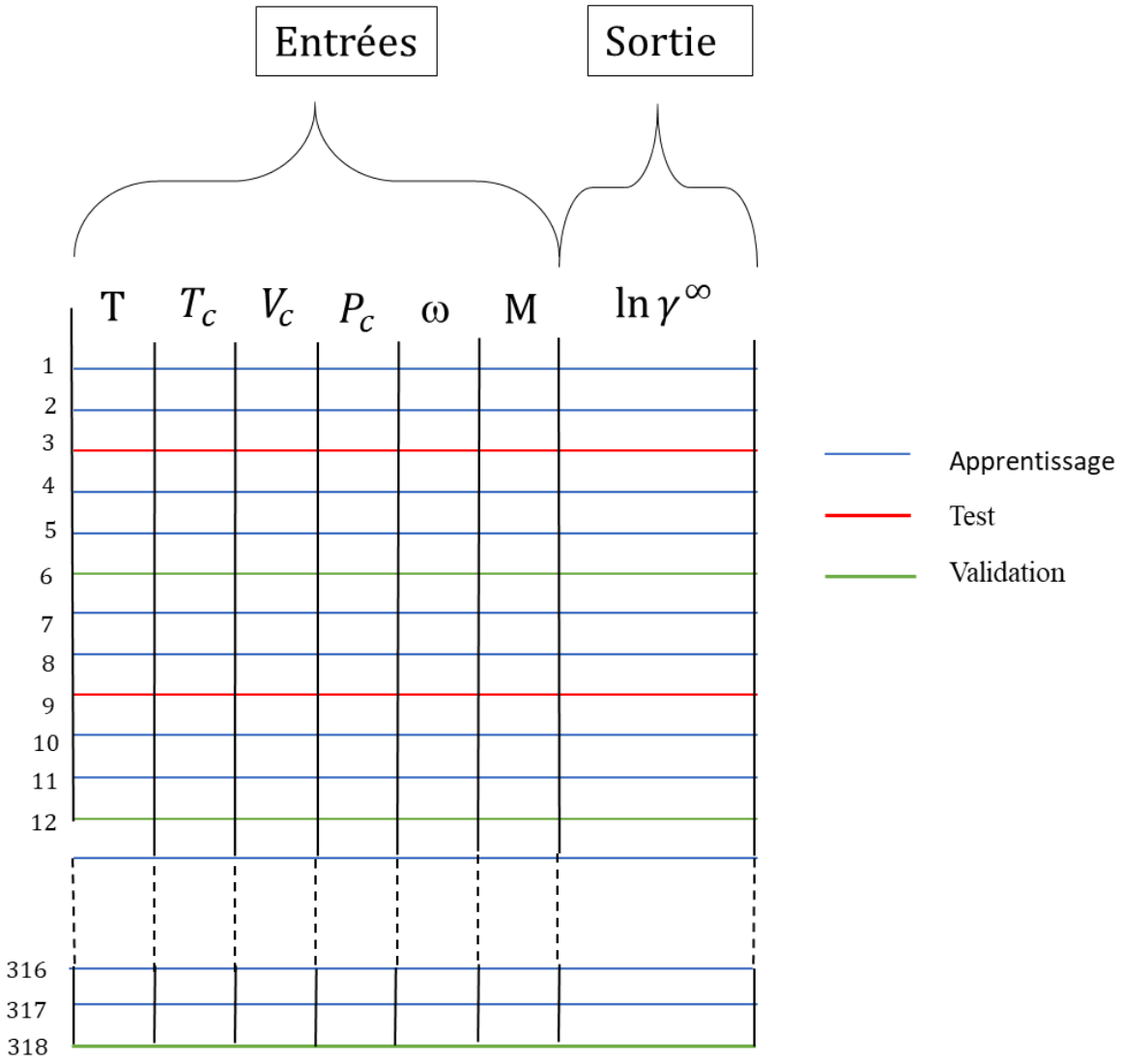


Figure IV.15: Illustration du partage de la phase d'apprentissage, de test et de validation.

IV.5. A.5. Optimisation et simulation par réseaux de neurones artificiels

Il n'existe pas de règle pour le choix de nombre de couches cachées dans un réseau de neurones, ni du nombre de neurones dans chaque couche cachée(Laïdi and Hanini 2012), sauf des limitations par quelques lois statistiques basées sur la règle heuristique qui dicte que le nombre de connexions entre neurones, qui est directement proportionnel au nombre de poids et de biais ne doit jamais dépasser la taille de la matrice données. Pour obtenir la meilleure structure neuronale(le nombre de neurones dans chaque couche cachée) a été optimisé. Dans cette étude, le nombre de couches cachées a été testé pour une et pour deux couches avec différentes fonctions de transfert. Tandis que le nombre de neurones a été optimisé d'une manière systématique dans l'algorithme du RNA. Le nombre de neurones dans le cas d'une seule couche cachée a été varié entre 8 et 30, et pour deux couches cachées entre 5 et 20 neurones sur la première couche cachée et entre 1 et 20 neurones sur la deuxième couche cachée. Cependant, chaque architecture a été répété 40 fois afin d'éviter la convergence vers un minimum local. Le réseau de neurones optimal résultant est

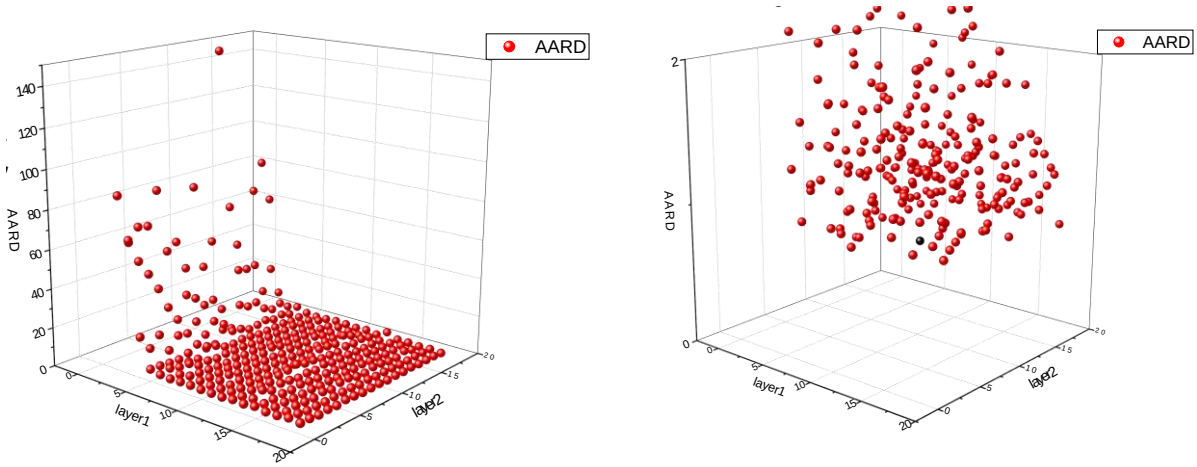
caractérisé par l'architecture présentée dans le tableau IV.7, et les résultats de tests de deux couches cachées sont récapitulés dans les figures IV.16, IV.17, IV.18 et IV.19.

L'évaluation des modèles testés avec différentes architectures est faite par rapport aux critères statistiques: coefficient de corrélation (R), l'erreur quadratique moyenne racine (RMSE) (racine carrée de la somme moyenne des carrés), et l'écart relatif absolu moyen (AARD) discutes en détail dans la section "validation" suivante.

- Logsig _Logsig

Tableau IV.3. Architecture et résultats du modèle optimal par RNA avec deux couches cachées selon les fonctions d'activations.

Network architecture	AARD (%)	RMSE	R^2
Logsig (6,6) Logsig (6,13) Linear (13,1)	0.7263	0.0102	0.9997



(a) (b)

Figure IV.16: Représentation 3D de l'AARD pour différentes architectures FFANN en utilisant Logsig comme fonction de transfert dans les deux couches cachées (à gauche) et zoom de l'intrigue.

- Logsig _Tansig

Tableau IV.4. Architecture et résultats du modèle optimal par RNA avec deux couches cachées selon les fonctions d'activations.

Network architecture	AARD (%)	RMSE	R^2
Logsig (6,13) Tansig (13,15) Linear (15,1)	0.7374	0.0100	0.99998

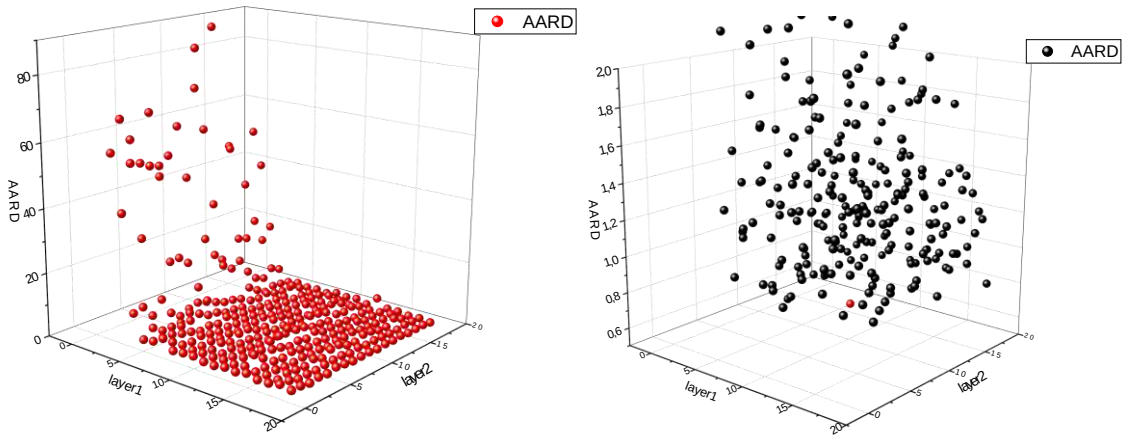


Figure IV.17: Représentation 3D de l'AARD pour différentes architectures FFANN en utilisant Logsig et Tansig comme fonction de transfert (à gauche) et zoom de l'intrigue

- Tansig_ Logsig

Tableau IV.5. Architecture et résultats du modèle optimal par RNA avec deux couches cachées selon les fonctions d'activations.

Network architecture	AARD (%)	RMSE	R^2
Tansig (6,15) Logsig (15,4) Linear (4,1)	0.7475	0.0102	0.99997

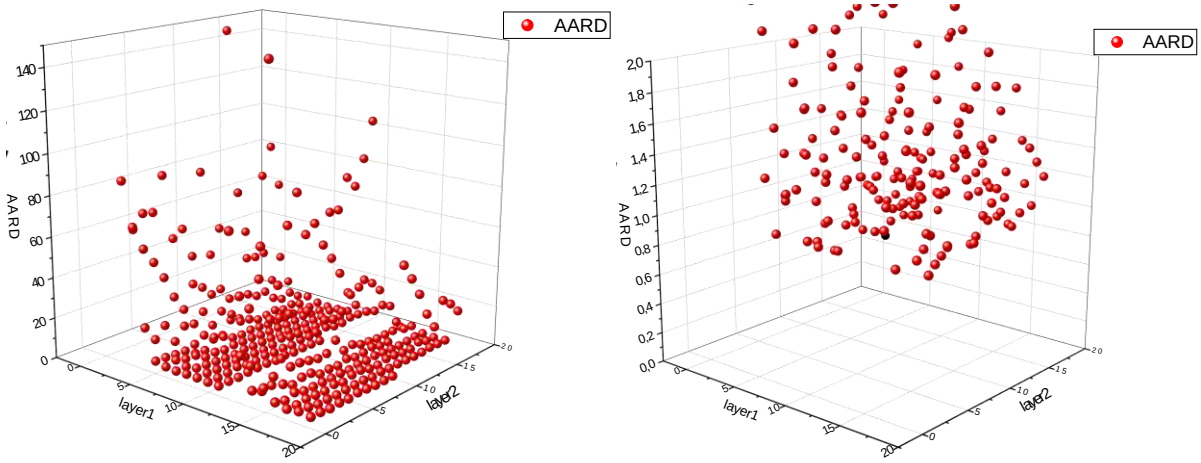


Figure IV.18: Représentation 3D de l'AARD pour différentes architectures FFANN en utilisant Tansig et Logsig comme fonction de transfert (à gauche) et zoom de l'intrigue.

- Tansig _Tansig

Tableau IV.6. Architecture et résultats du modèle optimal par RNA avec deux couches cachées selon les fonctions d'activations.

Network architecture	AARD (%)	RMSE	R^2
Tansig (6,7) Tansig (7,11) Linear (11,1)	0.8084	0.0130	0.99996

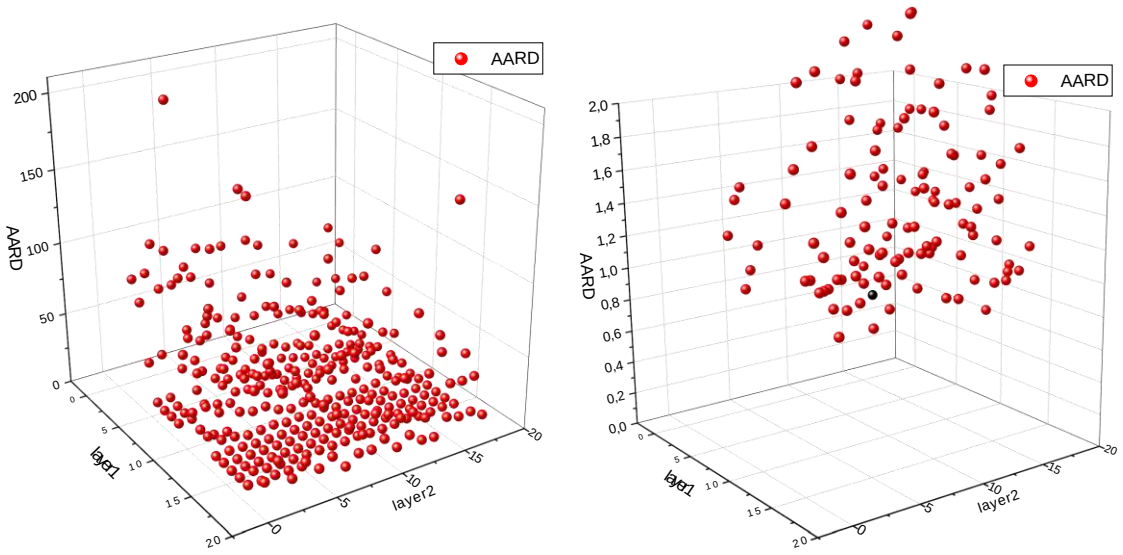


Figure IV.19: Représentation 3D de l'AARD pour différentes architectures FFANN en utilisant Tansig comme fonction de transfert dans les deux couches cachées (à gauche) et zoom de l'intrigue.

- Cas d'une seule couche cachée

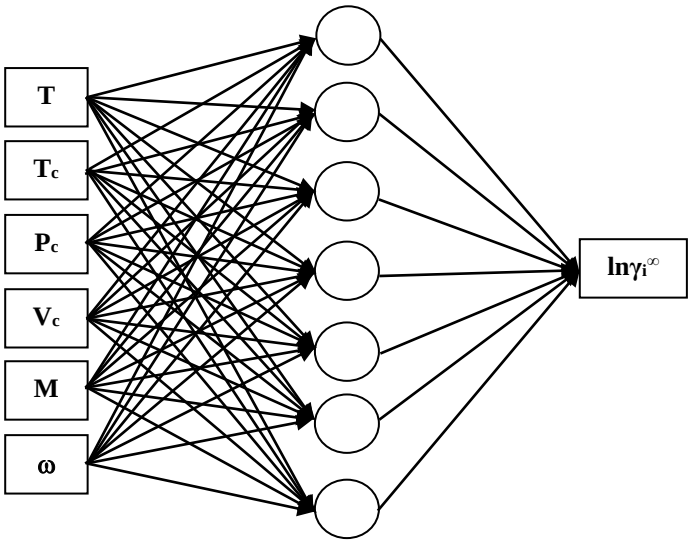


Figure IV.20: Illustration schématique du modèle RNA optimisé.

Tableau IV.7. Architecture et résultats du modèle optimal par RNA avec une seule couche cachée.

Type duréseau	Algorithme d'apprentissage	Couche d'entrée	Couche cachée		Couche de sortie	
		Nbre de neurones	Nbre de neurones	Fonction d'activation	Nbre de neurones	Fonction d'activation
FFBP NN fonction Matlab "newff"	Levenberg-Marquardt backpropagation Fonction Matlab "trainlm"	6	16	Fonction de transfertLogarithmique sigmoide.Fonction Matlab "logsig"	1	Fonction de transfert Linéaire.fonction Matlab "purelin"

L'algorithme de rétropropagation de Levenberg-Marquardt localise le minimum d'une fonction multivariée représentant la somme des carrés de fonctions non linéaires à valeurs réelles(Si-Moussa et al. 2008). La fonction de performance est réduite de manière itérative au cours de l'algorithme. Pour éviter la convergence de l'algorithme d'apprentissage de la rétro-propagation vers un minimum local au lieu d'un minimum global, l'optimisation à l'aide de la fonction 'trainlm' est répétée 50 fois, avec différents ensembles de poids et de biais initiaux, et les meilleurs résultats en termes d'erreur sont sauvegardés.

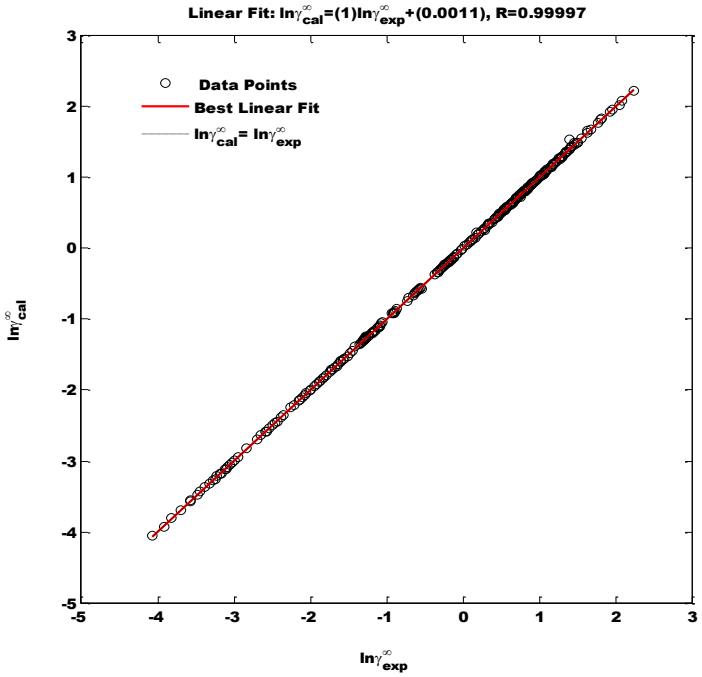


Figure IV.21: Courbe de régression linéaire des données prédites par rapport aux données expérimentales pour la base de données entière (All).

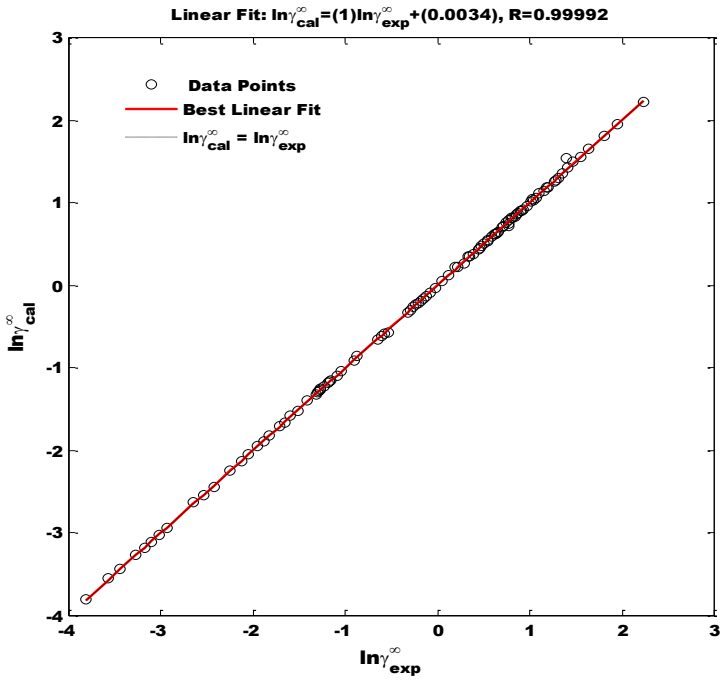


Figure IV.22: Courbe de régression linéaire des données prédites par rapport aux données expérimentales pour la base de données de validation (Val).

Validation

Pour évaluer la capacité prédictive de model neuronal, celui-ci doit être testé pour des données qui ont été exclues de la base d'apprentissage. Par conséquent le vecteur de régression linéaire des sorties calculées par le RNA optimisé et les sorties cibles (expérimentales) avec le tracé de cette régression ont été utilisés comme critère d'évaluation de la capacité prédictive du RN optimisé. Ceux-ci sont obtenus facilement à l'aide de la fonction "postreg" de MATLAB®. La figure IV.21 montre la courbe de régression linéaire du coefficient d'activité à dilution infinie calculé par le RNA optimisé avec le coefficient d'activité à dilution infinie expérimental pour la base de données globale avec un vecteur de régression approchant l'idéal [α (pente), β (ordonnée à l'origine), R (coefficient de corrélation)]= [1.0004, 0.0011, 0.99997]. La figure IV.22 visualise la performance prédictive du RNA optimisé dans le calcul de l'IDAC pour la phase de validation où le vecteur de régression résultant est [1.0013,0.0034,0.99992].

Les paramètres statistiques du modèle NN pour l'ensemble d'apprentissage, l'ensemble de validation et les données totales (apprentissage, validation et test) sont le coefficient de corrélation (R), l'erreur quadratique moyenne racine (RMSE) (racine carrée de la somme moyenne des carrés), calculée pour le coefficient d'activité prédit à la dilution infinie de l'eau dans les liquides ioniques par l'équation (IV.12), et l'écart relatif absolu moyen (AARD) exprimé en équation (IV.13):

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left(\gamma_i^{\infty Exp} - \gamma_i^{\infty cal}\right)^2} \qquad \text{(IV.12)}$$

$$AARD(\%) = \frac{100}{N}\sum_{i=1}^{N}\left|\frac{\gamma_i^{\infty Exp} - \gamma_i^{\infty cal}}{\gamma_i^{\infty Exp}}\right| \qquad \text{(IV.13)}$$

Tableau IV. 8. Paramètres statistiques du modèle ANN développé dans ce travail.

Ensemble de données	Apprentissage	Validation (y compris test)	Total
Nombre de points	212	106	318
R	1	0.99992	0.99997
RMSE	$4.8614*10^{-6}$	0.0314	0.0181
AARD(%)	0.2983	1.0719	0.5562

Les résultats résumés dans le tableau IV.8 montrent que le réseau de neurone optimal défini par l'architecture Logsig (6,16) Linear (16,1) a fourni un modèle très fiable pour l'estimation d'IDAC de l'eau dans les liquides ioniques vu les déviations minimes entre les valeurs d'IDAC calculées par le modèle développé et les valeurs expérimentales, voire un RMSE de 0.03 et un AARD de 1.07% correspondant à la phase de validation (106 points).

Pareillement, en terme de coefficient de corrélation R, pour l'ensemble d'apprentissage la valeur est égal à 1, ce qui indique que la variation des données d'apprentissage et la corrélation sont en parfait accord. Le coefficient de corrélation des données de test représente une comparaison entre les données expérimentales et les résultats prédits par RN à l'intérieur de la plage de données expérimentales afin de montrer la capacité d'interpolation du modèle RNA. Pour l'unité de données de validation, le coefficient de régression R est 0,99992, ce qui montre un excellent accord entre les données expérimentales de la littérature et les résultats prédits par RN dans les plages de variables prédictives pour lesquelles le modèle a été conçu.

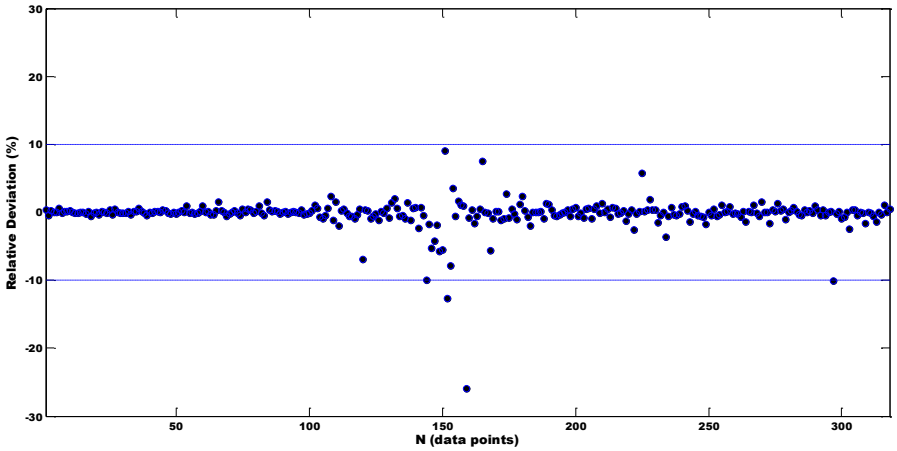


Figure IV.23: Diagramme de dispersion d'écart relatif pour le modèle neuronal.

Pour une représentation visuelle de l'écart relatif entre NN calculé et IDAC expérimental, le lecteur est invité à se reporter à la figure IV.23. Comme constaté par la figure, la majorité des points calculés sont alignés sur un écart relatif proche de zéro, à l'exception de quelques points. Globalement, plus de 99% des écarts relatifs des points de données se situent dans la plage ± 10%, et les pairs de points en dehors de cette plage sont probablement expliqués par le fait qu'à ces observations γ_i^{∞} est égal à 1, ce qui rend ln γ_i^{∞} nul, et en divisant la différence entre ln γ_i^{∞} calculé et expérimental par 0, l'écart relatif prend des valeurs élevées.

La performance de corrélation élevée du RNA dans la modélisation du coefficient d'activité à dilution infinie et le fait que le modèle RNA permet d'obtenir IDAC directement par la température opératoire T, la température critique T_c, la pression critique P_c, le volume critique V_c, le facteur acentrique ω et le poids moléculaire M du liquide ionique, sans s'impliquer dans des interactions complexes au niveau moléculaire, révèle la capacité des RNA à modéliser le coefficient d'activité à dilution infinie et fait appel à passer aux tests de ses performances pour des gammes étendues de variables d'entrée.

Pour cela et afin d'élargir le spectre d'utilisation /d'application du modèle RNA, l'aptitude du modèle à l'interpolation et à l'extrapolation est étudiée. La capacité d'interpolation du modèle RN est testée, non seulement à l'aide des données de test, mais également à l'aide de 15 nouveaux points de données à des températures situées dans les plages de la variable, mais qui n'ont pas été

incluses dans l'élaboration ou la validation du modèle RNA. Tandis que la capacité d'extrapolation du modèle RNA est évaluée en retirant la température en dehors des plages de la variable dans deux nouveaux points de données pour chaque liquide ionique. Les nouveaux points de données utilisés pour le test d'interpolation et d'extrapolation appartiennent à trois LI précédemment impliqués dans l'étude.

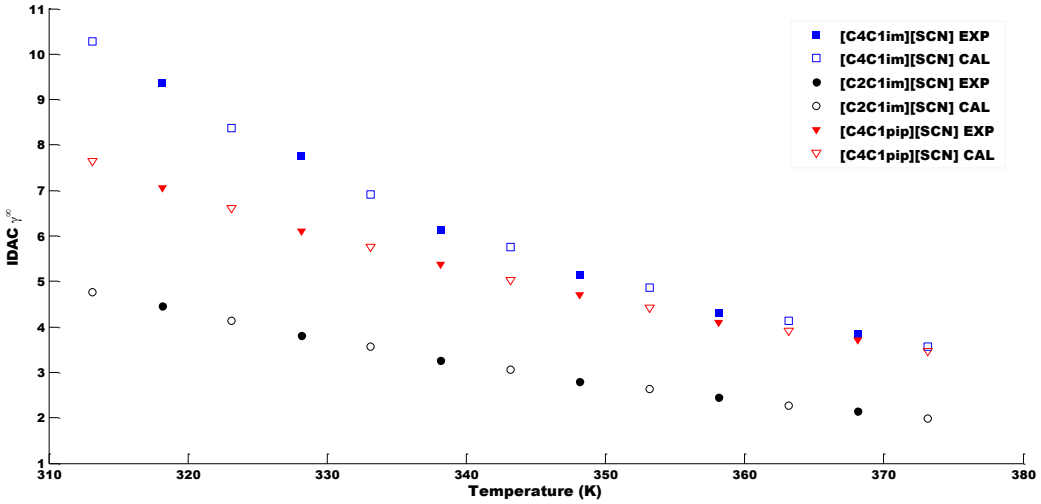


Figure IV.24: Résultats des tests d'interpolation et d'extrapolation.

Les résultats illustrés sur la figure IV.24 montrent que les données interpolées et extrapolées s'intègrent parfaitement à la tendance (l'allure) de l'IDAC en fonction de la température et révèlent un bon accord entre l'IDAC calculé à l'aide du modèle RN et les nouveaux points de données. Par conséquent, notre modèle est également capable d'estimer efficacement l'IDAC de l'eau dans 53 LIs à n'importe quelle température donnée comprise dans l'intervalle [313.15K, 373.15K], car ce dernier représente l'intervalle de température où la capacité d'ajustement du modèle est réellement testée.

Enfin, les matrices des poids synaptiques et les vecteurs des biais du modèle neuronal proposé permettent la reproduction des résultats et sont donnés dans le tableau IV. 9 suivant.

Tableau IV.9. Matrices des poids synaptiques et vecteurs des biais pour la couche cachée et la couche de sortie.

Couche cachée							**Couche de sortie**	
Poids synaptiques w^I						**Biais b_h**	**Poids w^h**	**Biais b_o**
-0,05283	-5,54914	-3,39755	-1,55812	-7,90601	-2,98097	-1,89914	-1,34294	3,41914
-0,01851	2,80113	2,03844	0,37250	1,96932	-7,57837	-4,28415	1,91976	
0,15608	-2,41891	2,34657	-0,74041	2,23677	-2,33961	0,56804	0,35781	
-1,21544	-6,35361	-0,86304	-3,33016	-8,68822	-1,01060	-2,60816	-0,01339	
0,08518	-4,54139	0,60579	0,13634	2,08186	-1,52105	-1,83426	3,00061	
0,11507	2,10639	-2,42920	-8,10298	-0,50038	5,00823	-10,44355	-0,68151	
-0,14315	0,64861	6,01580	2,89563	-6,69671	-2,99611	-0,29313	0,68305	
-0,07985	-5,37232	5,03298	-1,15115	-1,05621	-7,23961	4,16127	0,91308	
-0,05827	5,29967	1,31459	0,76396	-1,67079	-0,08800	3,16485	2,76513	
-0,04627	-2,65250	-4,38003	-4,32090	-8,32298	6,72431	-5,45899	-1,00102	
0,00038	-0,10086	-0,67779	-1,99108	-1,52218	1,21185	-2,32515	4,75436	
-0,00436	-0,51157	-0,26661	0,30687	2,33203	0,40023	1,58343	4,80271	
0,11454	-1,59890	0,97131	-1,53174	-0,25963	-7,75267	7,98637	-0,91972	
0,24692	0,68641	0,79542	1,22313	-3,31625	-0,05559	2,35098	-0,38613	

-0,04834	0,48966	-1,36811	1,73410	-7,53447	1,15229	-1,79050	1,69505	
-0,11784	-5,06065	-1,94716	0,78060	-0,88857	9,61399	3,30727	-0,62752	

IV.5. B. Modélisation par Système d'Inférence Neuro-Floue Adaptatif (ANFIS)

IV.5. B.1. Principe de modélisation par ANFIS

L'ANFIS (Adaptive Network Based Fuzzy Inference System) est un système d'inférence adaptatif neuro-floue qui consiste à utiliser un réseau de neurones 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 (Suparta and Alhasa 2016). La figure IV.24 montre l'architecture d'un ANFIS à deux entrées et une seule sortie.

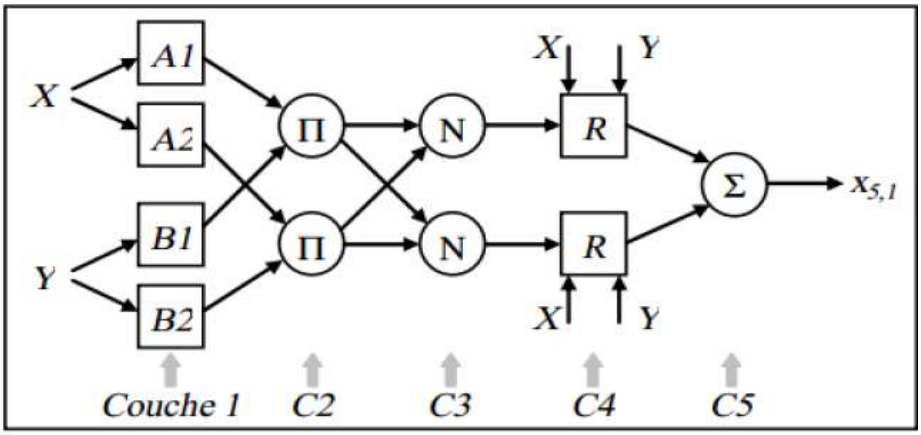


Figure IV.25: Système ANFIS à deux entrées, une sortie et deux fonctions d'appartenance par entrées.

Comme le montre la figure IV.25, un système ANFIS est composé de 5 couches, et chaque couche peut comprendre différents nœuds, nous notons $x_{1,k}$la sortie du nœud k de la couche l.

La couche 1 : Chaque neurone calcule le degré d'appartenance des entrées X et Y aux différents ensembles flous *A k* et *B k-2* (Adeline, Gouriveau, and Zerhouni 2008).

Les paramètres inhérents à ces ensembles sont appelés paramètres prémisses du réseau. Pour le système de la figure IV.24,nous avons :

$$X_{1,k}=\mu_{A\,(k)}(X) \text{ pour } \quad k= 1 \text{ et } 2 \qquad \text{(IV. 14)}$$

$$X_{1,k}=\mu_{B\,(k-2)}(Y) \text{ pour } \quad k= 3 \text{ et } 4 \qquad \text{(IV. 15)}$$

La couche 2 : sert à calculer le degré d'activation des prémisses. Chaque neurone dans cette couche reçoit les sorties des neurones précédents de fuzzification et calcule son activation. La conjonction des antécédents est réalisée avec l'opérateur produit qui utilise la contrainte de dérivabilité pour pouvoir déployer les algorithmes d'apprentissage, Chaque nœud réalise une T-norme floue.

$$X_{2,\,k}=\Pi_{(1,\,j)\varepsilon\,Ant(2,k)}(X_{1,j}) \qquad \text{(IV. 16)}$$

Où, Ant (2, k) dans l'équation (IV. 16) indique les nœuds antécédents du nœud (2, k).

La couche 3 : Chaque neurone calcule le degré de vérité normalisé d'une règle floue donnée. La valeur obtenue représente la contribution de la règle floue au résultat final.

$$X_{3,k} = \frac{X_{2,k}}{\sum \Pi(2,j)\varepsilon\, \mathrm{Ant}(3,k)^{X_{2,j}}} \qquad \text{(IV. 17)}$$

La couche 4 : Chaque neurone i de cette couche est relié à un neurone de normalisation correspondant aux entrées initiales du réseau. Il calcule le conséquent pondéré de la règle où $X_{4,k}$ est la sortie de la couche 3 et l'ensemble des paramètres de sortie de la règle i.

$$X_{4,k} = X_{3,k}\,[m_{k0} + m_{k1}\,.X + m_{k2}\,.Y] \qquad \text{(IV. 18)}$$

Où, les paramètres m_{k0}, m_{k1} et m_{k2} sont appelés paramètres conséquents du système neuro-flou.

La couche 5 : C'est la couche de sortie. Elle comprend un seul neurone qui fournit la sortie de ANFIS en calculant la somme des sorties de tous les neurones de sortie.

$$X_{5,k} = \sum_{i=1}^{n} X_{4,k} \qquad \text{(IV. 19)}$$

Le terme n dans l'équation IV. 19désigne le nombre de règles floues.

IV. 5. B. 2. Model de régression par ANFIS

L'implémentation de la régression par ANFIS est effectuée en utilisant la fonction "anfis" disponible dans le logiciel MATLAB (version R2018a). La syntaxe correspondant à l'adaptation de la régression par ANFIS sur Matlab est la suivante:

fis = anfis(trainingData)
fis = anfis(trainingData,options)
[fis,trainError] = anfis(___)
[fis,trainError,stepSize] = anfis(___)
[fis,trainError,stepSize,chkFIS,chkError] = anfis(trainingData,options)

IV.5. B. 3. Division de la base de données pour la régression ANFIS

La base de données considérée est la même pour la présente modélisation par ANFIS et pour la méthode RNA utilisée précédemment dans ce travail. Elle est composée de six entrées (colonnes) et de 318 observations expérimentales (lignes). Les 318 points de données ont été subdivisés en un ensemblepour apprentissage, un ensemble de test et un troisième ensemble pour la validation du modèle ANFIS. Les données de l'apprentissage constituent 2/3 de la base de données globale résultant en 212 points de données). Cet ensemble a été utilisé pour construire le modèle ANFIS

mis en œuvre. Or, l'ensemble de test est formé de 1/6 des points expérimentaux (53 points de données) et est utilisé pour tester l'ajustement des paramètres du modèle et évaluer l'aptitude d'apprentissage du modèle, tandis que le dernier ensemble désigné pour la validation est constitué de 1/6 des points restantes (53 points de données) et est utilisé pour tester la précision de prédiction du modèle ANFIS et sa validation.

IV.5. B. 4. Résultats de modélisation par ANFIS

L'architecture du modèle ANFIS optimal est donnée dans la figure IV.26.

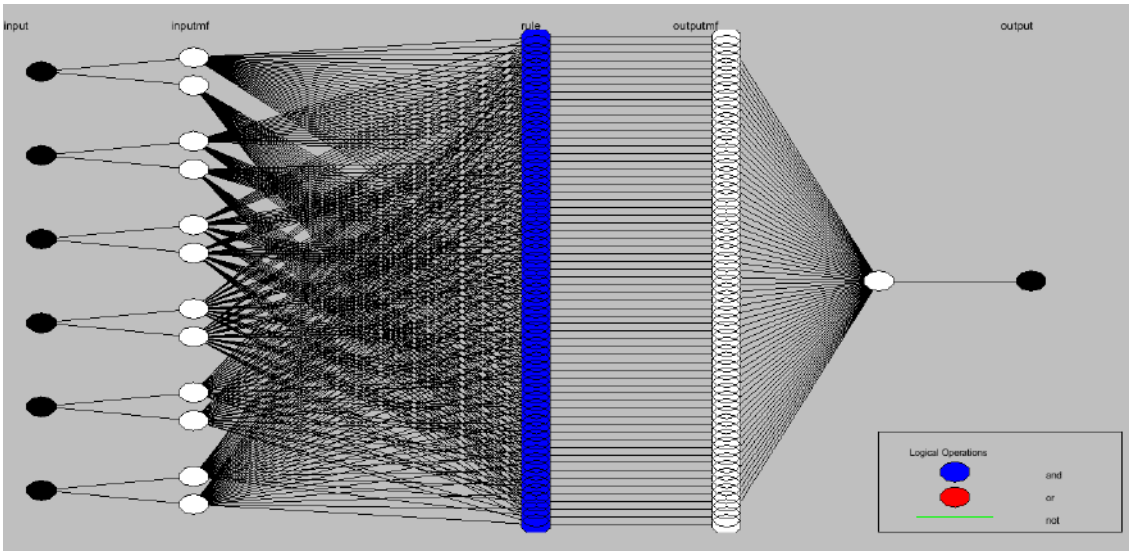


Figure IV.26: Architecture du modèle ANFIS optimal proposé dans ce travail.

Les résultats de la modélisation ANFIS du coefficient d'activité à dilution infinie de l'eau dans 53 liquides ioniques sont présentés sous forme de digrammes de dispersion ln ($\gamma_i^{\infty Cal}$) en fonction de ln ($\gamma_i^{\infty Exp}$) pour la base de données entière comprenant apprentissage, test et validation sur la figure IV. 27 et pour la base de données de validation sur la figure IV.28.

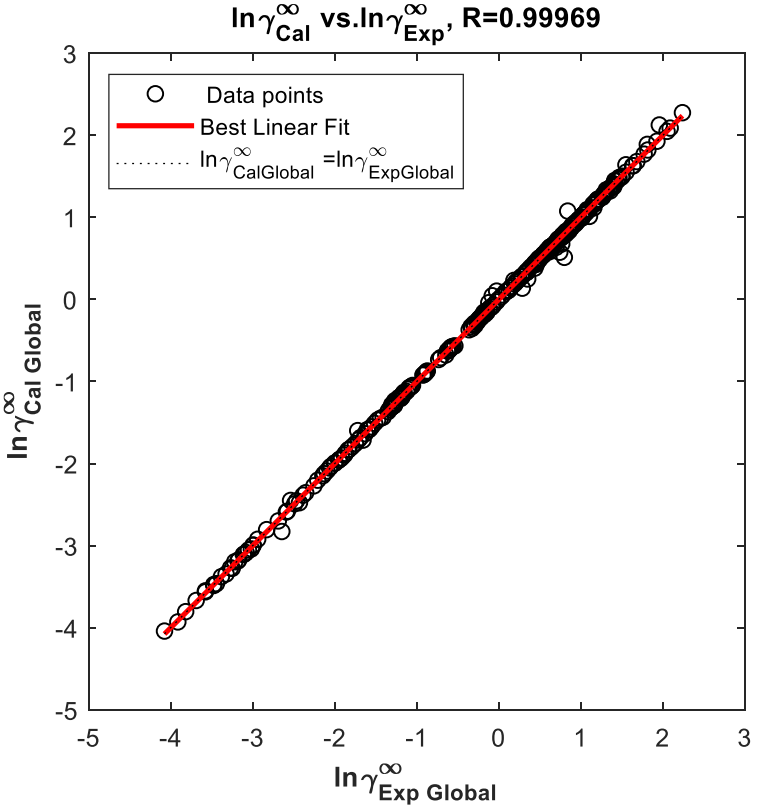


Figure IV.27: Diagramme de dispersion de la corrélation par le modèle ANFIS pour la base de données globale.

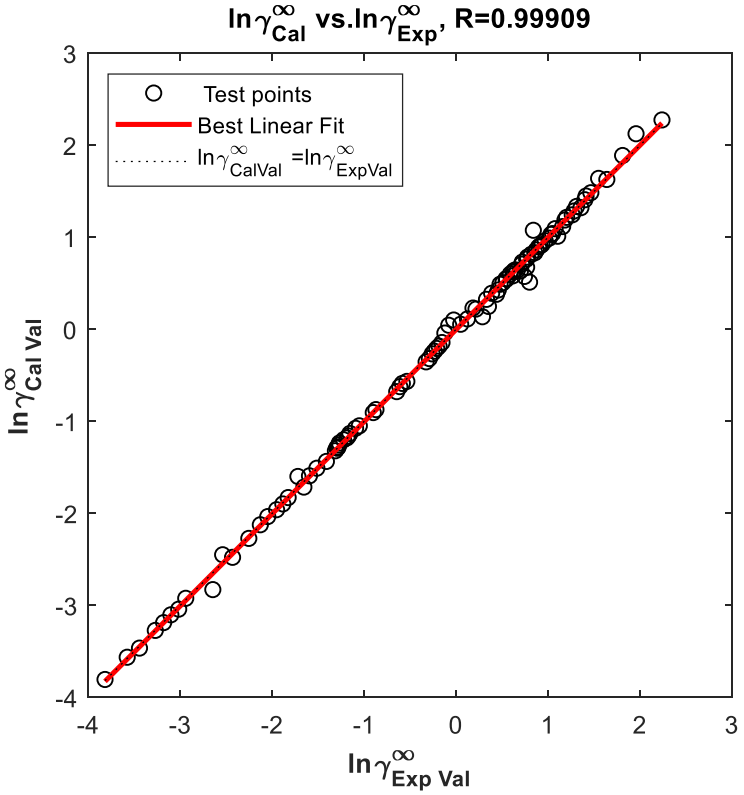


Figure IV.28: Diagramme de dispersion de la corrélation par le modèle ANFIS pour la phase de validation.

A partir des diagrammes de dispersion de la corrélation entre les valeurs du coefficient d'activité à dilution infinie calculées par le modèle ANFIS et les valeurs expérimentales, il est clair que le modèle a fait preuve d'un bon degré de précision de corrélation d'IDAC de l'eau dans 53 LIs,

avec un coefficient de corrélation R égale à 0.99969 pour la base de données globale et un R égale à 0.99909 pour la base de données de validation, ce qui confirme aussi la précision des prédictions de l'IDAC par le modèle ANFIS.

Les différentes caractéristiques du modèle ANFIS développé dans ce travail sont récapitulées dans le tableau IV.10.

Tableau IV.10. Caractéristiques du modèle ANFIS.

Nombre de nœuds	Nombre de paramètres	Nombre de règles floues
161	484	64

L'évaluation du modèle développé est faite à travers les mêmes critères d'évaluation statistiques considérés auparavant avec le modèle RNA. Ces critères sous forme d'erreurs et de coefficients de corrélations sont résumés dans le tableau IV.11 suivant.

Tableau IV.11. Paramètres statistiques du modèle ANFIS développé dans ce travail.

Ensemble de données	Apprentissage	Validation(y compris test)	Total
Nombre de points	212	106	318
R	0.99998	0.99909	0.99969
RMSE	0.0087	0.0609	0.0359
AARD(%)	1.4450	10.6569	4.5156

Les résultats présentés dans le tableau IV.11 montrent que le modèle ANFIS développé est capable de corréler la base de données globale et de prédire l'IDAC de l'eau dans les liquides ioniques avec précision, et cela est confirmé par les erreurs AARD et RMSE respectives égalent à 4.52% et 0.04 pour la base de données totale et équivalentes à 10.66% et 0.06 pour la phase de validation.

Pour une meilleure visualisation de la performance du modèle, les variations des écarts relatifs entre les valeurs d'IDAC calculées par le modèle ANFIS et les valeurs expérimentales sont illustrés dans la figure IV.29.

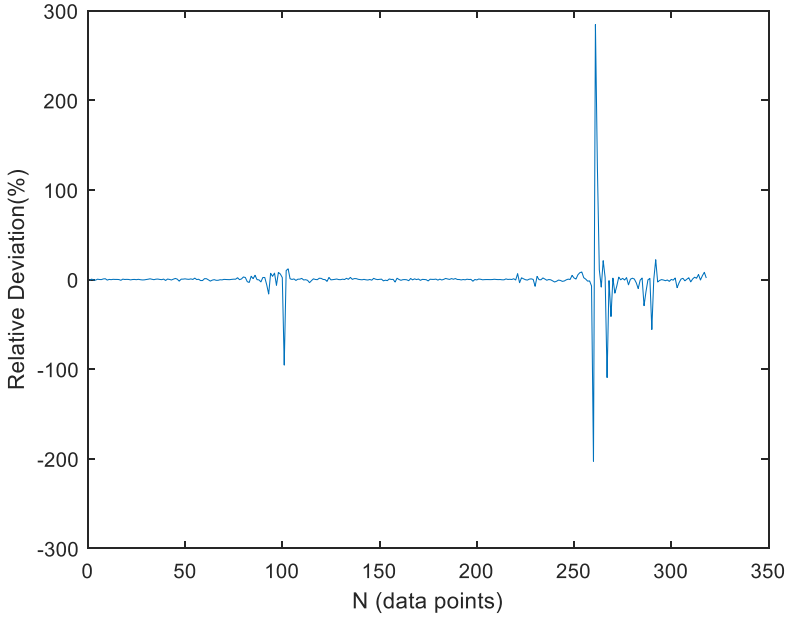


Figure IV.29: Variation des écarts relatifs pour le modèle ANFIS.

Contribution 2

IV. C. Modélisation par Machine à Vecteurs de Support (SVM)

Dans cette partie, SVM est utilisée pour la modélisation non linéaire de l'IDAC de l'eau dans des liquides ioniques en utilisant les mêmes données de la littérature utilisées pour développer le modèle RNA. Le modèle SVM génère une relation non linéaire entre les entrées, qui sont T, T_c, P_c, V_c, ω et M, et la sortie $\ln\gamma^{\infty}$. Pour cette raison, une fonction du noyau est requise pour le mappage implicite des motifs d'apprentissage dans l'espace des fonctionnalités. Une fonction de noyau peut être n'importe quelle fonction mathématique répondant au théorème de Mercer. Le choix de la fonction du noyau et de ses paramètres de régularisation peut être fait d'une manière systématique durant le processus d'optimisation du critère de sélection du modèle (Yahyaee et al. 2018). Cependant, cela peut être une tâche délicate et peut conduire à un ajustement excessif du critère de sélection du modèle (généralement basé sur une validation croisée) lorsque plus de quelques hyper-paramètres doivent être ajustés (Cawley and Talbot 2010). Différentes fonctions du noyau sont rapportées dans la littérature (Samui and Sitharam 2008; Vapnik, Golowich, and Smola 1997; Smola and Schölkopf 2004; Samui, Sitharam, and Kurup 2008; Al-Anazi and Gates 2012) et, comme rien ne garantit qu'une fonction de noyau fonctionne mieux que les autres sur des données spécifiques (autres que la mesure de la similarité), il est plus pratique de tester la performance de différentes fonctions de noyau dans le but d'atteindre les meilleures résultats de modélisation. D'où alors, dans la modélisation SVM actuelle, les fonctions du noyau présentes dans la boîte à outils R 2018a de Matlab qui sont la fonction de base radiale (RBF), fonctions polynômes, fonction linéaire et la fonction gaussienne sont testées, et la fonction qui génère les

meilleurs résultats en termes de précision de corrélation et minimum déviation est adaptée dans la présente modélisation par SVM.

Les données précédemment utilisées pour développer le modèle RNA sont exploitées à l'aide de la méthode SVM, et la répartition des données est faite d'une manière aléatoire et égale entre l'apprentissage et le test.

Les expressions mathématiques des fonctions du noyau testées sont les suivantes:

RBF:

$$k(X_i, X_j) = exp\left\{-\left\|X_i - X_j\right\|^2 / 2\sigma^2\right\} \quad \text{(IV. 20)}$$

Poly (polynomial):

$$k(X_i, X_j) = (\alpha x^T + c)^d \quad \text{(IV. 21)}$$

Linéaire:

$$k(X_i, X_j) = x^T y + c \quad \text{(IV. 22)}$$

Gaussien:

$$k(X_i, X_j) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} exp\left\{-\left\|X_i - X_j\right\|^2 / 2\sigma^2\right\} \quad \text{(IV. 23)}$$

où d et σ^2 sont des paramètres de noyau définis par l'utilisateur; σ^2 est la largeur de la fonction RBF, d est le degré de la fonction polynomiale. Dans la modélisation SVM, la constante ε dans la fonction de perte et le paramètre de pénalité C doivent être définis par l'utilisateur. Dans ce travail, les valeurs optimales de d, σ^2 et le paramètre de régularisation γ sont obtenus par un test d'essais et d'erreur (Samui, Sitharam, and Kurup 2008). D'autres méthodes d'optimisation des paramètres basées sur une conception optimale sont discutées en profondeur par Stehlik et al. (Stehlik et al. 2017) et peuvent également être utilisées.

Pour effectuer la modélisation SVM, le même logiciel MATLAB® (version 7.5) utilisé pour la modélisation RNA est utilisé. Le coefficient de corrélation R et AARD sont les paramètres statistiques choisis pour l'évaluation de la performance des modèles.

Différentes permutations de méta-paramètres, c'est-à-dire le paramètre de pénalité C et la fonction de perte ε, ainsi que différentes combinaisons de paramètres de noyau d et σ^2 sont adoptées sur une base d'essais et d'erreurs.

IV. C.1. Résultats de modélisation SVM obtenus par différentes fonctions de noyau

Différentes permutations de méta-paramètres, c'est-à-dire le paramètre de pénalité C et la fonction de perte ε, ainsi que différentes combinaisons de paramètres de noyau d et σ^2 sont adoptées sur une base d'essais et d'erreurs. Les combinaisons de paramètres avec différentes fonctions du noyau offrant les meilleures performances ont été enregistrées et définies comme paramètres de noyau optimaux.

a. Polynomiale de différents degrés 2, 2.5, 3, 3.2

a.1. Polynomiale de degré 2

Tableau IV.12. Meilleur model SVM obtenu avec fonction de noyau polynomiale d'ordre 2.

Modèle	C	ε	Ordre	Fonction de noyau	Quantité de vecteurs de support	Erreur de validation croisée	AARD (%)	RMSE
Y	76	0.211	2	polynomiale	159	0.1856	35.814	0.8201

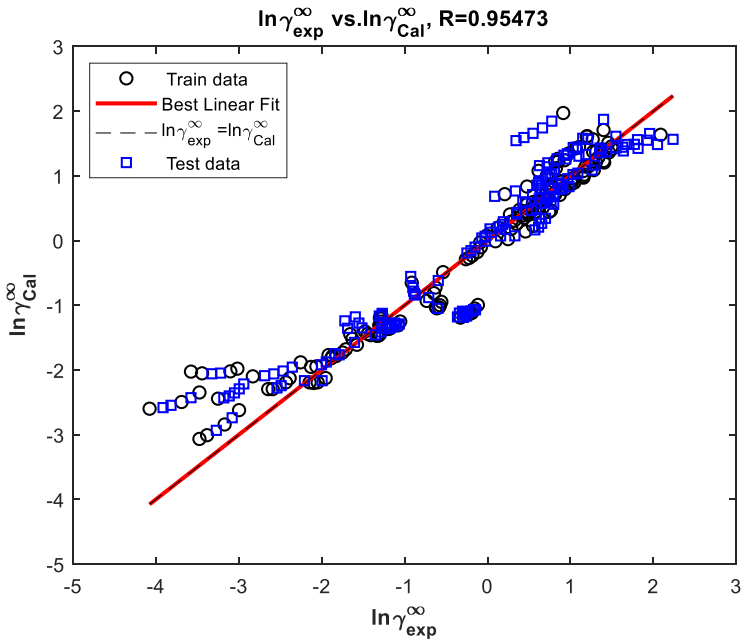


Figure IV.30: Courbe de régression du model SVM utilisant la fonction de noyau polynomiale de deuxième degré.

a.2. Polynomiale de degré 2.5

Tableau IV.13. Meilleur model SVM obtenu avec fonction de noyau polynomiale d'ordre 2.5.

Modèle	C	ε	Ordre	Fonction de noyau	Quantité de vecteurs de support	Erreur de validation croisée	AARD (%)	RMSE
Y	1	0.241	2.5	polynomiale	159	0.1795	37.127	0.4768

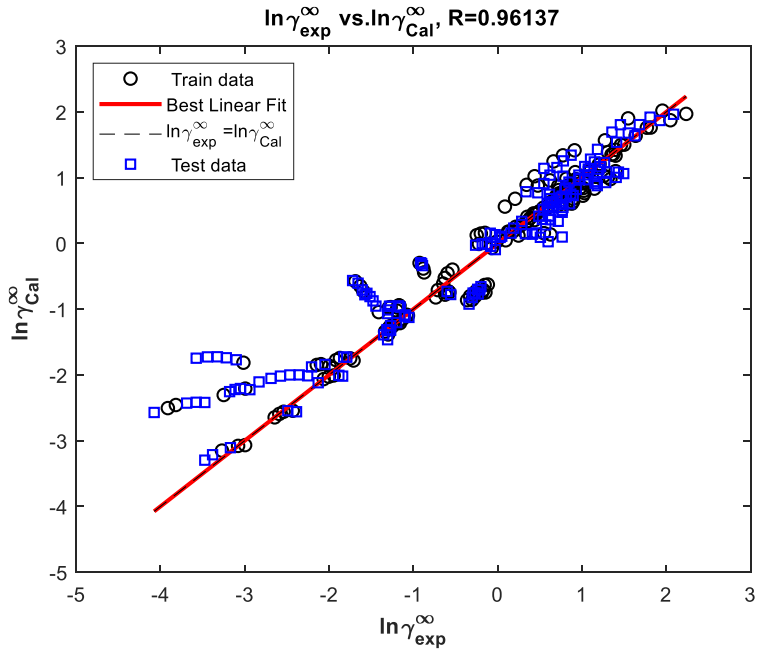


Figure IV.31: Courbe de régression du model SVM utilisant la fonction de noyau polynomiale de degré 2.5.

a.3. Polynomiale de degré3

Tableau IV.14. Meilleur model SVM obtenu avec fonction de noyau polynomiale d'ordre 3.

Modèle	C	ε	Ordre	Fonction de noyau	Quantité de vecteurs de support	Erreur de validation croisée	AARD (%)	RMSE
Y	26	0.604	3	polynomiale	158	0.6811	58.1026	2.1108

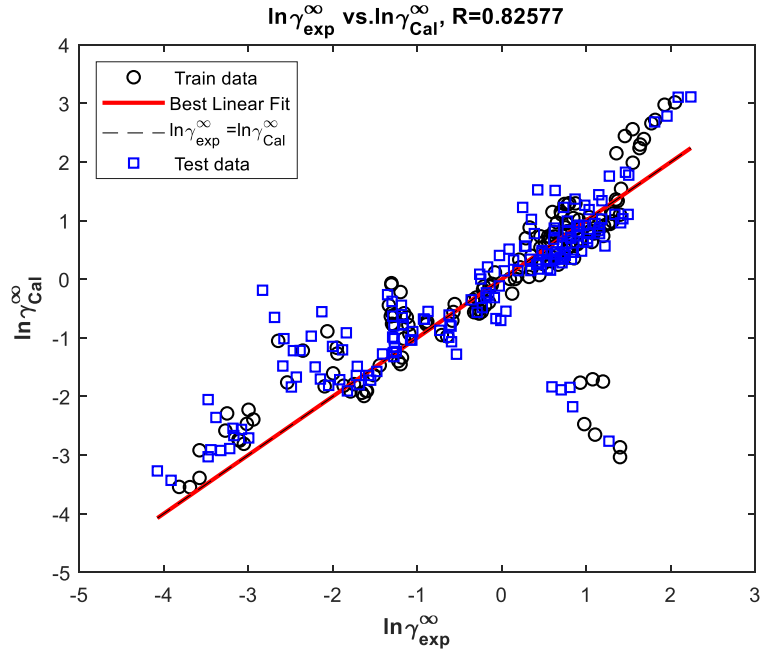


Figure IV.32: Courbe de régression du model SVM utilisant la fonction de noyau polynomiale de troisième degré.

a.3. Polynomiale de degré3.2

Tableau IV.15. Meilleur model SVM obtenu avec fonction de noyau polynomiale d'ordre 3.2.

Modèle	C	ε	Ordre	Fonction de noyau	Quantité de vecteurs de support	Erreur de validation croisée	AARD (%)	RMSE
Y	6	0.015	3.2	polynomiale	159	0.0163	8.1392	0.3487

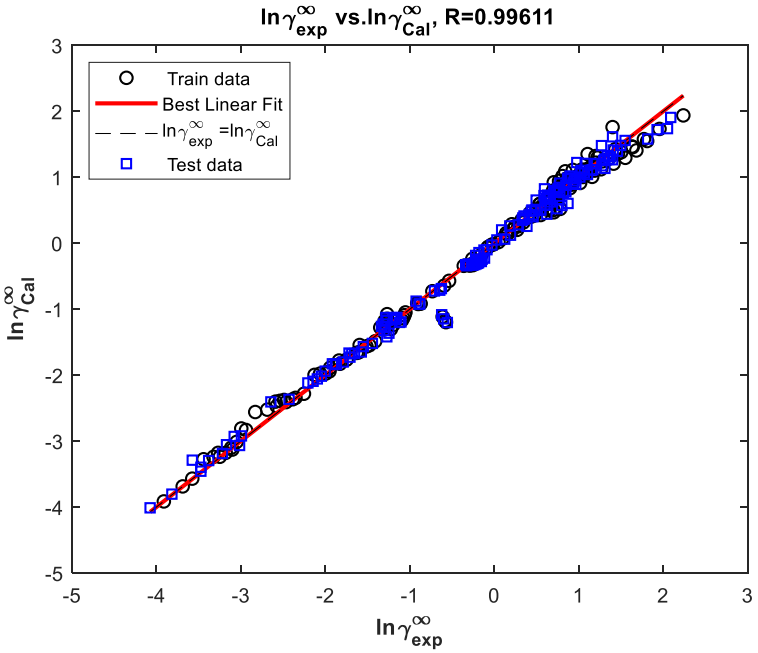


Figure IV.33: Courbe de régression du model SVM utilisant la fonction de noyau polynomiale de degré 3.2.

b. Linéaire

Tableau IV.16. Meilleur model SVM obtenu avec fonction de noyau linéaire.

Modèle	C	ε	Fonction de noyau	Quantité de vecteurs de support	Erreur de validation croisée	AARD (%)	RMSE
Y	11	0.591	Linéaire	159	0.5672	97.405	1.1120

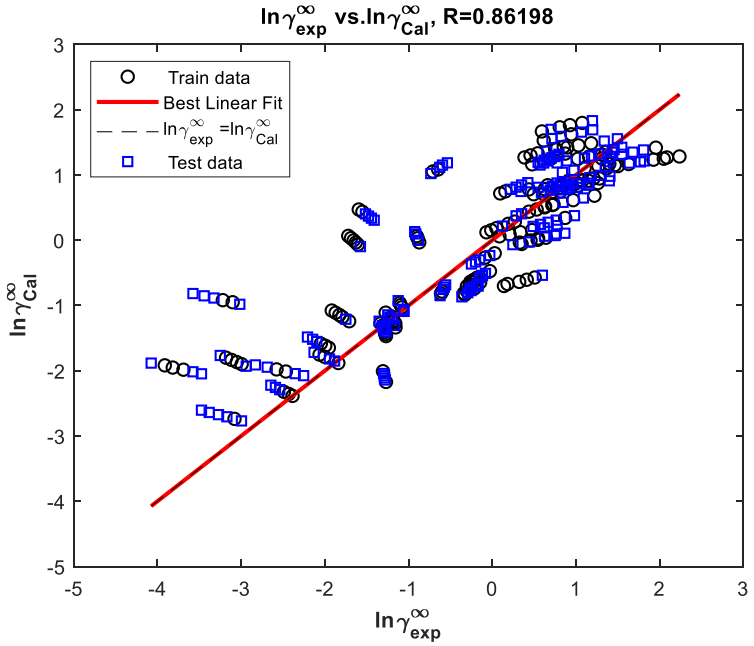


Figure IV.34: Courbe de régression du model SVM utilisant la fonction de noyau linéaire.

c. RBF

Tableau IV.17. Meilleur model SVM obtenu avec fonction de noyau RBF.

Modèle	C	ε	σ^2	Fonction de noyau	Quantité de vecteurs de support	Erreur de validation croisée	AARD (%)	RMSE
Y	500	0.001	2.7	RBF	159	$5.168*10^{-04}$	3.758	0.111

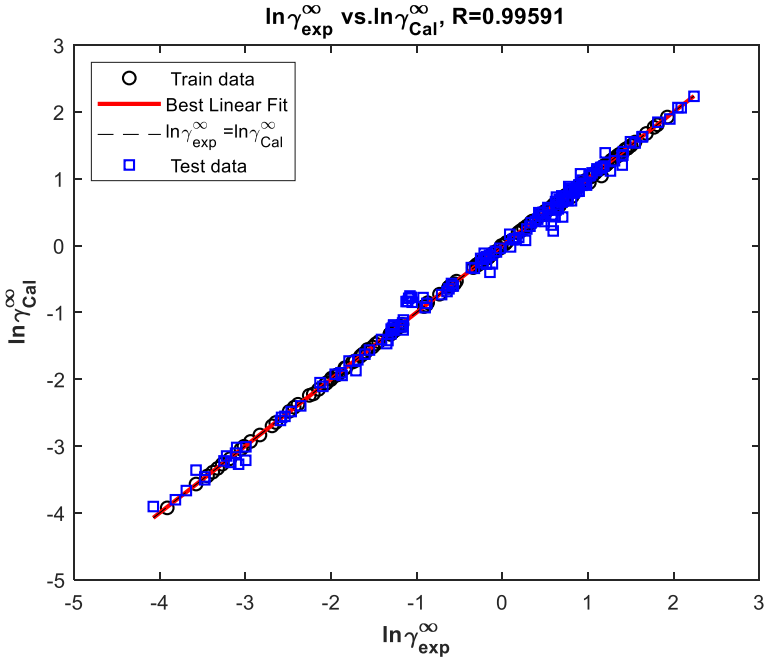


Figure IV.35: Courbe de régression du model SVM utilisant la fonction de noyau RBF.

d. RBF Gaussien

Tableau IV.18. Meilleur model SVM obtenu avec fonction de noyau RBF Gaussienne.

Modèle	C	ε	σ^2	Fonction de noyau	Quantité de vecteurs de support	Erreur de validation croisée	AARD (%)	RMSE
Y	195	0.0020	2.44	RBF Gaussien	159	$9.972*10^{-04}$	3.44	0.31

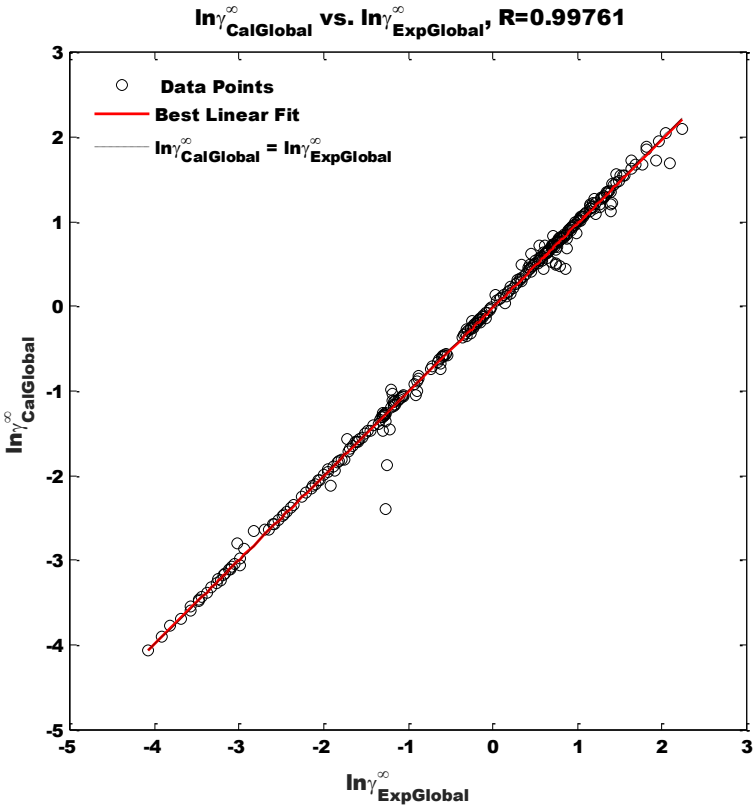


Figure IV. 36: Courbe de régression du model SVM utilisant la fonction de noyau RBF Gaussien pour l'ensemble global d'apprentissage et de test.

Sur la base des résultats des tests présentés dans les tableaux commençant par tableau IV.12 jusqu'à IV.18, il est constaté que la fonction de noyau linéaire, polynôme de degré 2, 2.5, et 3 sont peu performantes dans la modélisation SVM en utilisant la présente base de données. Le coefficient de corrélation équitable et l'erreur élevée générés par ces fonctions suggèrent leur imprécision dans la modélisation SVM du coefficient d'activité à l'aide du jeu de données actuel. Néanmoins, malgré l'amélioration des résultats de modélisation obtenus avec le noyau RBFet le polynôme de degré 3.2, le model avec fonction de noyau gaussien a surpassé les deux derniers modèles et s'est révélé être le plus capable de modéliser nos données avec la technique SVM, raison pour laquelle il est retenu comme model optimal pour la présente modélisation par SVM.

Une illustration des résultats de l'optimisation des hyper-paramètres par recherche sur grille est donnée à la figure IV.37.

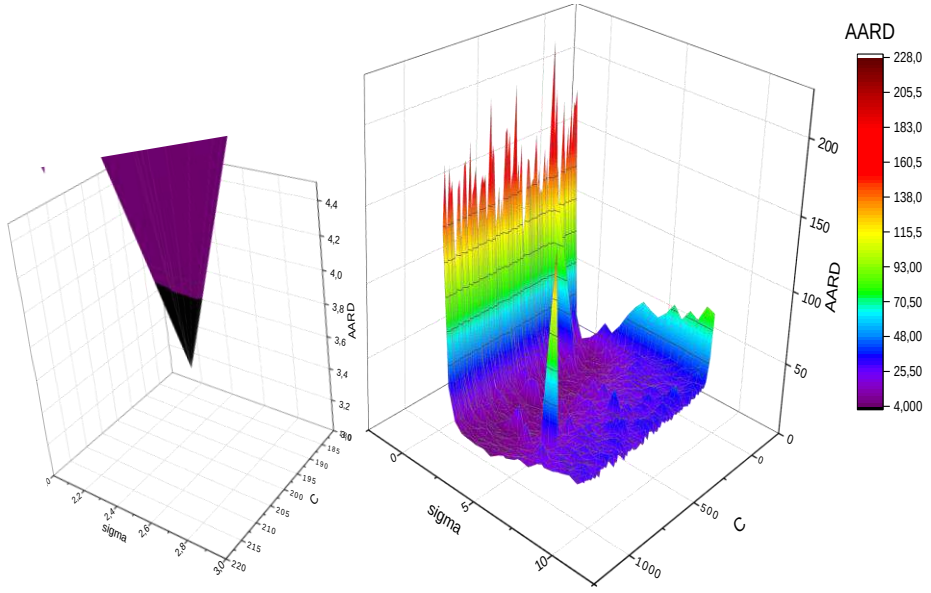


Figure IV.37: Optimisation en 3D des paramètres de noyau σ^2 et C en fonction de l'erreur AARD (zoom de la combinaison optimale présentée à gauche).

En outre, la performance de prédiction du modèle est évaluée sur la base d'un ensemble de points de validation et les résultats sont présentés sur la figure IV.38.

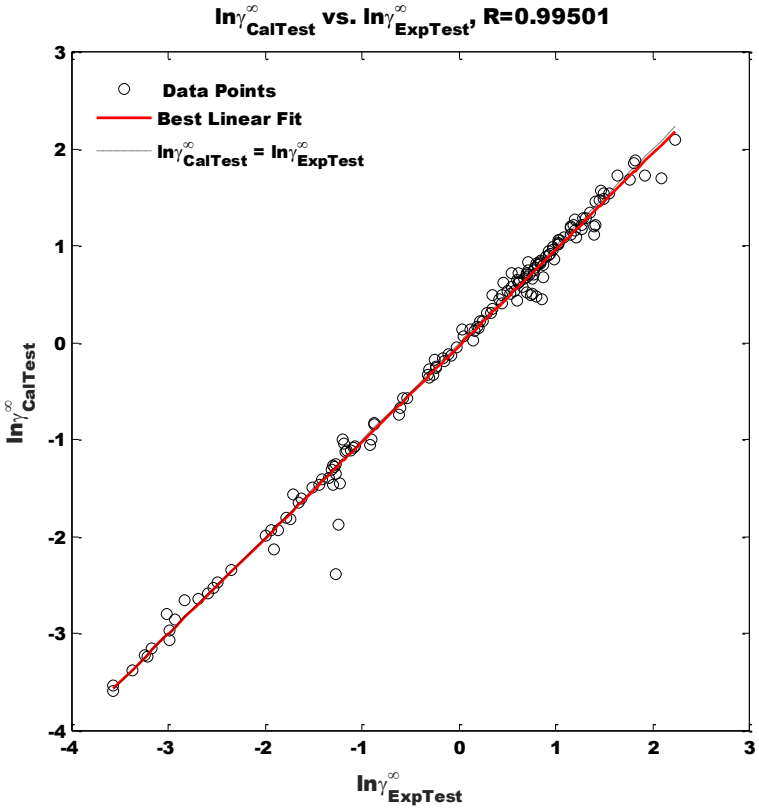


Figure IV.38: Courbe de régression du model SVM utilisant la fonction de noyau RBF Gaussien pour l'ensemble de test.

Tableau IV.19. Paramètres statistiques du modèle SVM développé dans ce travail.

Ensemble de données	Global	Validation(test)
Nombre de points	318	159
Coefficient de correlation R	0.9976	0.9950
RMSE	0.2214	0.31
AARD(%)	3.44	6.70

Comme le montre la figure IV.36, le modèle SVM a montré une bonne efficience pour la corrélation des données globales, confirmée par une valeur du coefficient de corrélation de 0,9976 et un écart-type relatif absolu moyen faible de 3,44%.

Aussi, la capacité prédictive du modèle SVM est démontrée en testant 159 points de données qui suivent de près la tendance de l'IDAC expérimental, à l'exception de quelques points pour lesquels les écarts entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites par le modèle sont remarquables. Le coefficient de corrélation R, AARD et RMSE sont respectivement de 0,9950, 6,70% et 0,31 pour la phase de validation du model SVM.

En conclusion, le modèle SVM proposé et basé sur le noyau gaussien, les valeurs optimales des hyper-paramètres σ^2, ε et C correspondent aux valeurs de 2.44, 0.002 et 195, respectivement. Le nombre de vecteurs de support est 159, cela indique que tous les modèles d'apprentissage ont été utilisés par le noyau pour créer la fonction de régression optimale qui sera utilisée par la suite pour prédire les données de test. Même si le grand nombre de vecteurs de support d'un modèle peut être un signe de sur-apprentissage, la performance de généralisation du modèle optimal est démontrée par la faible différence entre les coefficients de corrélation et les erreurs entre l'apprentissage et le test, ce qui indique la bonne performance de généralisation du modèle. Ainsi, les résultats confirment le bon ajustement des hyper-paramètres dans ce travail.

Pour démontrer que le noyau gaussien dans le présent contexte n'est pas trop lissant, il est important de calculer la grandeur statistique appelée "bande passante" ou bien bandwidth en Anglais.

Le paramètre bande passante affecte davantage l'estimation de la régression du noyau que la forme du noyau lui-même. Pour les valeurs de bande passante (h) trop petites, la fonction est sous-lissage, tandis que des valeurs plus grandes de h entraînent un sur-lissage. Une valeur optimale de h correspond à l'estimation de la régression lissée de manière optimale et elle est le plus souvent obtenue par minimisation de l'erreur quadratique moyenne intégrée asymétrique (AMISE) donnée par l'équation suivante:

$$AMISE(h) = \frac{R(k)}{nh} + \frac{1}{4} m_2(k)^2 h^4 R(f'') \qquad \text{(IV. 24)}$$

où pour une fonction Q:

$$R(Q) = \int Q(x)^2\, dx \qquad \text{(IV. 25)}$$

et

$$m_2(k) = \int x^2\, k(x) dx \qquad \text{(IV. 26)}$$

f'' est la dérivée seconde de f, et f est généralement une fonction de densité réelle inconnue.

Le minimum de l'AMISE est la solution de l'équation différentielle suivante:

$$\frac{\partial}{\partial h} AMISE(h) = -\frac{R(k)}{nh^2} + m_2(k)^2 h^3 R(f'') = 0 \qquad \text{(IV. 27)}$$

L'équation différentielle (IV. 27) ne peut pas être utilisée directement car elle contient les termes f et f'' qui sont des fonctions réelles inconnues. C'est pourquoi de nombreuses méthodes automatiques basées sur les données ont été proposées pour obtenir h_{opt} (B. U. Park and Marron 1990; B. Park and Turlach 1992; Cao, Cuevas, and Manteiga 1994; Jones, Marron, and Sheather 1996; Sheather 1992; Agarwal and Aluru 2010; Xu, Yan, and Xu 2015) où les sélecteurs de plug-in et les sélecteurs de validation croisée ont été aperçus comme étant les plus pratiques parmi une grande variété de types de données.

Un programme Matlab pour le calcul de h_{opt} dans le cas de SVR (support vector regression) utilisant la fonction de noyau Gaussienne et basé sur sélecteurs de validation croisée renvoie la valeur de la bande passante optimale et une figure illustrant les points de données et la régression de noyau, est utilisé et a mené au résultat présenté sur la figure IV.39.

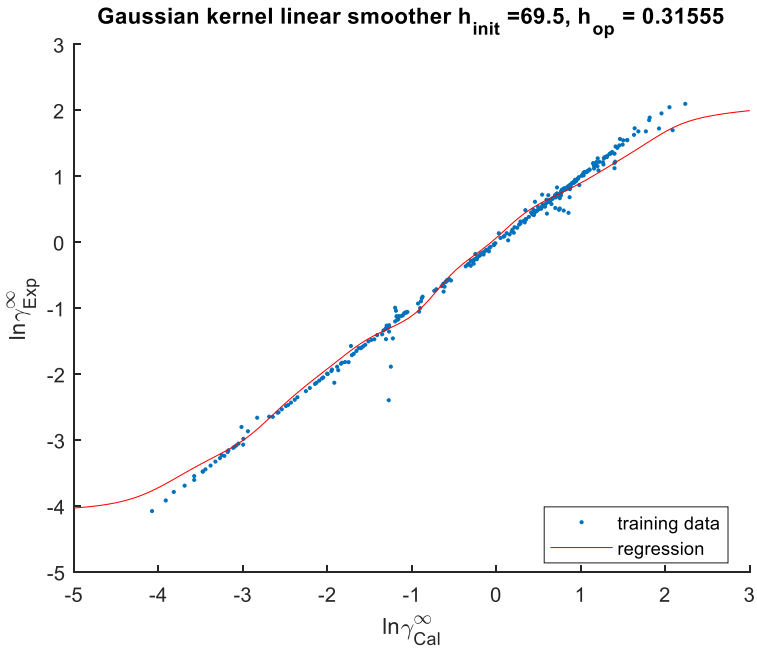


Figure IV.39: Régression par SVM en utilisant le lissage Gaussien et la valeur de la bande passante optimale.

La figure IV.39 montre que la bande passante optimale dans la présente étude est h_{opt}=0,3155, et que l'alignement de tous les points de données, apprentissage et test compris, très proche de la régression du noyau montre que le noyau gaussien dans ce travail n'était pas trop lisse.

IV.5. D. Modélisation par Machine à Vecteurs de Support des moindres carrés (LSSVM)

L'utilisation d'un algorithme d'apprentissage par machine, tel que LSSVM, pour le calcul du coefficient d'activité à dilution infinie (γ^{∞}) se présente sous la forme d'une fonction$f : \mathbb{R}^n \to \mathbb{R}$ représentant un ensemble de données :

$$D = \{(x_i, y_i) : x_i \in \mathbb{R}^n;\ y_i \in \mathbb{R}; i = 1, \dots,\ N\} \qquad \text{(IV. 28)}$$

(où $\mathbb{R}^n$ désigne un ensemble de vecteurs colonnes de n-éléments de nombres réels) avec les relations de type :

$$y_i = f(x_i\,; p) + \varepsilon_i = \hat{y}_i + \varepsilon_i \text{Où } (i = 1, \dots \dots N) \qquad \text{(IV. 29)}$$

Où $\hat{y} = f(\mathbf{x}; \mathrm{p})$ désigne la valeur calculée en utilisant le modèle, ε représente le terme de perturbation (résiduel), alors que p est le vecteur des paramètres (coefficients) du modèle *f*.

En général, le meilleur modèle (c'est- à -dire la valeur optimale de p) est choisi pour que la somme des carrés des résidus (ou une fonction objective similaire) soit minimale.

LSSVM considère le problème d'approximation de l'ensemble de données D défini dans l'équation (IV.28) avec la fonction suivante :

$$y_i = w^T \varphi(\mathrm{x}_i) + b + \varepsilon_i \text{où} (i = 1, \dots N) \qquad \text{(IV. 30)}$$

où $w \in \mathbb{R}^h$ est le vecteur de poids de l'espace de haute dimension, $b \in \mathbb{R}^n$ est le terme de biaiset $\varphi : \mathbb{R}^h \to \mathbb{R}^n$. Le problème d'optimisation pour les valeurs finales de *w* et *b* est donné comme suit:

$$\min J(w, b, \varepsilon_1 \dots \dots, \varepsilon_N) = \frac{1}{2} w^T w + \frac{1}{2} \gamma \sum_{i=1}^{N} \varepsilon_i^2 \qquad \text{(IV. 31)}$$

Où $\gamma > 0$ est appelée la constante de régularisation, soumise à l'équation (IV. 30).

Le problème d'optimisation avec contraintes donné dans l'équation (IV. 31) est réécrit sous la forme de Lagrangien sans contraintes avec des multiplicateurs$\alpha_i (i = 1 \dots N)$.La différenciation du lagrangien par rapport à toutes les variables suivies de réarrangements algébriques simples conduit à une relation compacte entre le vecteur des poids et les multiplicateurs de Lagrange, à savoir :

$$w = \sum_{i=1}^{N} \alpha_i \varphi(X_i) \qquad \text{(IV. 32)}$$

D'autres transformations permettent de représenter la condition optimale comme les systèmes suivants d'équations linéaires :

$$\begin{bmatrix} 0 & 1_N^T \\ 1_N & \Omega + \gamma^{-1} I_N \end{bmatrix} \begin{bmatrix} b \\ \alpha \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ y \end{bmatrix} \qquad \text{(IV. 33)}$$

Dans l'équation (IV. 33)

$1_N = [1, \ldots\ldots, 1]^T, y = [y_1, \ldots\ldots y_N]^T;\ \alpha = [\alpha_1, \ldots\ldots \alpha_N]$ et $\Omega \in \mathbb{R}_N^N$

Ω est une matrice symétrique avec :

$$\Omega_{ij} = \varphi(x)^T \varphi(x')$$

En remplaçant l'équation (IV. 31) dans l'équation (IV. 30) (en gardant cela à l'esprit ($\varepsilon_i = y_i - \hat{y}_i$) et en introduisant $K(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \equiv \varphi(\mathbf{x})^T \varphi(\mathbf{x}')$, on aboutit à l'équation finale du modèle basé sur LSSVM, à savoir :

$$\hat{y}_i = \sum_{j=1}^{N} \alpha_i K(\mathbf{x_i}, \mathbf{x_j}) + b\ (i = 1, \ldots, N) \qquad \text{(IV. 34)}$$

L'astuce du noyau (Kernel) permet d'éviter d'utiliser les produits scalaires de la fonction φ et de les remplacer par une fonction noyau particulière. Plusieurs types de fonctions du noyau sont couramment utilisés dans la modélisation LSSVM. Dans ce travail, plusieurs fonctions de noyau sont testées et la meilleure fonction de noyau est adoptée pour notre modélisation par LSSVM.

Le paramètre σ^2 est considéré comme un degré de liberté supplémentaire, optimisé par un algorithme d'optimisation externe lors des calculs.

Les outils MATLAB pour les calculs LSSVM inclus dans la boîte à outils LS-SVMlab ont été utilisés dans ce travail. LS-SVMlab (version 1.8).

Tout d'abord, un algorithme approprié implémenté dans LS-SVMlab détecte et redimensionne les variables continues, catégorielles et binaires. Ensuite, les paramètres de LSSVM (constante de régularisation γ et le paramètre kernel σ^2) sont déterminés par minimisation d'une mesure de performance sélectionnée; cette étape est appelée tuning. Les paramètres par défaut de LS-SVM lab, c'est-à-dire MSE (erreur quadratique moyenne) :

$$MSE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} (y_i - \hat{y}_i)^2 \qquad \text{(IV. 35)}$$

Ont été adoptés pour ajuster le LSSVM. Les points de départ appropriés pour la constante de régularisation γ et le paramètre kernel σ^2 sont déterminés par une technique d'optimisation globale de pointe. Dans le cadre de l'ajustement (tuning) LSSVM, la qualité de l'ajustement est également vérifiée par validation croisée 5 fois. Après avoir ajusté la constante de régularisation γ et le paramètre du noyauσ^2,α et b (du modèle final) sont calculés en résolvant les systèmes linéaires dans l'équation (IV.33). Cette étape est appelée apprentissage LSSVM.

La présente modélisation d'IDAC par la méthode LSSVM, telle que décrite plus haut, est élaborée pour la même base de données utilisée précédemment.

Le vecteur des variables d'entrée$x_i$est constitué de la température, les propriétés critiques et la masse moléculaire des LI. La variable de sortie $y_i$est le logarithme népérien de l'IDAC.

$$\mathbf{x_i} = [T, T_c, P_c, \omega, V_c, M]^T \in \mathbb{R}^6 \quad \text{(IV. 36)}$$

$$\mathrm{y_i} = \ln(\gamma_i^{\infty}) \in \mathbb{R} \quad \text{(IV. 37)}$$

Le fractionnement des données entre apprentissage et test est identique pour la modélisation LSSVM et SVM (voir la section modélisation par SVM précédente). Les entrées et les sorties sont normalisées à une échelle de -1 à 1 à l'aide de la fonction Matlab "mapminmax". Comme mentionné précédemment, le choix de la fonction du noyau est crucial pour la performance du modèle. Ainsi, de nombreuses fonctions existantes dans la boîte à outils de LSSVM (Zhong et al. 2018; De Brabanter et al. 2010) sont testées en plus de la fonction RBF exponentielle et la fonction de noyau dite Cauchy.

La fonction qui donne les meilleurs résultats en termes de performance de corrélation et d'écart minimal est définie comme fonction optimale pour la modélisation LSSVM. L'évaluation des paramètres de noyau optimaux d, σ^2 et du paramètre de régularisation γ, ainsi que du paramètre de pénalité C et de la constante de la fonction de perte ε est effectuée par un test d'essai et d'erreur. Les critères adoptés pour mesurer les performances des modèles sont les coefficients de corrélation R et AARD pour les données globales et les données de test. Les valeurs optimales correspondent aux meilleures performances du modèle LSSVM. Les résultats du test de différents noyaux et paramètres du noyau sont donnés comme suit.

IV. D.1. Résultats de modélisation LSSVM obtenus par différentes fonctions de noyau

a. Fonction de noyau linéaire

L'expression mathématique de cette fonction est :

$$k(X_i, X_j) = x^T y + c \quad \text{(IV. 38)}$$

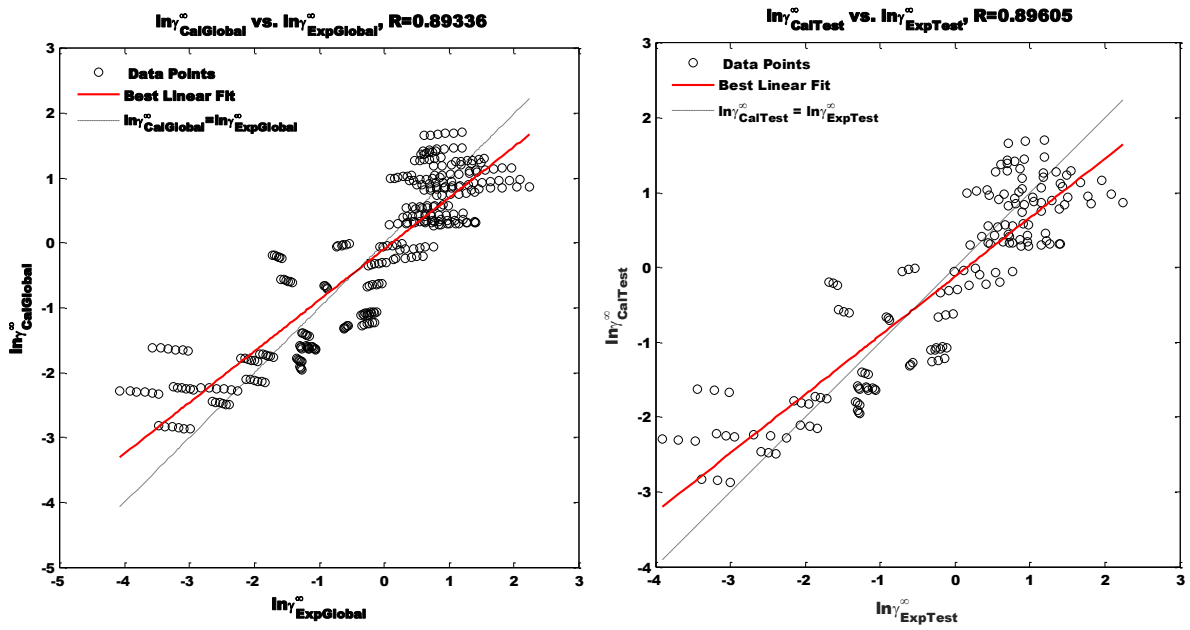


Figure IV.40: Performance du modèle de régression LSSVM utilisant un noyau linéaire.

b. Fonction de noyau polynomiale de degré 4

L'expression mathématique de la fonction polynomiale de degré "d" est la suivante:

$$k(X_i, X_j) = (\alpha x^T + c)^d \quad \text{(IV. 39)}$$

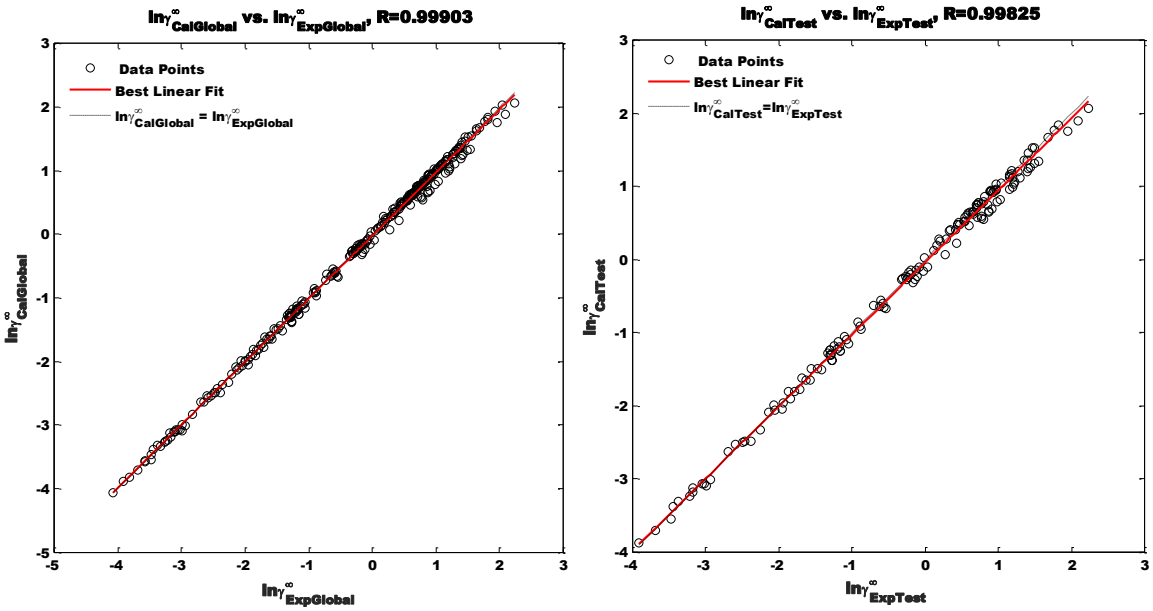


Figure IV.41: Performance du modèle LSSVM utilisant un noyau polynomial de degré 4.

c. Fonction de noyau Cauchy

Cette fonction est définie par l'expression mathématique (IV. 40):

$$k(X_i, X_j) = \frac{1}{1+\frac{\|x-y\|^2}{\sigma^2}} \quad \text{(IV. 40)}$$

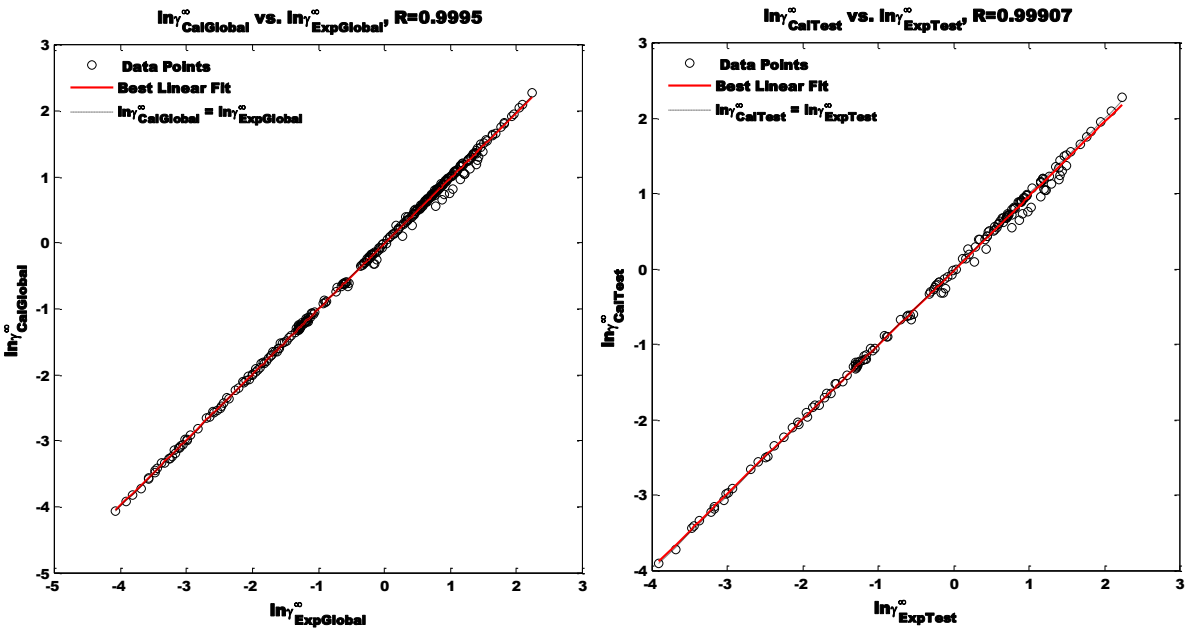


Figure IV.42: Performance du modèle de régression LSSVM utilisant un noyau Cauchy.

d. Fonction de noyau exponentiel RBF (ERBF)

L'expression mathématique de la fonction exponentiel RBF est la suivante:

$$k(X_i, X_j) = exp\left(-\frac{\|x-y\|}{2\sigma^2}\right) \qquad \text{(IV. 41)}$$

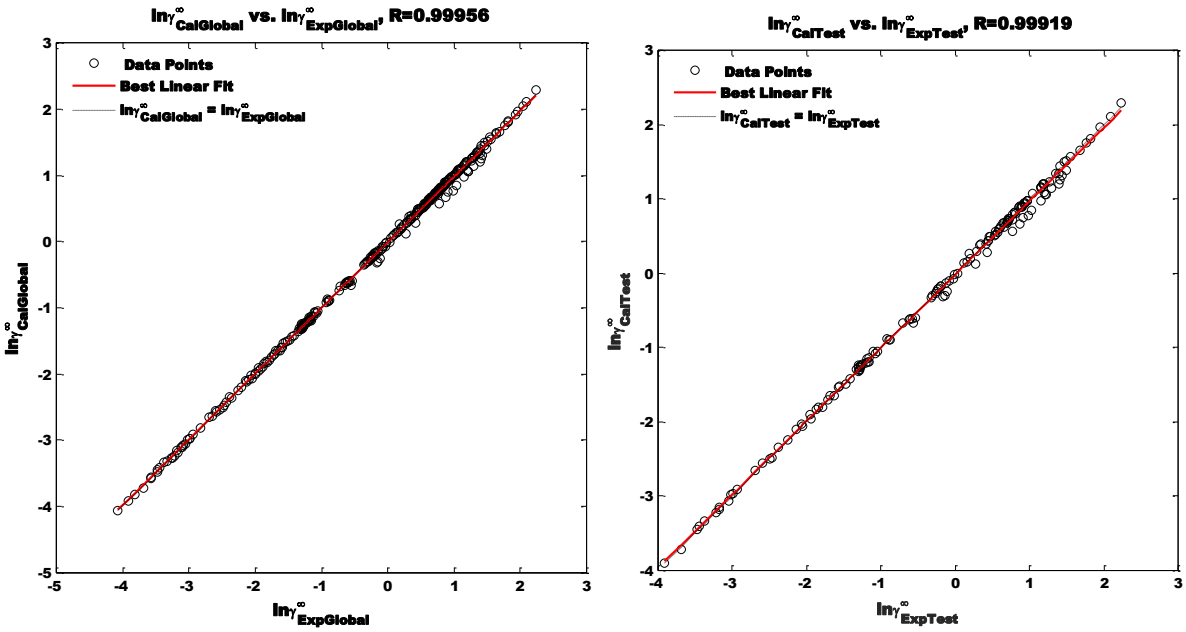


Figure IV.43: Performance du modèle de régression LSSVM utilisant un noyau ERBF.

e. Fonction de noyau RBF

L'expression mathématique correspondant au noyau RBF est donnée par l'équation (IV.20) citée précédemment.

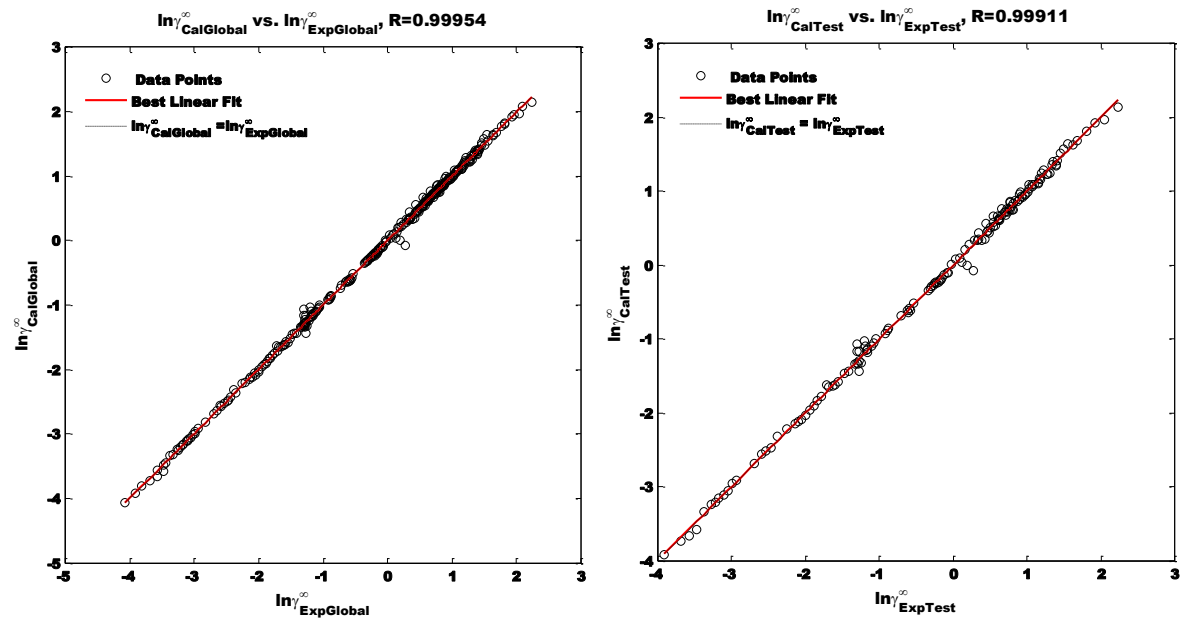


Figure IV.44: Performance du modèle de régression LSSVM utilisant un noyau RBF.

L'évaluation statistique de la performance des différents modèles LSSVM obtenus a travers un changement de fonction de noyau et les paramètres optimaux pour chaque noyau sont résumés dans le tableau (IV. 20).

Tableau IV.20. Résultats de modélisation par LSSVM pour différentes fonctions de noyau.

	RBF	**Linéaire**	**Polynomial (degré 4)**	**Cauchy**	**ERBF**
R (global)	0.9995	0.89336	0.99903	0.9995	**0.99956**
R (test)	0.9991	0.89605	0.99825	0.99907	**0.99919**
AARD (global) (%)	2.36	62.9297	3.4199	2.0999	**2.0388**
AARD (test) (%)	3.94%	60.9036	6.5406	3.7905	**3.6279**
Paramètres de la fonction de noyau	Sig2 ou bien/ $\gamma = 3.07*10^7$ $\sigma^2 = 26.80$	$\gamma = 3.2367$	$\gamma = 383.6916$ $\sigma^2 = 165.5983$	$\gamma = 1.0221*10^7$ $\sigma^2 = 11.5885$	$\mathbf{\gamma = 1.2833*10^7}$ $\mathbf{\sigma^2 = 12.7718}$

Les deux paramètres σ^2 et γ sont optimisés au cours de la première partie de la phase d'apprentissage (réglage) et les valeurs optimales des paramètres sont ensuite utilisés pour effectuer le reste des calculs.

Sur la base des résultats obtenus, il s'est avéré que toutes les fonctions de noyau ont fait preuve d'un bon degré de précision dans la prévision du coefficient d'activité à dilution infinie de l'eau dans les LI, à l'exception du noyau linéaire qui a généré l'erreur AARD la plus élevée voire 62.93% et 60.90% pour la base de données globale et l'ensemble de test, respectivement.

Globalement, les valeurs prédites par ERBF sont beaucoup moins dispersées que les autres fonctions du noyau, avec un coefficient de corrélation global égale à0,99956 et de valeur 0,99919 pour le test seulement. En outre, la perte marginale entre le R pour l'apprentissage et les tests dans le cas de l'ERBF est non significative, ce qui suggère la performance de généralisation élevée du modèle en terme de coefficient de corrélation R.

Néanmoins, les valeurs d'AARD de 2.04% pour l'ensemble de données global et de 3.63% pour la phase de test démontrent la grande précision du modèle LSSVM utilisant l'ERBF en tant que fonction du noyau par rapport aux autres modèles basés sur des noyaux différents. La figure

(IV.44) confirme que les prédictions LSSVM de ln (γ_i^{∞}) sont en bon accord avec les données expérimentales.

IV.6. Etude comparative de différents modèles pour l'estimation d'IDAC

Les performances des modèles développés dans ce travail sont comparées aux performances d'autres modèles de la littérature basés sur trois types d'algorithmes d'apprentissage, à savoir LSSVM, ANN et MLR.

À cette fin, deux modèles parmi lesquels un modèle LSSVM et un modèle par réseau de neurones artificiels feed-forward (FFANN),précédemment proposés par Paduszynski (Paduszyński 2016)et visant à prédire IDAC de divers solvants, y compris de l'eau, dans n'importe quel liquide ionique, sont évalués en termes de performance de corrélation et de précision de prédiction. Les deux modèles sont testés pour le même ensemble de 53 LIs pris en compte dans ce travail, mais les entrées considérées dans les deux modèles sont différentes des entrées sélectionnées dans ce travail. Les modèles LSSVM et FFANN prennent en compte 72 entrées qui résument les paramètres de contribution des groupes et la température, une sortie qui est l'IDAC et l'architecture optimale du modèle FFANN est d'une seule couche cachée avec 19 neurones dedans.

En outre, un modèle MLR récemment proposé par Gonfa et al.(Gonfa et al. 2016) reposant sur les mêmes données expérimentales, mais utilisant huit descripteurs moléculaires de profils sigma ainsi que la température comme variables d'entrée a été amené à la comparaison.

Tableau IV.21. Comparaison des paramètres statistiques des modèles développés dans ce travail et de la littérature.

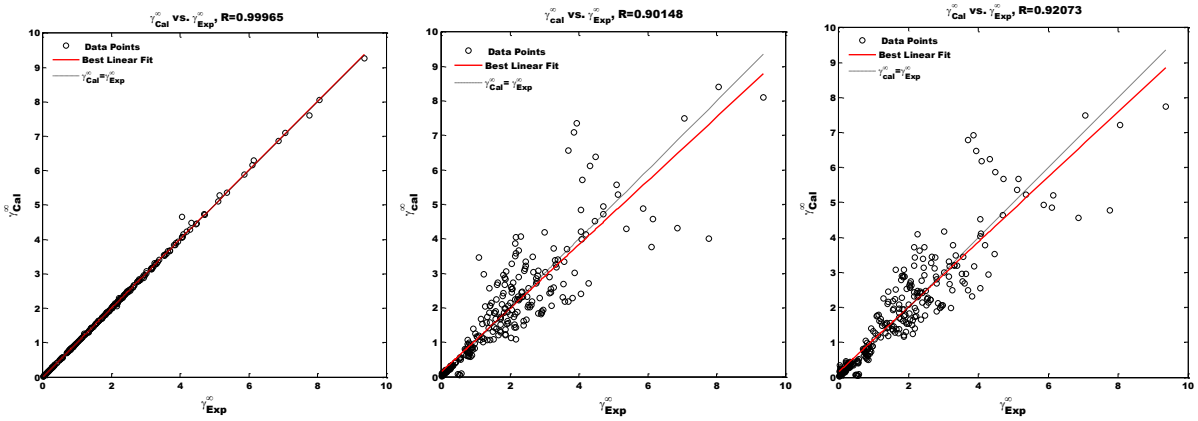
Type du modèle	Nombre total de Points de données	R	AARD (%)	RMSE
ANN (ce travail)	**318**	**0.99997**	**0.56**	**0.0181**
ANFIS (ce travail)	318	0.99969	4.52	0.0359
LSSVM (ce travail)	318	0.9995	2.36	0.0110
SVM (ce travail)	318	0.99761	3.44	0.2214
LSSVM (Paduszyński 2016)	318	0.9015	22.69	0.6971
FFANN (Paduszyński 2016)	318	0.9207	40.61	0.6214
MLR (Gonfa et al. 2016)	318	0.9618	-	0.2806

Comme illustré dans le tableau IV.21, le modèle neuronal proposé dans le présent travail est capable de corréler avec beaucoup plus de précision l'IDAC de l'eau dans les 53 LIs. Malgré que le modèle LSSVM proposé génère un écart relatif absolu moyen plus faible en comparaison avec les trois modèles FFANN, MLR et LSSVM de la littérature et même avec le modèle ANFIS et le modèle SVM développés dans ce travail, le modèle RNA proposé dans ce travail prédomine tous

les modèles avec un AARD de 0,56%, ce qui est plus de quarante fois plus petit que celui du modèle LSSVM proposé dans la littérature.

En conséquence, les diagrammes de parité illustrés à la figure IV.45 montrent la dispersion de γ_i^{∞} calculé par rapport à l'expérimental pour trois modèles choisis à titre d'exemple, à savoir le présent modèle RNA (fig. IV.45 (a)), le modèle LSSVM de littérature (fig. IV.45 (b)) et le FFANN de littérature (fig. IV.45 (c)).

Comme constaté sur la figure IV.45, les points de données se situent exactement le long de la diagonale dans le cas du modèle RN actuel, ce qui prouve la précision de la modélisation actuelle. Cependant, les grandes dispersions observées pour les deux techniques restantes, LSSVM et FFANN, révèlent une capacité d'adaptation bien inférieure des deux modèles.



(a) (b) (c)

Figure IV.45: Tracés de parité de γ_i^{∞} calculé par rapport à l'expérimental pour le même ensemble de données; (a) NN dans ce travail; (b) technique LSSVM (Paduszyński 2016); (c) FFANN (Paduszyński 2016).

Néanmoins, le fait que le modèle FFANN de la littérature prenne en compte un grand nombre d'entrées, à savoir les groupes fonctionnels (66) et les paramètres de solvatation d'Abraham (5), en plus de la température, conduit à une complexité informatique accrue et à une matrice de poids de dimension élevée (19 lignes x 72 colonnes) et le vecteur de colonne des biais (19 lignes), et cela uniquement pour une seule couche cachée. Considérant que le RNA proposé dans cette étude surpasse les autres modèles et prédit avec précision le coefficient d'activité à dilution infinie en fonction de la température de fonctionnement (T), de la température critique (T_c), de la pression critique (P_c), du volume critique (V_c), du facteur acentrique (ω) et du poids moléculaire (M) du LI, sans s'impliquer dans des calculs thermodynamiques complexes.

Les résultats montrent que le modèle neuronale développé dans ce travail permet de prédire plus précisément l'IDAC de l'eau à dilution infinie dans 53 LI que les techniques LSSVM et FFANN récemment proposées dans la littérature(Paduszyński 2016).

Le modèle MLR de la littérature présentait clairement une performance plus faible en termes de précision par rapport au RN proposé dans cet article. Le RMSE du modèle neuronal proposé est

plus de dix fois inférieur à celui du modèle MLR, ce qui démontre la stabilité du modèle proposé. L'étude comparative réalisée a mis la lumière sur l'effet des variables d'entrée sur les performances des modèles.

En termes de paramètres statistiques des différents modèles discutés dans cette thèse, y compris les quatre modèles proposés et les trois modèles de littérature, le modèle neuronal proposé est le plus performant et le plus précis pour corréler la base de données étudiée dans ce travail.

IV.7. Interface graphique d'utilisateur du meilleur modèle

Afin de simplifier la complexité de modélisation et de programmation effectuées dans le présent document, une interface graphique (également appelée interface d'utilisateur) est développée pour améliorer la convivialité du modèle ANN développé. Cette interface graphique d'utilisateur est un outil qui permet une utilisation directe et sans effort du modèle neuronal pour calculer l'IDAC de l'eau dans 53 liquides ioniques. Succinctement, cette interface a été créée en utilisant les poids et les biais du réseau de neurones optimal, qui servent à la reproduction des résultats et permettent le calcul de l'IDAC pour n'importes quels points situés à l'intérieur de l'intervalle des variables d'entrée. Pour cela un programme Matlab 2016a a été conçu et une capture d'écran de l'interface résultante est donnée dans la figure IV.46.

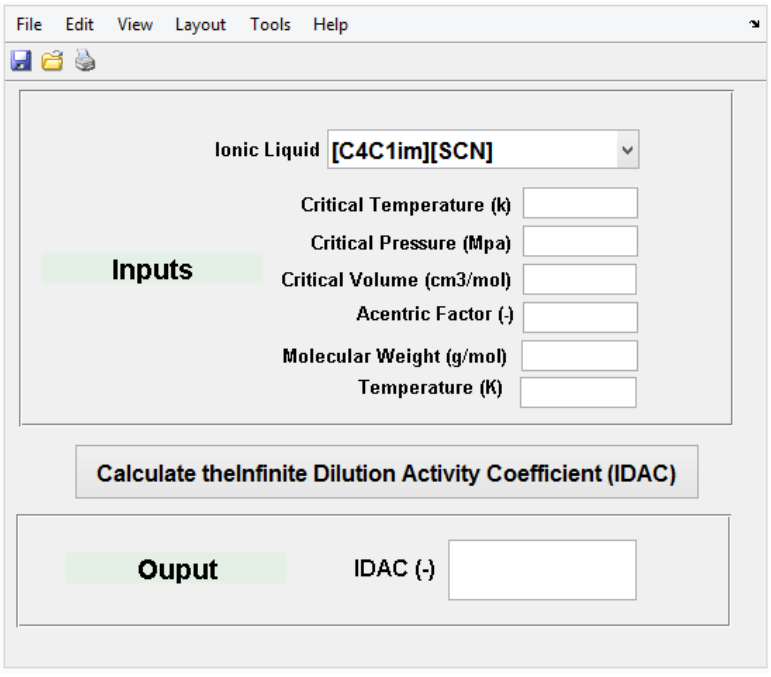


Figure IV.46: L'interface graphique élaborée dans ce travail.

IV.8. Conclusion

Dans le but d'améliorer la modélisation du coefficient d'activité à dilution infinie de l'eau dans les liquides ioniques, le présent tribut consiste à utiliser les techniques d'apprentissage de la

machine basées sur l'intelligence artificielle voire les RNA, ANFIS, SVM et LSSVM pour développer des modèles corrélatifs et/ou prédictifs pour le calcul d'IDAC de l'eau dans les LIs. À cette fin, les variables indépendantes sélectionnées comme entrées pour la modélisation sont la température (T), le poids moléculaire (M) et quatre propriétés des corps purs relatives aux LIs, à savoir la température critique (T_c), la pression critique (P_c), le volume critique (V_c) et le facteur acentric (ω). Pour cela, une base de données rapportant l'IDAC de l'eau dans 53 LIs et somme 318 points expérimentaux est exploitée. À notre connaissance, cette base de données est la plus large disponible dans la littérature pour les systèmes eau/LI. L'étude statistique de la base de données a permis d'analyser statistiquement les variables considérées pour la modélisation, de voir leur distribution de probabilité de densité et de rechercher les interactions entre les différentes variables qui peuvent améliorer le pouvoir d'apprentissage de la machine. Toutefois, l'étude de sensibilité des paramètres par la méthode des coefficients de régression normalisés a mené à l'évaluation statistique de l'importance relative que possède chaque variable d'entrée sur la sortie, et a confirmer la crédibilité du choix de ces variables comme entrées pour la modélisation.

La première contribution dans ce chapitre a été consacrée à une modélisation par réseaux de neurones artificiels et une modélisation par système d'inférence neuro-floue adaptatif. Les résultats obtenus ont montré que les deux modèles sont capables de faire de très bonnes prédictions d'IDAC d'eau dans les LIs avec une supériorité incontestable du modèle de RNA.L'évaluation statistique des modèles par moyen de coefficient de corrélation et d'erreur relative absolue moyenne de valeurs de0.99997 et 0.56% et de 0.99969 et 4.52% pour le modèle neuronal et le modèle ANFIS, respectivement, confirment les résultats acquis sous forme de diagrammes de dispersion de la base de données globale.

La deuxième contribution consistait à utiliser les techniques d'apprentissage des machines à vecteurs de support. Deux modèles ont été développés à base de SVM et de LSSVM. La performance des deux modèles en termes de coefficient de corrélation et d'erreur relative absolue moyenne, respectifs équivalents à 0.99761 et 3.44% pour le modèle SVM et 0.9995 et 2.36% pour le modèle LSSVM.

Pour mettre en évidence la précision des quatre modèles développés, une comparaison avec des modèles proposés auparavant dans la littérature pour estimation d'IDAC dans les LIs a été effectuée. La comparaison est basée sur des critères d'évaluation statistiques des modèles, et concerne l'ajustement de la même base de données par les quatre modèles proposés dans ce travail et par trois modèles de littérature à savoir un modèle MLR, un FFANN et un modèle LSSVM. Les résultats de comparaison affirment la préexcellence du modèle de RNA proposé

dans le calcul d'IDAC de l'eau dans les LIs par rapport aux autres modèles proposés et de littérature.

Enfin, et pour une meilleure exploitation des résultats obtenus dans cette thèse, une interface graphique d'utilisateur est créée et permet le calcul de l'IDAC d'eau dans 53 LIs pour n'importe quelles valeurs de variables d'entrée à l'intérieur des domaines étudiés.

Références Bibliographiques

Adeline, Romain, Rafael Gouriveau, and Noureddine Zerhouni. 2008. "Pronostic de Défaillances: Maîtrise de l'erreur de Prédiction." In *7ème Conférence Internationale de MObilisation et SIMulation, MOSIM'08.*, 1:10–pages.

Agarwal, Nitin, and Narayana R Aluru. 2010. "A Data driven Stochastic Collocation Approach for Uncertainty Quantification in MEMS." *International Journal for Numerical Methods in Engineering* 83 (5): 575–97.

Al-Anazi, A F, and I D Gates. 2012. "Support Vector Regression to Predict Porosity and Permeability: Effect of Sample Size." *Computers & Geosciences* 39: 64–76.

Alessi, P, M Fermeglia, and I Kikic. 1991. "Significance of Dilute Regions." *Fluid Phase Equilibria* 70 (2): 239–50. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0378-3812(91)85037-U.

Arah, Onyebuchi A. 2008. "The Role of Causal Reasoning in Understanding Simpson's Paradox, Lord's Paradox, and the Suppression Effect: Covariate Selection in the Analysis of Observational Studies." *Emerging Themes in Epidemiology* 5 (1): 5.

Brabanter, Kris De, Peter Karsmakers, Fabian Ojeda, Carlos Alzate, Jos De Brabanter, Kristiaan Pelckmans, Bart De Moor, Joos Vandewalle, and Johan A K Suykens. 2010. *LS-SVMlab Toolbox User's Guide: Version 1.7*. Katholieke Universiteit Leuven.

Cao, Ricardo, Antonio Cuevas, and Wensceslao González Manteiga. 1994. "A Comparative Study of Several Smoothing Methods in Density Estimation." *Computational Statistics & Data Analysis* 17 (2): 153–76.

Cawley, Gavin C, and Nicola L C Talbot. 2010. "On Over-Fitting in Model Selection and Subsequent Selection Bias in Performance Evaluation." *Journal of Machine Learning Research* 11 (Jul): 2079–2107.

Gonfa, Girma, Mohamad Azmi Bustam, Azmi M. Shariff, Nawshad Muhammad, and Sami Ullah. 2016. "Quantitative Structure–activity Relationships (QSARs) for Estimation of Activity Coefficient at Infinite Dilution of Water in Ionic Liquids for Natural Gas Dehydration." *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 66: 222–29. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.06.027.

Jones, M Chris, James S Marron, and Simon J Sheather. 1996. "A Brief Survey of Bandwidth Selection for Density Estimation." *Journal of the American Statistical Association* 91 (433): 401–7.

Laïdi, M, and S Hanini. 2012. "Approche Neuronale Pour l'estimation Des Transferts Thermiques Dans Un Fluide Frigoporteur Diphasique." JOUR. *Revue Des Energies Renouvelables* 15 (3): 513–20.

Paduszyński, Kamil. 2016. "In Silico Calculation of Infinite Dilution Activity Coefficients of Molecular Solutes in Ionic Liquids: Critical Review of Current Methods and New Models Based on Three Machine Learning Algorithms." *Journal of Chemical Information and Modeling* 56 (8): 1420–37. https://doi.org/10.1021/acs.jcim.6b00166.

Park, Byeong, and Berwin Turlach. 1992. "Practical Performance of Several Data Driven Bandwidth Selectors." Université catholique de Louvain, Center for Operations Research and ….

Park, Byeong U, and James S Marron. 1990. "Comparison of Data-Driven Bandwidth Selectors." *Journal of the American Statistical Association* 85 (409): 66–72.

Saltelli, Andrea, Stefano Tarantola, Francesca Campolongo, and Marco Ratto. 2004. "Sensitivity Analysis in Practice: A Guide to Assessing Scientific Models." *Chichester, England*.

Samui, Pijush, and T G Sitharam. 2008. “Least-square Support Vector Machine Applied to Settlement of Shallow Foundations on Cohesionless Soils.” *International Journal for Numerical and Analytical Methods in Geomechanics* 32 (17): 2033–43.

Samui, Pijush, T G Sitharam, and Pradeep U Kurup. 2008. “OCR Prediction Using Support Vector Machine Based on Piezocone Data.” *Journal of Geotechnical and GeoEnvironmental Engineering* 134 (6): 894–98.

Sheather, Simon J. 1992. *The Performance of Six Popular Bandwidth Selection Methods on Some Real Data Sets*. University of New South Wales, Australian Graduate School of Management.

Si-Moussa, CHSDRBMBA, S Hanini, R Derriche, M Bouhedda, and A Bouzidi. 2008. “Prediciton of High-Pressure Vapor Liquid Equilibrium of Six Binary Systems, Carbon Dioxide with Six Esters, Using an Artificial Neural Network Model.” *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 25 (1): 183–99.

Smola, Alex J, and Bernhard Schölkopf. 2004. “A Tutorial on Support Vector Regression.” *Statistics and Computing* 14 (3): 199–222.

Stehlik, M, P Hermann, S Torres, J Kiseľák, and A Rivera. 2017. “On Dynamics Underlying Variance of Mass Balance Estimation in Chilean Glaciers.” *Ecological Complexity* 31: 149–64.

Suparta, Wayan, and Kemal Maulana Alhasa. 2016. *Modeling of Tropospheric Delays Using ANFIS*. Springer.

Valderrama, J O, and P A Robles. 2007. “Critical Properties, Normal Boiling Temperatures, and Acentric Factors of Fifty Ionic Liquids.” *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46 (4): 1338–44.

Valderrama, José O, Luis A Forero, and Roberto E Rojas. 2012. “Critical Properties and Normal Boiling Temperature of Ionic Liquids. Update and a New Consistency Test.” *Industrial and Engineering Chemistry Research* 51 (22): 7838–44. https://doi.org/10.1021/ie202934g.

Valderrama, José O., Luis A. Forero, and Roberto E. Rojas. 2015. “Extension of a Group Contribution Method To Estimate the Critical Properties of Ionic Liquids of High Molecular Mass.” *Industrial & Engineering Chemistry Research* 54 (13): 3480–87. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b00260.

Vapnik, Vladimir, Steven E Golowich, and Alex J Smola. 1997. “Support Vector Method for Function Approximation, Regression Estimation and Signal Processing.” In *Advances in Neural Information Processing Systems*, 281–87.

Xu, Xiaoyuan, Zheng Yan, and Shaolun Xu. 2015. “Estimating Wind Speed Probability Distribution by Diffusion-Based Kernel Density Method.” *Electric Power Systems Research* 121: 28–37.

Yahyaee, Ali, Mina Nazifi, Mohsen Kianpour, and Kurosh Tabar Heidar. 2018. “Experimental Investigation and Modeling of Activity Coefficient at Infinite Dilution of Solutes Using Dicationic Solvent Based on Pyrrolidinium as a New Stationary Phase in Gas Chromatography.” *American Journal of Analytical Chemistry* 9 (04): 257.

Zhong, Chuqian, Zhan Gao, Xu Wang, Chenjia Gao, Shanwei Yang, Xiang Sun, Xin Wen, Ziang Feng, and Shengjia Wang. 2018. “The Machine Learning Method of Phase Extraction in Interferometry.” *Optics and Lasers in Engineering* 110: 384–91.

CHAPITRE V

MODÉLISATION DE L'IDAC DE L'EAU ET DES SOLUTÉS ORGANIQUES DANS LES LIQUIDES IONIQUES IMIDAZOLIUM

V.1. Introduction

Alors que le développement durable des processus continue de faire l'objet de beaucoup d'attention, l'introduction de technologies plus propres est devenue une priorité absolue et opter pour des solvants respectueux de l'environnement pour remplacer les solvants nocifs a préoccupé les chercheurs tant du monde universitaire que de l'industrie (Welton, 1999).

Comme expliqué par Paduszyński (Paduszyński, 2017), dans les LIs, les forces de Coulomb entre les ions sont fortes, ce qui entraîne leur volatilité extrêmement faible, ce qui explique pourquoi ils sont considérés comme respectueux de l'environnement. Le pouvoir de solvatation élevé des LIs pour une grande variété de matériaux, notamment des composés organiques, inorganiques et organométalliques, améliore leurs performances en tant que solvant, et en particulier leur capacité à séparer sélectivement des composés similaires.

Dans un processus de séparation qui implique l'utilisation d'un LI comme médiane (agent de séparation ou entraîneur), les données d'équilibre liquide-liquide (LLE) et d'équilibre vapeur-liquide (VLE) du système ternaire contenant le LI, sont préliminaires dans la conception. et optimisation de la phase d'extraction ; la raison pour laquelle beaucoup d'efforts ont été faits pour rendre compte des résultats expérimentaux de LLE et VLE de différents systèmes reliant des LIs (Kazakov et al., 2013).

Le coefficient d'activité à dilution infini d'un soluté dans un LI est une propriété thermodynamique significative des LIs donnant des informations sur leur affinité et justifie fondamentalement le choix d'un LI particulier par rapport à d'autres dans un processus de séparation donné. Jusqu'à présent, la modélisation informatique du coefficient d'activité à dilution infinie a été proposée dans de nombreux articles, principalement basée sur des méthodes corrélatives telles que les réseaux de neurones (Ajmani, Rogers, Barley, Burgess, & Livingstone, 2008; Nami & Deyhimi, 2011) ou les méthodes prédictives associant la thermodynamique statistique avec la mécanique quantique (Banerjee & Khanna, 2006; Diedenhofen, Eckert, Klamt, et al., 2003; Freire, Ventura, Santos, Marrucho, & Coutinho, 2008; Gonfa, Bustam, Sharif, Mohamad, & Ullah, 2015; Gonfa et al., 2016; Kurnia, Pinho, & Coutinho, 2014; Paduszyński, 2017).

Cependant, alors que les modèles corrélatifs souffrent de la dépendance et de la disponibilité de données expérimentales précises et que leur utilisation est compliquée et requiert une expertise, il est devenu intéressant d'explorer une approche hybride dans laquelle les résultats et les données obtenus à partir des calculs de thermodynamique statistique / mécanique quantique sont corrélés en utilisant un algorithme d'apprentissage automatique robuste pour développer un modèle d'estimation de l'IDAC de différents solutés dans les LIs.

Un article rédigé par Gonfa et al. (Gonfa et al., 2016) combinait les deux méthodes de calcul pour la modélisation de l'IDAC de l'eau dans les LIs sur la base de la température et de profils sigma

des anions et des cations en utilisant une régression multi-linéaire. mais il n'y a pas eu de recherches similaires impliquant différents solutés dans les LIs ; Le présent travail a donc pour but de modéliser γ^{∞} de dix-sept solutés dans 44 LIs à base imidazolium, basés exclusivement sur la température et les profils de sigma fournis par la méthode COSMO-RS pour les solutés et les solvants, et en utilisant en premier lieu la technique de machine à vecteurs de support (SVM), et en deuxième lieu la même machine associée à l'algorithme de libellule qui fait parti d'essaimage de mouches et cela pour la phase d'optimisation des hyper-paramètres de SVM.

V.2. Collection et analyse de la base de données

V.2.1. Profil Sigma

Une brève description du profil sigma de COSMO-RS, semblable à celle de Mullins et al. (Mullins et al., 2006) est présenté ici. En théorie, les modèles basés sur COSMO décrivent la molécule de soluté à l'intérieur d'une cavité entourée d'un milieu uniforme représentant le solvant, et basés sur un ensemble de règles explicites et d'aspects structurels des atomes, le modèle construit la cavité de manière hypothétique dans un conducteur idéal et un processus de solvatation parfaite. Les moments dipolaires et supérieurs de la molécule de soluté induisent une charge du milieu adjacent vers la surface de la cavité en éliminant le champ électrique à l'intérieur du conducteur et latéralement à la surface. La charge de surface résultante est définie par l'équation suivante:

$$\varphi_{tot} = \varphi_{sol} + Dq^{*} = 0 \qquad \text{(V.1)}$$

Où φ_{tot} est le potentiel total à la surface de la cavité, φ_{sol} est le potentiel sur la molécule de soluté dû à la distribution de charge, D représente la matrice d'interaction de Coulomb définissant les interactions entre les charges de surface et est fonction de sa géométrie (Klamt, 2011) . La dispersion de la charge de surface dans un solvant diélectrique est estimée par ajustement de la distribution de la charge de surface dans un conducteur (σ^{*}).

La réponse de calcul COSMO (σ^{*}) est ensuite approximée sur une section de surface circulaire afin d'obtenir une nouvelle distribution de charge de surface appelée σ qui caractérise la distribution de probabilité d'une section de surface moléculaire ayant une densité de charge électrique spécifique et c'est cette distribution de probabilité qui est désignée par profil sigma p (σ) d'une molécule (Mullins et al., 2006), et il est défini par Klamt (Eckert & Klamt, 2002; Klamt, 1995) pour une molécule j comme :

$$p_j(\sigma) = \frac{N_j(\sigma)}{N_j} = \frac{A_j(\sigma)}{A_j} \qquad \text{(V.2)}$$

$$N_j = \sum_{\sigma} N_j(\sigma) = \frac{A_j}{a_{eff}} \qquad \text{(V.3)}$$

$$A_j = \sum_{\sigma} A_j(\sigma) \qquad \text{(V.4)}$$

Où $N_j(\sigma)$ représente la quantité de segments avec une densité de charge surfacique discrétisée σ, A_j la surface totale de la cavité et $A_j(\sigma)$ la surface totale de tous les segments avec une densité de charge particulière σ. a_{eff} est connue comme la surface effective et représente la surface de contact théorique entre les molécules. Dans certains travaux (Klamt, Jonas, Bürger, & Lohrenz, 1998), le paramètre a_{eff} est ajusté à une valeur de 7.1 Å^2.

Le profil σ d'un soluté ou d'un solvant est fréquemment divisé en quatre sections et chaque section est définie par un intervalle de σ (e/nm^2). Les sections étaient auparavant considérées comme des descripteurs moléculaires par Gonfa et al. (Gonfa et al., 2016).

Dans ce travail, le profil sigma des solutés, des anions et des cations du LI est divisé en deux sections. Le tableau V.1 présente les descripteurs de profil σ pris en compte dans la présente étude et leurs plages.

Tableau V.1. Descripteurs de profil σ et les marges limitant chaque section.

	Descripteurs moléculaires du Cation		**Descripteurs moléculaires de l'Anion**		**Descripteur profile-σ de soluté**
	S1	**S2**	**S3**	**S4**	**S5**
σ(e/nm^2)	[-2.5, -1.0]	]-1.0, 2.0]	[-1.1, 1.5]	]1.5, 3.0]	[-2.5, 2.5]

S1 représente le caractère donneur de liaison hydrogène du cation, S2 correspond au caractère non polaire du cation et à son comportement d'accepteur de liaison hydrogène. De même, S3 indique le caractère donneur de liaison hydrogène en plus de la non-polarité de l'anion, et S4 désigne le comportement accepteur fort de la liaison hydrogène de l'anion. Alors que S5 est la somme des trois caractères des solutés (caractère donneur de la liaison hydrogène, caractère non polaire et comportement de l'accepteur de la liaison hydrogène). La fusion des trois régions de profil σ du soluté est justifiée par l'idée qu'à la dilution infinie, les molécules de solutés sont théoriquement entièrement entourées de molécules de solvants et que, dans cette condition spécifique, la distribution de la densité de surface électrique par région n'est pas aussi importante que la valeur totale de σ.

V.2.2. Analyse statistique des données

La base de données considérée rapporte l'IDAC de 17 solutés dans 44 liquides ioniques à base de cation imidazolium et regroupant en total 2666 points expérimentaux.

Le tableau V.2 récapitule les variables dépendantes et indépendantes, leurs plages, unité de mesure, domaine étudié, écart-type, variance et Kurtosis.

Tableau V.2. Informations les plus importantes sur les données ajustées dans ce travail.

Variable category	Factors	Unit	Domain	SD	Variance	Kurtosis
Input	M (IL)	g/mol	[169,247-643,79]	131,327	17251,967	-0,3689
	T	k	[293,15 -413]	21,1643	448,0465	-0,51456
	S1	e/nm^2	[1,2583-3,86975]	0,4504	0,2030	2,4220
	S2	e/nm^2	[11,50845-48,7078]	6,2359	38,8849	5,7886
	S3	e/nm^2	[0-25,8853]	6,523	42,5475	-0,83620
	S4	e/nm^2	[0-5,281]	1,7947	3,2214	-0,2266
	M (Sol)	g/mol	[18,015-198,394]	30,6218	935,636	1,445
	S5	e/nm^2	[4,327-31,699]	4,842	23,401476	0,98834
Output	IDAC	-	[0,013-4222,32]	331,527	109945,803	51,072

V.2.2.1. Distribution de la densité du noyau

La fonction de densité de probabilité (pdf) d'une variable aléatoire peut être représentée de manière non paramétrique comme une distribution de noyau, lorsqu'une distribution paramétrique ne peut pas décrire les données et aussi pour éviter de faire des hypothèses sur la distribution des données. Une fonction de lissage et une valeur de bande passante contrôlent le lissage de la courbe de densité résultante et caractérisent la distribution du noyau. Pour un facteur prédictif x donné, le pdf estimé de la variable représente son estimateur de la densité du noyau et est défini comme suit:

$$\hat{f}_h(x) = \frac{1}{nh}\sum_{j=1}^{n} k\left(\frac{x-x_i}{h}\right) \qquad (V.5)$$

Où x_1, x_2, ..., x_n sont des valeurs d'échantillonnage aléatoires provenant d'une distribution non identifiée, n est la taille de l'échantillon de données, k représente la fonction de lissage du noyau et h est la bande passante (Peter D, 1985).

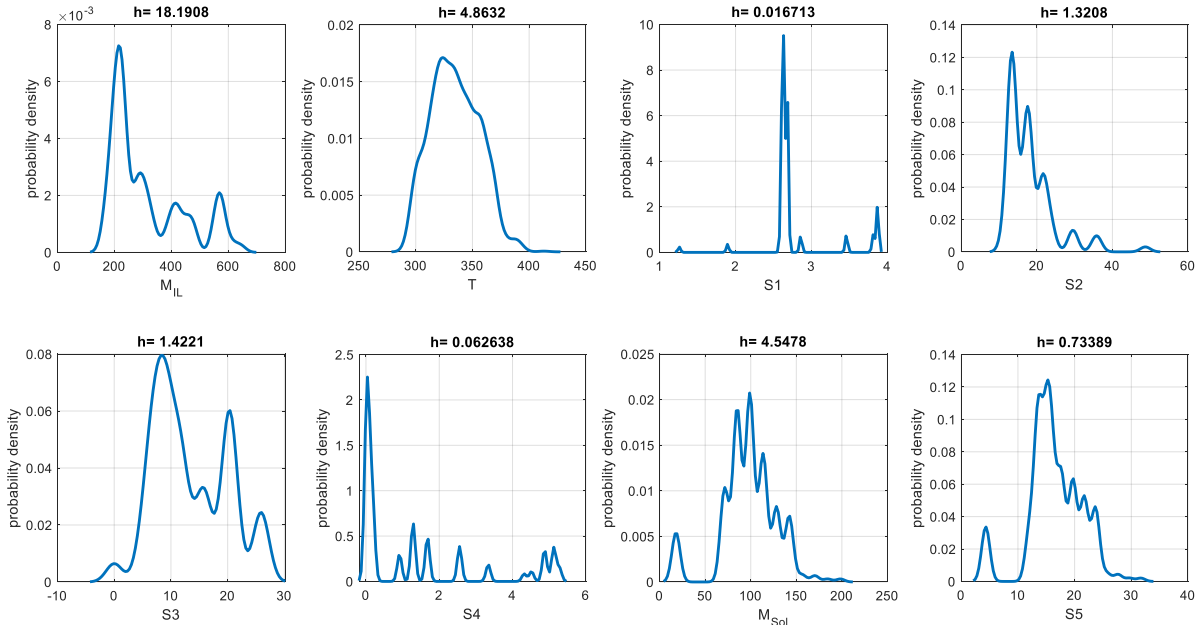


Figure V.1: Distribution de densité de probabilité des variables.

V.2.2.2. Opérateur de sélection et de rétrécissement le plus absolu (Lasso)

Pour évaluer la précision d'un modèle formé à l'aide d'une méthode d'apprentissage automatique, une optimisation d'une fonction de perte est requise. En régression, la valeur de la sortie prévue est continue et dépend du choix et de la collecte des entrées qui décrivent le mieux le problème. Entraîner un modèle en minimisant l'affaiblissement quadratique qui est la somme des écarts entre la valeur de sortie prévue et la valeur de sortie réelle. Le problème de régression linéaire multi-variables est représenté par l'équation (V.6) suivante:

$$\gamma_j^{\infty} = \beta_1 X_{1j} + \beta_2 X_{2j} + \beta_3 X_{3j} + \cdots + \beta_i X_{ij} + \beta_0 \qquad \text{(V.6)}$$

où $X_{1j}, X_{2j} X_{3j}, X_{ij}$ sont les variables d'entrée *i* correspondant à la sortie γ_j^{∞} dans la ligne *j* de l'ensemble de données et β_1, β_2, β_3, β_i sont leurs coefficients respectifs, tandis que β_0 est l'ordonné de la bissectrice.

La minimisation de la fonction de perte et la recherche des coefficients β optimaux à l'aide d'un processus itératif permettent de développer un modèle entrainé de régression. Cependant, les algorithmes d'apprentissage automatique rencontrent souvent des problèmes de sur-ajustement ou sur-apprentissage des données. Il convient donc de prêter attention au nombre optimal de variables dépendantes, car un excès d'entre elles peut générer des échantillons plus bruyants, puis un modèle entrainé mémorisant le bruit au lieu d'apprendre la tendance des données. Pour surmonter ce problème, des techniques de régularisation telles que Lasso et Ridge conduisent à des modèles simples qui ne sur-ajustent généralement pas. En résumé, dans un modèle d'apprentissage automatique régularisé, la fonction de perte inclut un terme supplémentaire, également appelé terme de régularisation, qui doit également être minimisé et elle est définie comme suit:

$$L = \sum\left(\gamma_j^{\infty pred} - \gamma_j^{\infty real}\right)^2 + \lambda \sum|\beta| \qquad \text{(V.7)}$$

Le terme de régularisation dans la fonction de perte de Lasso non seulement punit la fonction pour les valeurs élevées des coefficients β, mais les met également à zéro si elles ne sont pas pertinentes. En conséquence, le modèle inclura que les entrées les plus pertinentes et les entrées moins importantes seront supprimées.

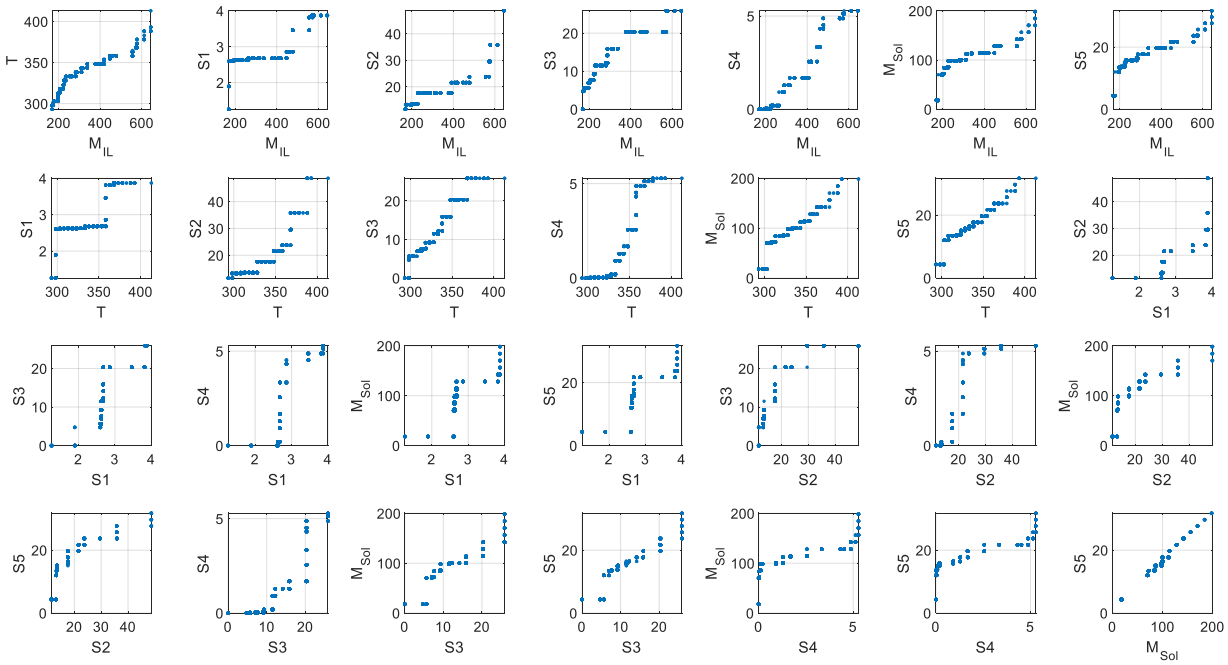


Figure V.2: Interactions binaires des variables d'entrée.

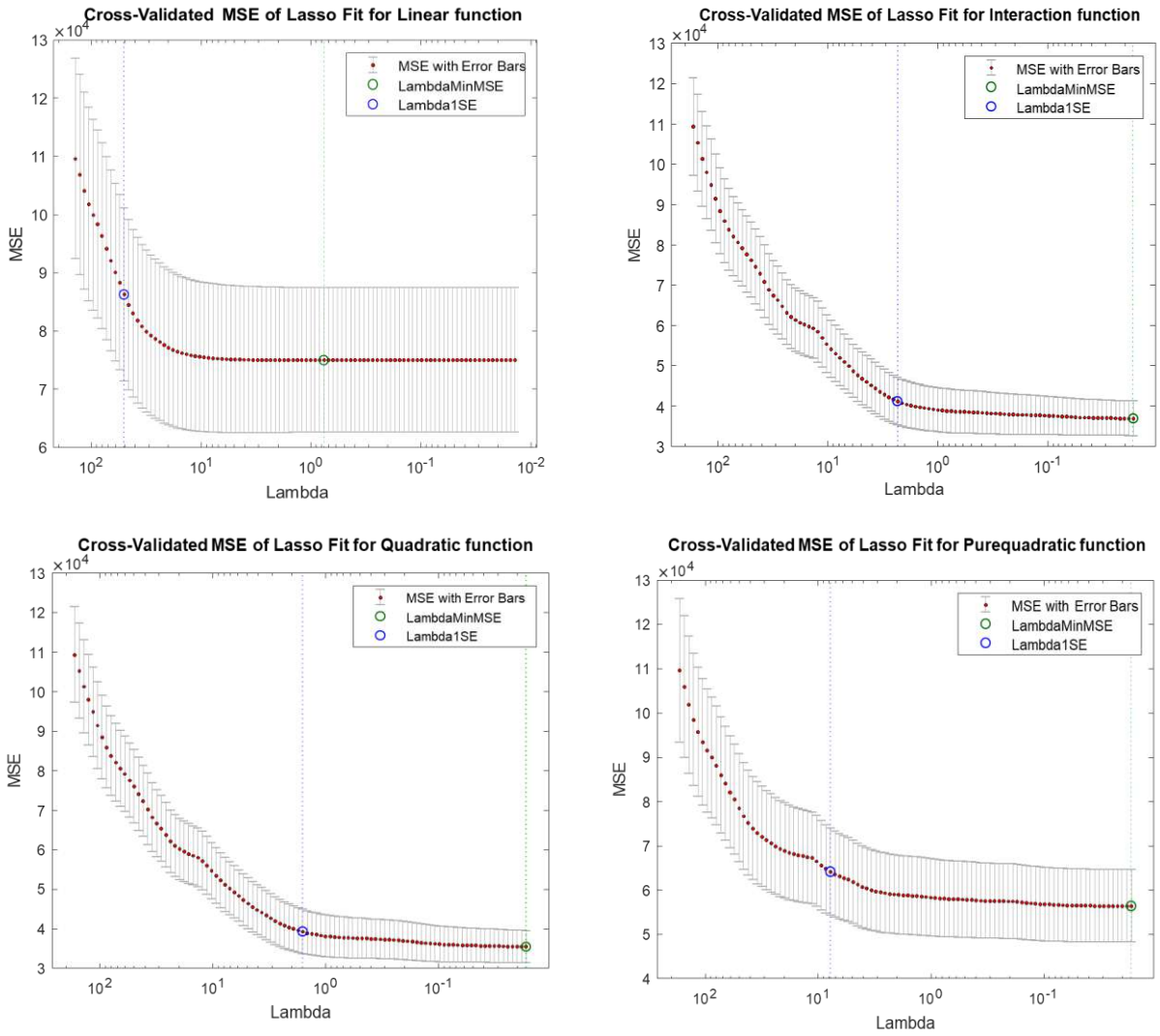


Figure V.3: Résultats obtenus par la technique de régularisation Lasso en utilisant différentes fonctions.

V.2.2.3. Régularisation par Ridge

Egalement connue sous le nom de régularisation de Tikhonov, c'était la technique la plus couramment utilisée, qui consistait à réduire le nombre d'entrées et à améliorer la précision prédictive des modèles corrélatifs avant Lasso. La différence entre ces deux techniques de régularisation réside dans le terme de pénalité dans la fonction de perte L comme suit:

$$L = \sum\left(\gamma_j^{\infty pred} - \gamma_j^{\infty real}\right)^2 + \lambda \sum \beta^2 \qquad \text{(V.8)}$$

Bien que la régularisation de la crête (Ridge) punisse les valeurs élevées des coefficients β par la somme des carrés dans la fonction de perte, elle n'élimine pas les co-variables les moins significatives comme le fait Lasso; elle réduit par conséquent le sur-apprentissage, mais n'annule pas les coefficients des entrées non pertinentes.

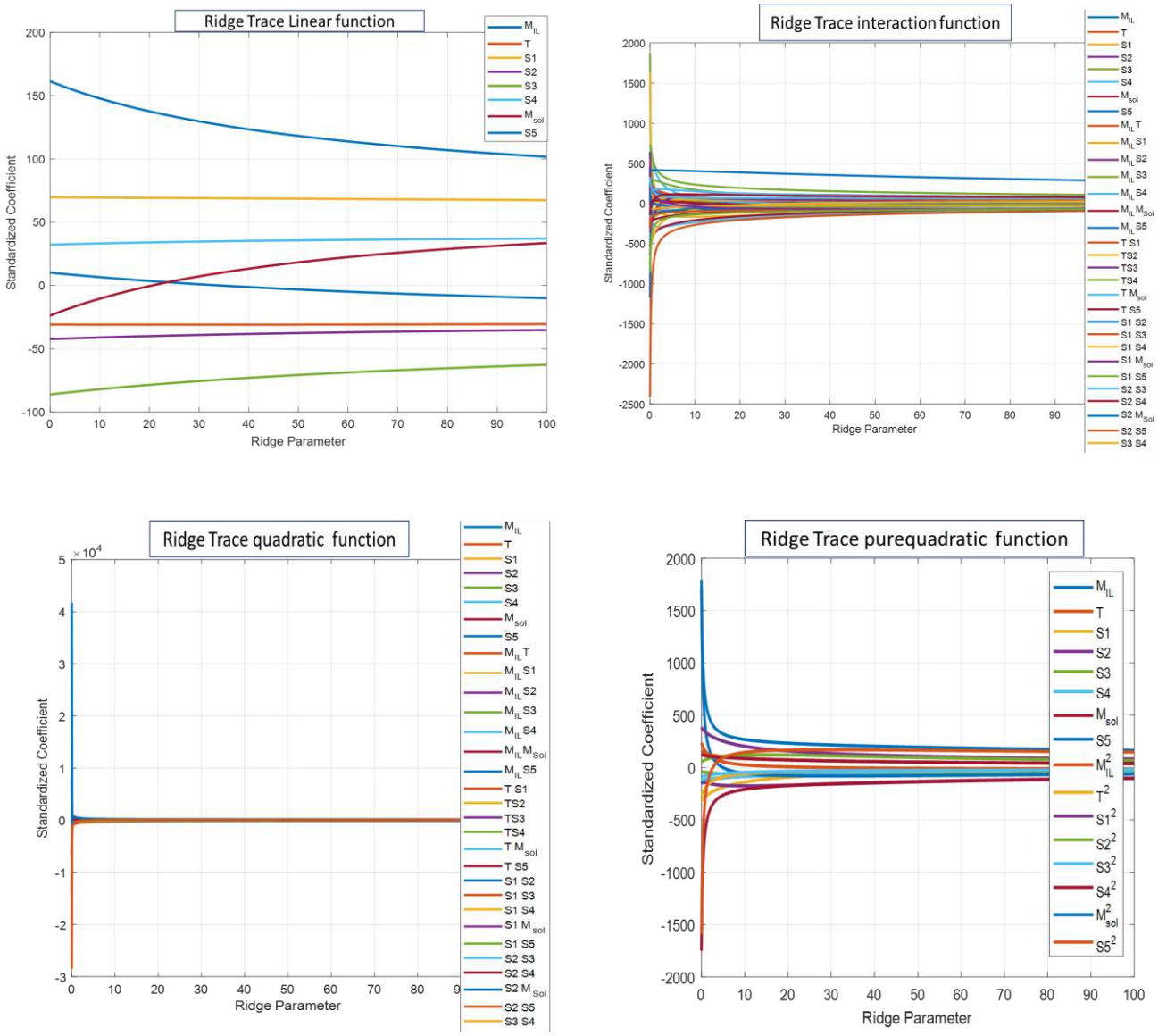


Figure V.4: Résultats obtenus par la technique de régularisation Ridge en utilisant différentes fonctions.

V.2.3. Distribution des facteurs prédictifs

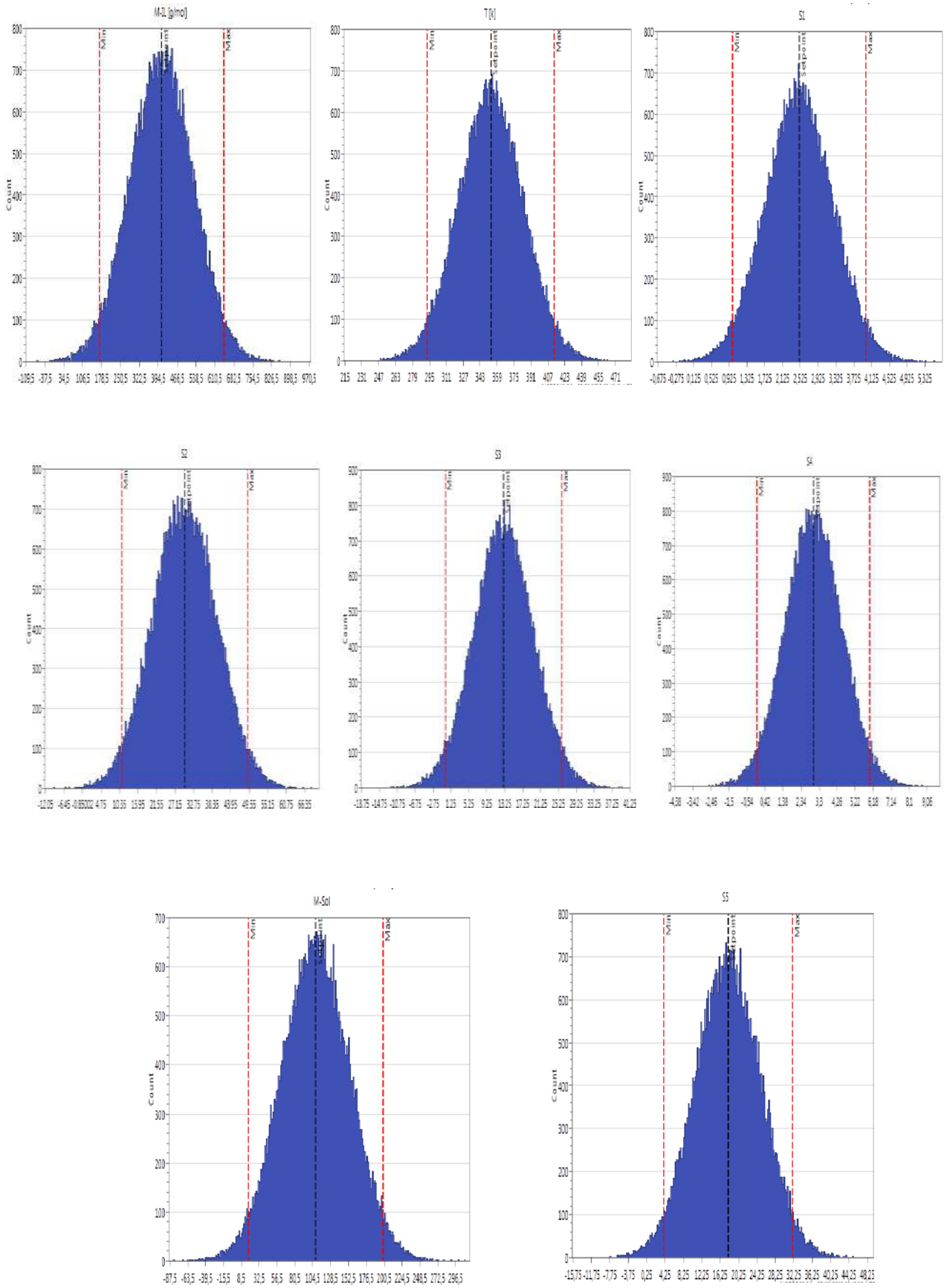


Figure V.5: Distribution des paramètres d'entrée.

Dans tout rapport ou article, la structure de l'échantillon doit être décrite avec précision. Il est particulièrement important de déterminer exactement la structure de l'échantillon (et en particulier la taille des sous-groupes) lorsque des analyses de sous-groupe seront effectuées pendant la phase d'analyse principale. Les caractéristiques de l'échantillon de données peuvent être évaluées en regardant les statistiques de base des variables importantes, le nuage de points et les corrélations et associations.

La distribution des variables prédictives et la bande passante de chaque variable confirme que la base de données considérée pour faire la modélisation est adéquate d'un point de vue statistique. En plus, la représentation graphique de la distribution permet de visualiser le domaine d'étude de chaque variable.

V.3. Modélisation de l'IDAC

V.3.1. Modèle SVMr

Dans ce travail, l'algorithme d'apprentissage de la machine à vecteurs de support pour la régression (SVMr) est utilisé pour la modélisation non linéaire de l'IDAC de 17 solutés, parmi lesquelles y a 16 solutés organiques (alkanes, alkenes, cycloalkanes) et de l'eau, dans des liquides ioniques à base d'imidazolium en utilisant la plus grande base de données disponibles dans la littérature. Le modèle optimal de SVMr est obtenu par le processus illustré sur la figure V.6.

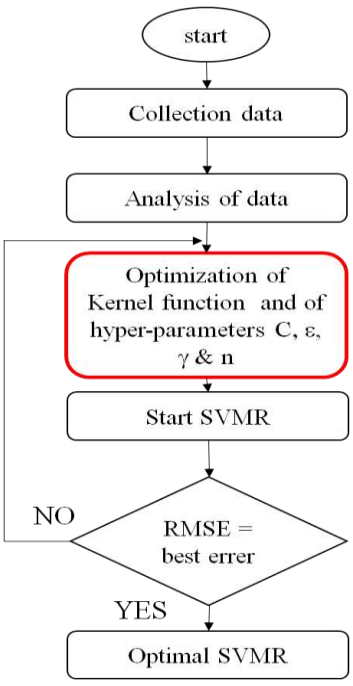


Figure V.6: Organigramme du processus d'optimisation par SVMr.

Premièrement, une base de données de 2666 points expérimentaux restituant l'IDAC de 17 solutés dans 44 LIs d'imidazolium est collectée et organisée dans un dossier Excel pour être

ajustée par la suite par l'algorithme d'apprentissage automatique. Deuxièmement, les données totales sont réparties entre apprentissage et test à l'aide de la fonction "holdout" incluse dans la boîte à outils statistique et d'apprentissage automatique de Matlab. Un quart de l'ensemble des données est défini pour le test et les trois quarts pour l'apprentissage. Il est important de mentionner que le choix des points sélectionnés est effectué de manière aléatoire. Dans l'étape suivante, la fonction du noyau qui correspond le mieux à notre tendance de données et les hyper-paramètres sont optimisés dans les intervalles suivants:

C ϵ [10^{-3}, 10^{3}], ε ϵ [0, 10^{-2}], γ ϵ [10^{-3}, 10], et n ϵ [2, 6] ; tandis que les différentes fonctions de noyau testées sont la fonction linéaire, polynomiales à différents degrés, gaussienne et radiale (RBF). Le modèle SVMr optimal est obtenu en répétant les étapes énumérées ci-dessus et en fonction de la meilleure capacité prédictive du modèle, qui est mesurée dans ce travail par l'erreur quadratique moyenne (RMSE).

Les résultats obtenus affirment que la fonction de noyau gaussienne correspond le mieux aux problème étudié et aux données de ce travail, et les hyper-paramètres C, ε et γ ont respectivement les valeurs 91, 0.0586 et 2.

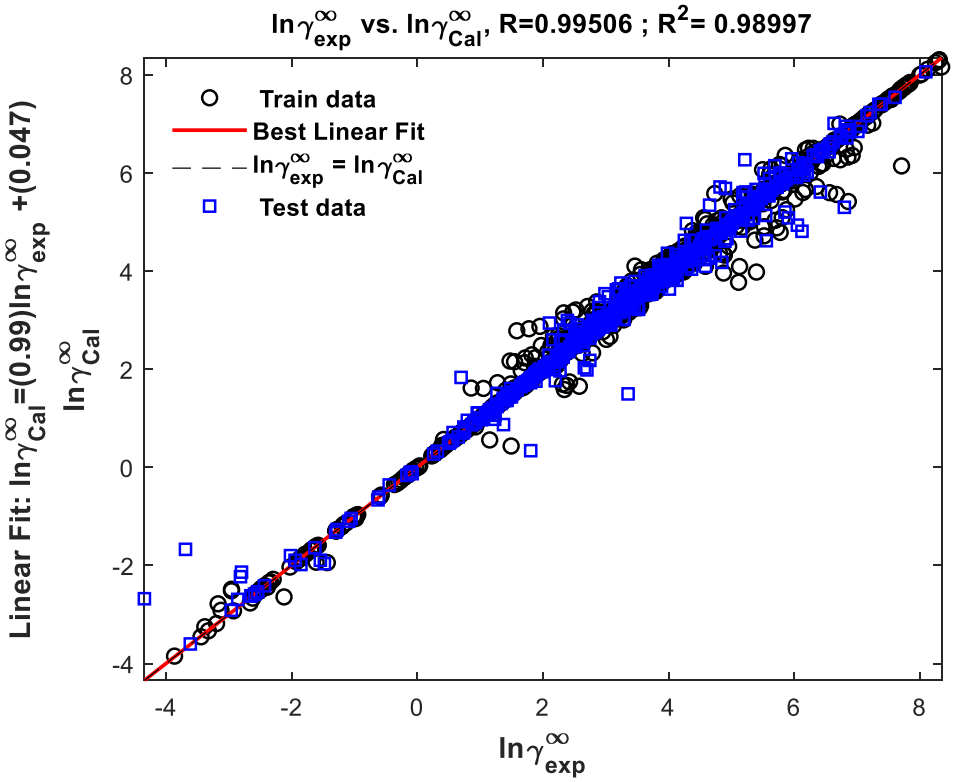


Figure V.7: Nuage de points des données globales ajustées par le modèle SVMr optimal.

Différents critères d'évaluation statistique des modèles sont adoptés dans le présent travail afin d'évaluer la capacité prédictive des modèles développés, l'erreur quadratique moyenne (RMSE), l'erreur absolue moyenne (MAE), l'erreur de pourcentage absolu moyen (MAPE), le coefficient

de corrélation (R), le coefficient de détermination (R^2) et la coordonnée d'interception τ. Les équations mathématiques pour ces paramètres sont:

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left(\gamma_i^{\infty Exp} - \gamma_i^{\infty cal}\right)^2} \quad \text{(V.9)}$$

$$MAE = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\left|\left(\gamma_i^{\infty Exp} - \gamma_i^{\infty cal}\right)\right| \quad \text{(V.10)}$$

$$MAPE(\%) = \frac{100}{N}\sum_{i=1}^{N}\left|\frac{\gamma_i^{\infty Exp} - \gamma_i^{\infty cal}}{\gamma_i^{\infty Exp}}\right| \quad \text{(V.11)}$$

$$R = \frac{\left[\sum_{i=1}^{N}\left(\gamma_i^{\infty Exp} - \overline{\gamma}^{exp}\right) * \left(\gamma_i^{\infty cal} - \gamma^{\infty cal}\right)\right]}{\left[\sqrt{\sum_{i=1}^{N}\left(\gamma_i^{\infty Exp} - \overline{\gamma}^{exp}\right)^2} * \sqrt{\left(\gamma_i^{\infty cal} - \gamma^{\infty cal}\right)^2}\right]} \quad \text{(V.12)}$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{n}(\gamma_i^{exp} - \gamma_i^{cal})^2}{\sum_{i=1}^{n}(\gamma_i^{exp} - \overline{\gamma}^{exp})^2} \quad \text{(V.13)}$$

Afin d'évaluer la capacité prédictive du modèle SVMr optimisé, le vecteur d'accord de validation et le graphique d'accord de validation de la variable de réponse prédite par rapport à la variable expérimentale correspondant à l'ensemble de données de validation uniquement sont analysés. En utilisant la fonction Matlab "postreg", la régression linéaire de la sortie calculée par rapport à la sortie expérimentale est visualisée.

Le schéma d'accord de l'ensemble global des données est illustré à la figure V.7 qui montre le nuage de points appartenant a l'ensemble d'apprentissage (en cercles noirs) et de test (en carrés bleus) alignés autour de la droite (en rouge) représentant le model SVMr optimisé. Le vecteur d'accord entre la sortie calculée par le modèle et la sortie expérimentale est [α (pente), τ (ordonnée à l'origine), R (coefficient de corrélation)] = [0.9871, 0.0466, 0.9951].

Les résultats révèlent une précision globale du modèle SVMr développé dans la corrélation des données globales. De plus, la prépondérance des données de test qui suivent exactement la tendance de la régression linéaire du modèle SVMr, à l'exception de quelques points (<3% des données de test) dont les écarts générés sont plus élevés, élucide la précision de prédiction du modèle optimisé jugé par son RMSE, R et R^2 de valeurs de 0,1827, 0,9951 et 0,9899, respectivement.

Dans la modélisation par SVMr antérieure, l'optimisation des trois hyper-paramètres, à savoir, la constante de régularisation C, le paramètre de la fonction de perte ε et le paramètre de la fonction du noyau γ qui sont cruciaux pour la performance du modèle, est effectuée pendant la phase d'entraînement au moyen d'une recherche sur grille ou balayage des intervalles de ces paramètres énumérés précédemment et à base de la validation croisée. Cependant, cette technique d'optimisation est assez classique et les chances de rater la cible optimale sont élevées en raison des étendues (amples) inévitables à l'intérieur de chaque intervalle. Par conséquent, il sera intéressant d'adopter d'autres types d'optimisation des hyper-paramètres, parmi lesquels une

méthode basée sur l'intelligence d'essaims (Swarm Intelligence SI), appelée l'algorithme de libellule (Dragonfly Algorithm DA).

V.3.2. Modèle DA-SVMr

Des papiers précédents ont traité le couplage des algorithmes d'optimisation basés sur l'intelligence en essaim avec des machines d'apprentissage automatique et les résultats étaient prometteurs (Amroune, Bouktir, & Musirin, 2018; Khaouane, Si-Moussa, Hanini, & Benkortbi, 2012). Dans cette partie, la même base de données précédemment ajustée pour développer le modèle SVMr est utilisée, tandis que le modèle proposé est basé sur l'algorithme d'apprentissage SVMr associé à l'algorithme de libellule DA pour l'optimisation de ses hyper-paramètres. Les proportions de division des données pour l'entraînement du modèle et pour le test, ainsi que les plages des hyper-paramètres sont identiques à celles décrites dans la section précédente de modélisation par SVMr. Les étapes menant au développement du modèle optimal DA-SVMr hybride sont illustrées dans l'organigramme présenté à la figure V.8.

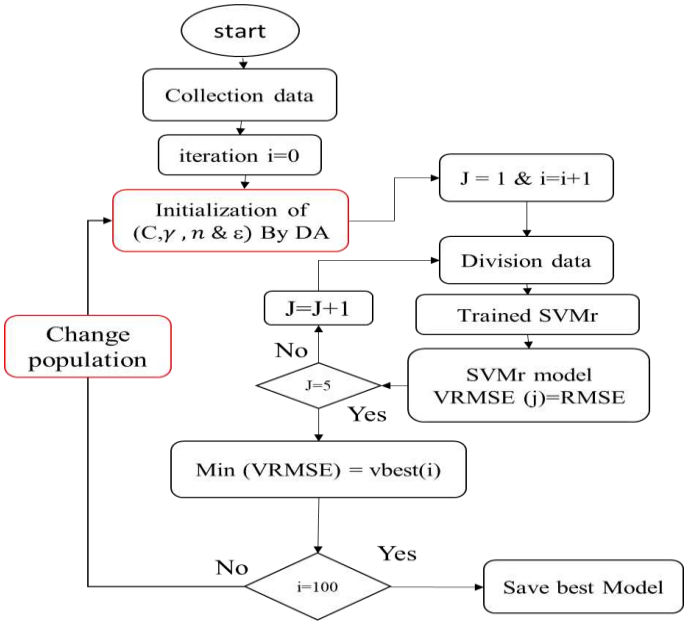


Figure V.8: Organigramme du processus d'optimisation par DA-SVM.

Le principe de l'algorithme d'apprentissage de la machine reste le même, cependant, l'algorithme DA alimente initialement le SVM avec une combinaison aléatoire d'hyper-paramètres dans leurs plages préalablement définies. Au cours de cinq itérations, les étapes commençant par la division des données et jusqu'au développement du modèle SVMr sont répétées et la valeur minimale de RMSE obtenue est sauvegardée comme meilleure valeur.

Ensuite, l'algorithme de libellule DA génère une nouvelle population d'hyper-paramètres pour l'algorithme SVMr et le même ensemble d'étapes est répété afin d'obtenir un nouveau meilleur

RMSE, et cela se répète pour 100 essais, parmi lesquels le RMSE minimal correspond au modèle DA-SVMr optimal résultant.

Le même processus expliqué ci-dessus est testé avec différentes fonctions du noyau, à savoir fonction linéaire, polynomiale, RBF et gaussienne. Les résultats de la modélisation par DA-SVMr avec différentes fonctions de noyau sont résumés dans le tableau V.3.

Tableau V.3. Résultats de la modélisation par DA-SVMr en utilisant différentes fonctions du noyau.

	hyper-paramètres optimisés pa DA				**Quantité de vecteurs de support**	**paramètres statistiques du modèle DA-SVMr**				
	C	**ε**	**γ**	**n**		**R**	**R^2**	**RMSE**	**MAPE (%)**	**MAE**
Linéaire	21.368	0.7967	-	-	1748	0.8758	0.6891	0.8926	30.608	0.4996
RBF	176.023	0.0319	2.190	-	1457	0.9954	0.9906	0.1785	3.7801	0.0979
Polynomiale	1	0.1321	-	3.327	1485	0.9799	0.9588	0.3635	12.6783	0.2716
Gaussienne	244.257	0.0458	1.872	-	1421	0.99295	0.9855	0.2141	4.336	0.1203

Sur la base des résultats présentés dans le tableau V.3, on peut constater que le noyau linéaire a donné des résultats de modélisation assez faibles par DA-SVMr et a généré les erreurs les plus élevées et le coefficient de corrélation le plus faible parmi toutes les fonctions du noyau. La non linéarité du système étudié et sa complexité thermodynamique et physico-chimique sont la principale explication de la performance médiocre du noyau linéaire. D'autre part, dans la modélisation par DA-SVMr, le degré du noyau polynomial est réglé avec précision sur un ordre fractionnaire optimal, ce qui donne généralement de meilleurs résultats par rapport aux valeurs réelles des ordres. Et, bien que les noyaux polynôme de degré optimisé 3.33 et gaussien aient donné de meilleurs résultats que le linéaire, le RBF a surperformé tout les noyaux testés et le modèle DA-SVMr basé sur le RBF a rendu les prévisions les plus précises.

Les hyper-paramètres optimisés par l'algorithme de libellule DA pour la modélisation hybride d'IDAC par machine à vecteurs de support pour la régression avec fonction de noyau RBF sont C, ε et γ estimés à 176.023, 0.032 et 2.190, respectivement.

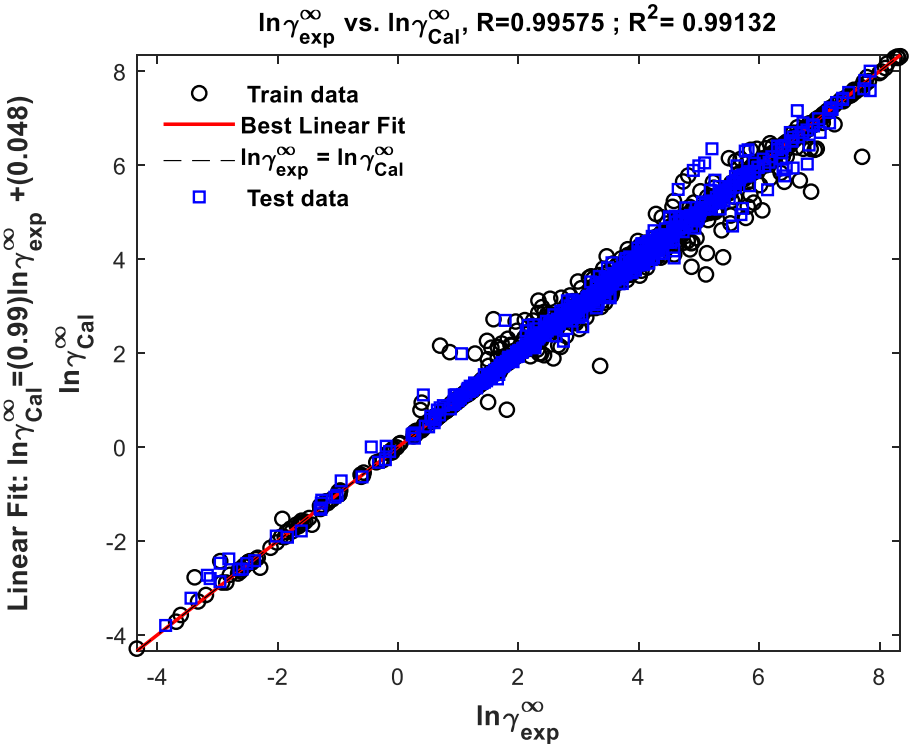


Figure V.9: Nuage de points des données globales ajustées par le modèle optimal DA-SVMr.

Comme le montre la figure V.9, le modèle optimal DA-SVMr utilisant le format RBF a montré une efficacité remarquable en corrélation des données globales, confirmée par la valeur du coefficient de corrélation de 0.99575 et par une erreur quadratique moyenne significative de 0.1696. En plus, la capacité prédictive du modèle DA-SVM est démontrée en testant 666 points de données qui suivent de près la tendance de l'IDAC expérimental, à l'exception de quelques points pour lesquels les écarts entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites du modèle sont remarquables. Le coefficient de corrélation prédictif R, le RMSE et le MAPE sont respectivement de 0.9954, 0.1785 et 3.7801%. En outre, la perte marginale entre le R^2 pour l'apprentissage et pour le test du modèle optimal DA-SVMr est insignifiante, ce qui indique des performances de généralisation élevées.

V.3.3. Découverte des points aberrants dans le modèle DA-SVMr

Les points de données situés notablement en dehors de la régression linéaire du modèle sont remarquables sur la figure 9. Le fait que, dans notre étude, un grand ensemble de données expérimentales soit exploité pour développer le modèle de régression, les erreurs et les incertitudes résultant des mesures en laboratoire peuvent affecter la précision des points de données, ce qui agit nettement sur la validité du modèle (Rousseeuw & Leroy, 1987).

Les points de données situés en dehors de la tendance générale de la majorité des points de données sont appelés valeurs aberrantes. La découverte de tels points de données est cruciale pour améliorer la précision du modèle en éliminant les données expérimentales présumées

inexactes et qui affaiblissent les performances du modèle (Hosseinzadeh & Hemmati-Sarapardeh, 2014).

Dans la présente étude, la technique mathématique de Levier appelée en Anglais "Leverage technique" est utilisée pour détecter les valeurs aberrantes. Pour cela, les valeurs résiduelles et une matrice de Hat sont utilisées. Mohammadi et al. (Mohammadi, Gharagheizi, Eslamimanesh, & Richon, 2012) ont donné un chemin détaillé pour la création des valeurs de Hat, dont les principales étapes sont les suivantes:

$$H = X(X^t X)^{-1} X^t \tag{V.14}$$

où X désigne la matrice des observations expérimentales en entrée (m × n), m est le nombre d'observations, n est le nombre de paramètres d'entrée du modèle. Les valeurs de Hat sont déduites directement de la diagonale de la matrice H créée par équation (V.14).

$$Hat = diagonale(H) \tag{V.15}$$

Dans notre étude, le modèle DA-SVM présente une précision supérieure à celle du modèle SVM, raison pour laquelle il est pris en compte dans la recherche des valeurs aberrantes. Ainsi, un diagramme de William représentant graphiquement les résidus normalisés en fonction des valeurs de levier (Hat) est établi et permet la classification du nombre total de points de données entre les données validées et les valeurs aberrantes (données suspectées). Le levier critique H^* dans le tracé est défini par la fonction suivante:

$$H^* = \frac{3(n+1)}{m} \tag{V.16}$$

Les résidus normalisés sont calculés par l'équation (V.17) suivante:

$$(R_Norm)_i = \frac{\left(\gamma_i^{\infty exp} - \gamma_i^{\infty cal}\right)}{\sqrt{Var\left(\gamma_i^{\infty exp} - \gamma_i^{\infty cal}\right)}} \quad i = 1, \dots m \tag{V.17}$$

Les résidus normalisés égaux à ± 3 sont considérés comme des limites de marge pour les données validées, tandis que les résidus en dehors de ces limites définissent les données suspectes. De plus, tous les points de données avec des valeurs de Hat > H^* sont considérés comme des données suspectes. Les résultats de l'analyse des valeurs aberrantes sont présentés à la figure V.10.

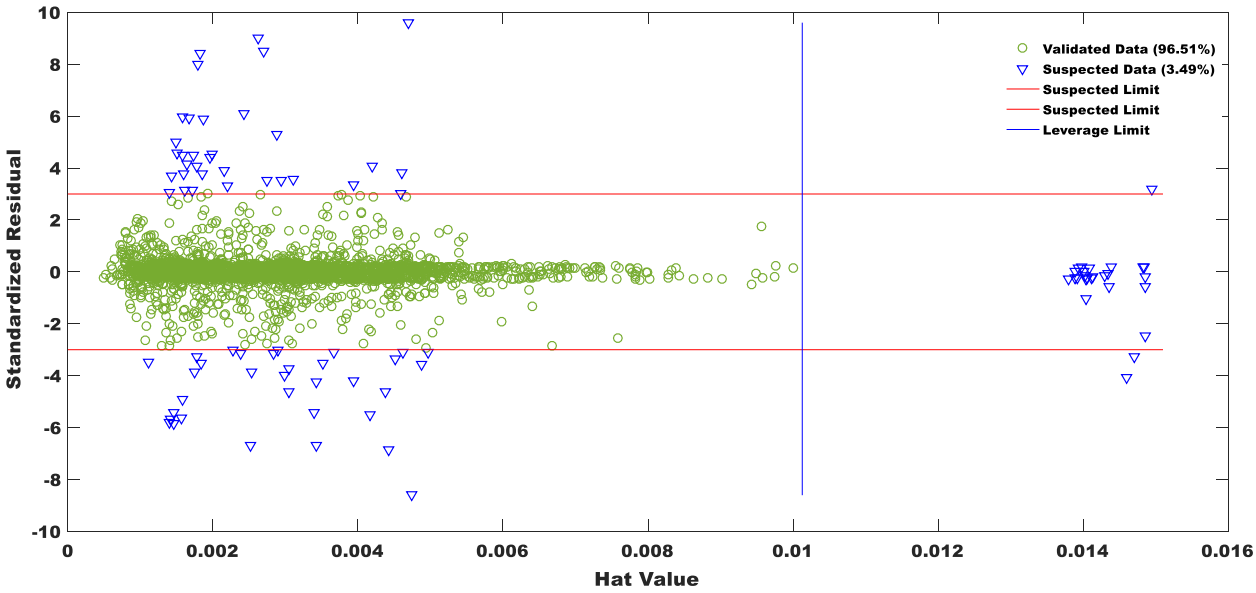


Figure V.10: Détection des ensembles de données probablement douteux pour le modèle DA-SVMr.

Selon la figure susmentionnée, la valeur de H^* est 0.0101 et seules les données représentées par des cercles verts sont les données validées et pour lesquelles la précision du modèle est confirmée. Cet ensemble contient 2573 points de données sur les 2666 données globales initialement ajustées pour développer le modèle DA-SVM et représente un ratio de 96,51% des données expérimentales globales. Les données suspectes sont désignées par des triangles bleus et contiennent 93 points aberrants correspondant à 3.49% de la base de données expérimentale globale. La validité du model et encore confirmée dans le domaine des points validés et les données suspectes sont distinctement identifiées.

V.4. Comparaison des modèles

Les modèles SVMr et DA-SVMr développés dans ce travail, ainsi qu'un modèle de littérature basé sur COSMO-RS (Paduszyński, 2017) pour l'estimation de l'IDAC de différentes solutés dans les LIs sont comparés en termes de certains critères statistiques pour la détermination de la performance des modèles. Les critères d'évaluation énumérés ci-dessus, qui sont la racine carrée de l'erreur quadratique moyenne (RMSE), l'erreur absolue moyenne (MAE), l'erreur en pourcentage absolue moyenne (MAPE), le coefficient de corrélation (R), le coefficient de détermination (R^2) donnés dans les équations (V.9), (V.10), (V.11), (V.12), (V.13), respectivement, sont calculés pour l'évaluation des performances de chaque modèle, d'où l'accentuation du modèle donnant les prévisions les plus précises. Par ailleurs, d'autres termes d'évaluation sont pris en compte, à savoir l'erreur quadratique moyenne (MSE), l'erreur relative quadratique moyenne (MRSE), l'erreur absolue relative (RAE), le facteur de précision (A_f) et le facteur de biais (B_f) donnés par les équations (V.18), (V.19), (V.20), (V.21), (V.22), respectivement.

$$MSE = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left(\gamma_i^{\infty Exp} - \gamma_i^{\infty cal}\right)^2 \quad \text{(V.18)}$$

$$MRSE = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left(\frac{\gamma_i^{\infty Exp} - \gamma_i^{\infty cal}}{\gamma_i^{\infty Exp}}\right)^2 \quad \text{(V.19)}$$

$$RAE = \sum_{i=1}^{N}\left|\frac{\gamma_i^{\infty Exp} - \gamma_i^{\infty cal}}{\gamma_i^{\infty Exp}}\right| \quad \text{(V.20)}$$

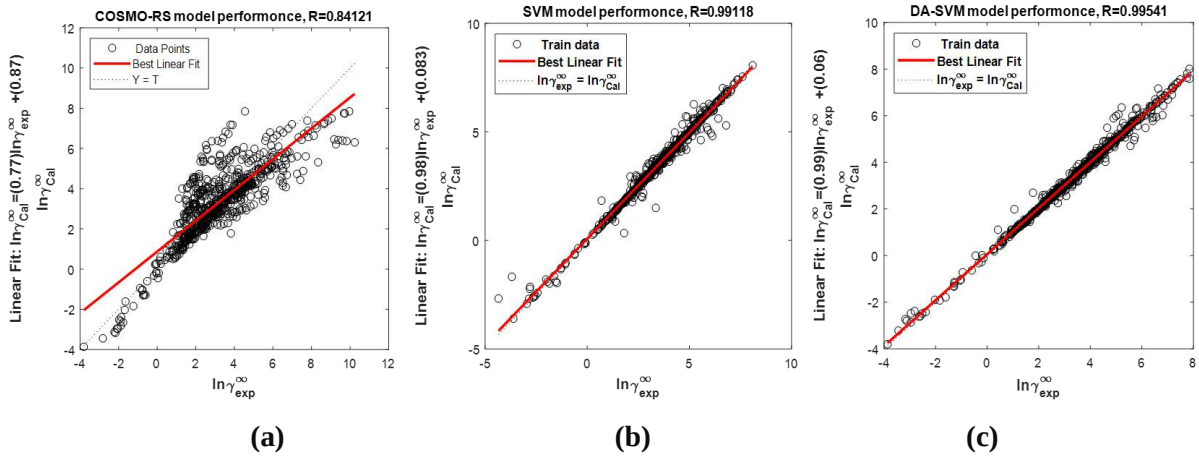
$$A_f = 10^{\left(\frac{\sum_{i+1}^{N}\left|log\frac{\gamma_i^{\infty cal}}{\gamma_i^{\infty exp}}\right|}{N}\right)} \quad \text{(V.21)}$$

$$B_f = 10^{\left(\frac{\sum_{i+1}^{N} log\frac{\gamma_i^{\infty cal}}{\gamma_i^{\infty exp}}}{N}\right)} \quad \text{(V.22)}$$

Les valeurs des dix critères d'évaluation statistique des trois modèles abordés dans ce travail pour la prédiction (données de validation) sont résumées dans le tableau V.4.

Tableau V.4. Evaluation statistique de la performance de prédiction des modèles.

	COSMO-RS (Paduszyński, 2017)	**SVMr**	**DA-SVMr**
RMSE	1.1180	0.2421	0.1785
MAE	0.7822	0.1077	0.0979
MAPE	22.7504	3.6446	3.7801
MSE	1.2499	0.0586	0.0319
MRSE	0.1905	0.0101	0.0116
RAE	507.9285	6.7443	7.7576
A_f	1.2724	1.0382	1.0503
B_f	0.9703	0.9975	0.9907
R	0.8412	0.9912	0.9954
R^2	0.7076	0.9825	0.9908



(a) **(b)** **(c)**

Figure V.11: Tracés de courbe de parité des valeurs expérimentales de γ_i^{∞} par rapport aux valeurs calculées par les trois modèles. (a) COSMO-RS (Paduszyński, 2017), (b) modèle SVMr, (c) modèle DA-SVMr.

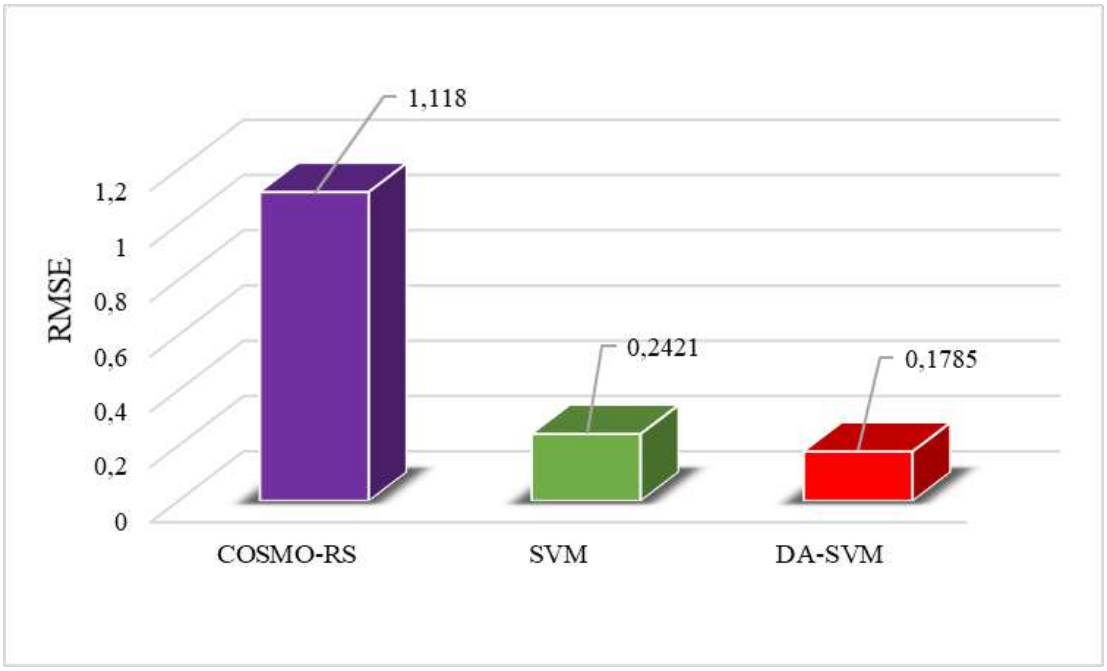


Figure V.12: Un histogramme représentant le RMSE des trois modèles comparés.

Selon le paramètre statistique RMSE des modèles, on peut constater que les deux modèles basés sur SVMr ont dépassé le modèle COSMO-RS de la littérature. La différence entre les performances des deux modèles (SVMr et DA-SVMr) est insignifiante par rapport à celle des deux mêmes modèles avec le modèle COSMO-RS.

De plus, les valeurs de R^2 (pour la validation) et de ΔR^2 en plus du RMSE impliquent que le modèle DA-SVMr a un pouvoir plus prédictif que le SVMr. Cela signifie que les deux modèles proposés dans ce travail permettent, dans une large mesure, de représenter la relation non linéaire qui existe entre le coefficient d'activité à dilution infinie des solutés dans 44 LIs à base d'imidazolium et la densité de charge de la structure moléculaire du soluté et du solvant.

Bien que COSMO-RS soit une technique avancée considérée comme prédictive en ce sens qu'elle ne s'appuie pas sur des résultats expérimentaux pour établir des prédictions d'IDAC, cette méthode hybride thermodynamique/mécanique quantique fournit seulement des estimations approximatives du paramètre. Alors que, le profil σ des molécules fournies par COSMO-RS (Paduszyński, 2017) semble être très pertinent et quantitativement représentatif des interactions au niveau moléculaire entre le soluté et le solvant dans l'absence de connaissance explicite de ces interactions. Le choix judicieux des profils σ obtenus à partir de COSMO-RS en tant qu'entrées pour le développement de modèles corrélatifs basés sur l'algorithme SVM a permis d'obtenir des modèles robustes et beaucoup plus précis pour l'estimation d'IDAC.

Dans le modèle optimal, les variables prédictives sont basées sur COSMO-RS et le model pour estimation d'IDAC est développé à l'aide de SVMr. En associant l'algorithme de libellule à l'apprentissage automatique, les hyper-paramètres sont fastidieusement optimisés. En résumé, le processus de modélisation actuel associe les méthodes COSMO-RS, DA et SVMr, et par conséquent le modèle DA-SVMr promeut approximativement zéro incertitude dans les entrées et les hyper-paramètres de la machine sont finement sélectionnés.

En échange des meilleurs résultats fournis par le modèle DA-SVMr, la confirmation de l'indépendance absolue de l'ensemble de données de validation de l'ensemble d'apprentissage et du sous-ensemble de données utilisé pour l'évaluation des performances au cours de l'optimisation des hyper-paramètres par DA-SVMr. À cette fin, la fonction "holdout" de Matlab est utilisée et garantit que le modèle optimal DA-SVMr n'est pas subordonné aux données de validation. Par conséquent, la précision prédictive améliorée du modèle est le résultat de l'optimisation par essaim des hyper-paramètres de la machine d'apprentissage et certainement n'est pas consécutive à un sur-apprentissage (Huang & Wang, 2006; Lin, Ying, Chen, & Lee, 2008).

V.5. Conclusion

Dans cette contribution, deux modèles basés sur SVMr sont développés pour l'estimation de l'IDAC de dix-sept solutés dans 44 LIs à base d'imidazolium en fonction de la température, des poids moléculaires de soluté et du solvant et de 5 descripteurs de profil σ obtenus à partir de COSMO-RS pour l'ensemble des LIs et des solutés.

Les données expérimentales sont extraites de la littérature et analysées de manière statistique. Deux techniques de régularisation innovantes de l'apprentissage en profondeur, connues sous le nom de Lasso et Ridge, sont appliquées dans cette étude pour affirmer le choix décisif des paramètres d'entrée dans ce travail.

Les deux modèles développés montrent une bonne précision corrélative et prédictive. Une évaluation statistique comparative des deux modèles développés avec un modèle de littérature basé sur COSMO-RS révèle une faible performance du modèle COSMO-RS (Paduszyński, 2017) dans la prédiction d'IDAC par rapport aux deux modèles SVMr construits.

Les résultats de la modélisation confirment que COSMO-RS est une bonne source d'informations sur la structure moléculaires des molécules de solutés et de solvants (LIs), et qu'en considérant le profil σ comme variables prédictives dans les deux modèles, ces derniers parviennent à fournir des estimations précises d'IDAC, contrairement au modèle COSMO-RS de littérature qui, malgré sa méthode sophistiquée, n'arrive pas à procurer une meilleure précision.

Au surplus, le modèle DA-SVMr a surperformé le modèle SVMr avec un coefficient de corrélation de validation de 0.9954 et une racine carrée d'erreur quadratique moyenne égale à 0.1785. Ces résultats démontrent les performances améliorées du SVM pour la régression lorsque ses hyper-paramètres sont optimisés à l'aide de l'algorithme de libellule.

Malgré les meilleurs résultats et la précision améliorée obtenus avec le modèle DA-SVMr, l'hybridation de SVMr avec d'autres algorithmes évolutionnaires (EAs) pour l'optimisation d'hyper-paramètres est fortement recommandée, car cela pourrait conduire à des modèles encore plus précis.

Références bibliographiques

Ajmani, S., Rogers, S. C., Barley, M. H., Burgess, A. N., & Livingstone, D. J. (2008). Characterization of Mixtures Part 1: Prediction of Infinite Dilution Activity Coefficients Using Neural Network-Based QSPR Models. *QSAR & Combinatorial Science*, *27*(11-12), 1346–1361.

Amroune, M., Bouktir, T., & Musirin, I. (2018). Power system voltage stability assessment using a hybrid approach combining dragonfly optimization algorithm and support vector regression. *Arabian Journal for Science and Engineering*, *43*(6), 3023–3036.

Banerjee, T., & Khanna, A. (2006). Infinite dilution activity coefficients for trihexyltetradecyl phosphonium ionic liquids: Measurements and COSMO-RS prediction. *Journal of Chemical and Engineering Data*, *51*(6), 2170–2177. https://doi.org/10.1021/je0602925

Diedenhofen, M., Eckert, F., Klamt, A., Gmbh, C., Kg, C., Strasse, B., & Leverkusen, D.-. (2003). Compounds in Ionic Liquids Using COSMO-RS †. *Engineering*, (1), 475–479.

Eckert, F., & Klamt, A. (2002). Fast solvent screening via quantum chemistry: COSMO-RS approach. *AIChE Journal*, *48*(2), 369–385.

Freire, M. G., Ventura, S. P. M., Santos, L. M. N. B. F., Marrucho, I. M., & Coutinho, J. A. P. (2008). Evaluation of COSMO-RS for the prediction of LLE and VLE of water and ionic liquids binary systems. *Fluid Phase Equilibria*, *268*(1–2), 74–84. https://doi.org/10.1016/j.fluid.2008.04.009

Gonfa, G., Bustam, M. A., Sharif, A. M., Mohamad, N., & Ullah, S. (2015). Tuning ionic liquids for natural gas dehydration using COSMO-RS methodology. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, *27*, 1141–1148. https://doi.org/10.1016/j.jngse.2015.09.062

Gonfa, G., Bustam, M. A., Shariff, A. M., Muhammad, N., & Ullah, S. (2016). Quantitative structure–activity relationships (QSARs) for estimation of activity coefficient at infinite dilution of water in ionic liquids for natural gas dehydration. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, *66*, 222–229. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.06.027

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

Huang, C.-L., & Wang, C.-J. (2006). A GA-based feature selection and parameters optimizationfor support vector machines. *Expert Systems with Applications*, *31*(2), 231–240.

Kazakov, A., Magee, J. W., Chirico, R. D., Diky, V., Muzny, C. D., Kroenlein, K., & Frenkel, M. (2013). NIST Standard Reference Database 147: NIST Ionic Liquids Database—(ILThermo). Version 2.0. National Institute

of Standards and Technology, Gaithersburg MD. *There Is No Corresponding Record for This Reference*.

Khaouane, L., Si-Moussa, C., Hanini, S., & Benkortbi, O. (2012). Optimization of culture conditions for the production of pleuromutilin from pleurotus mutilus using a hybrid method based on central composite design, neural network, and particle swarm optimization. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, *17*(5), 1048–1054. https://doi.org/10.1007/s12257-012-0254-4

Klamt, A. (1995). Conductor-like Screening Model for Real Solvents: A New Approach to the Quantitative Calculation of Solvation Phenomena. *The Journal of Physical Chemistry*, *99*(7), 2224–2235. https://doi.org/10.1021/j100007a062

Klamt, A. (2011). The COSMO and COSMO-RS solvation models. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, *1*(5), 699–709. https://doi.org/10.1002/wcms.56

Klamt, A., Jonas, V., Bürger, T., & Lohrenz, J. C. W. (1998). Refinement and parametrization of COSMO-RS. *Journal of Physical Chemistry A*, *102*(26), 5074–5085. https://doi.org/10.1021/jp980017s

Kurnia, K. A., Pinho, S. P., & Coutinho, J. A. P. (2014). Evaluation of the conductor-like screening model for real solvents for the prediction of the water activity coefficient at infinite dilution in ionic liquids. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, *53*(31), 12466–12475. https://doi.org/10.1021/ie5021415

Lin, S.-W., Ying, K.-C., Chen, S.-C., & Lee, Z.-J. (2008). Particle swarm optimization for parameter determination and feature selection of support vector machines. *Expert Systems with Applications*, *35*(4), 1817–1824.

Mohammadi, A. H., Gharagheizi, F., Eslamimanesh, A., & Richon, D. (2012). Evaluation of experimental data for wax and diamondoids solubility in gaseous systems. *Chemical Engineering Science*, *81*, 1–7.

Mullins, E., Oldland, R., Liu, Y. A., Wang, S., Sandler, S. I., Chen, C. C., … Seavey, K. C. (2006). Sigma-profile database for using COSMO-based thermodynamic methods. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, *45*(12), 4389–4415. https://doi.org/10.1021/ie060370h

Nami, F., & Deyhimi, F. (2011). Prediction of activity coefficients at infinite dilution for organic solutes in ionic liquids by artificial neural network. *Journal of Chemical Thermodynamics*, *43*(1), 22–27. https://doi.org/10.1016/j.jct.2010.07.011

Paduszyński, K. (2017). An overview of the performance of the COSMO-RS approach in predicting the activity coefficients of molecular solutes in ionic liquids and derived properties at infinite dilution. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, *19*(19), 11835–11850. https://doi.org/10.1039/C7CP00226B

Peter D, H. (1985). Kernel estimation of a distribution function. *Communications in Statistics-Theory and Methods*, *14*(3), 605–620.

Rousseeuw, P. J., & Leroy, A. M. (1987). *Robust regression and outlier detection* (Vol. 1). Wiley Online Library.

Welton, T. (1999). Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis. *Chemical Reviews*, *99*(8), 2071–2084.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion Générale

L’ensemble des travaux élaborés permet de mieux comprendre le comportement des liquides ioniques vis à vis de l'eau à différentes températures en vue de leur applicabilité potentielle comme solvants dans des procédés de séparation. Le coefficient d'activité à dilution infinie de l'eau dans les liquides ioniques constitue en effet un critère d’acceptation primordial pour leur utilisation dans une application de séparation potentielle.

Dans un premier temps, une base de données exprimant le coefficient d'activité de l'eau à dilution infinie dans 53 liquides ioniques à différentes températures a été exploitée pour des fins de modélisation. Les variables d'entrée considérées sont inspirées du principe d'équilibre de phase entre LI et eau, ce qui assure une dépendance entre ces paramètres et la variable dépendante. Ainsi, la masse moléculaire, la température critique, la pression critique, le volume critique et le facteur acentrique des LIs, plus la température ont été soigneusement choisis comme facteurs prédictifs pour modélisation d'IDAC. Pour cela, un calcul des propriétés critiques et du facteur acentrique des LIs étudiés dans ce travail a été effectué par la méthode de contribution de groupes de Joback et Reid précédemment proposée dans la littérature.

Dans un second temps, la modélisation du coefficient d'activité à dilution infinie de l'eau dans 53 liquides ioniques a été entreprise à base de quatre algorithmes évolutionnaires d’apprentissage de la machine. En conséquence, un modèle par réseaux de neurones artificiels (RNA), un deuxième modèle par système d'inférence neuro-floue adaptatif (ANFIS), un troisième modèle par machine à vecteurs de support (SVM) et un quatrième modèle machine à vecteurs de support des moindres carrés (LSSVM) ont été mis au point et ont fait l'objet d'une publication dans le journal Neural Computing and Applications (Benimam, Si-Moussa, Laidi, & Hanini, 2019). Tous les modèles développés ont montré une aptitude à estimer le coefficient d'activité avec une supériorité de performance du modèle neuronal par rapport aux autres modèles développés et même par rapport à trois autres modèles de littérature.

Le réseau de neurones optimal se compose d'une couche d'entrée avec 6neurones, une couche cachée avec 16 neurones et une couche de sortie avec un neurone. Ce modèle présente une excellente capacité de corrélation / prédiction élucidée par un écart relatif absolu moyen global de 0,56% et un coefficient de corrélation de 0,99997, tandis que les modèles ANFIS, SVM et LSSVM ont donné des écarts plus élevés entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées par les modèles

De plus, le modèle RNA a démontré une excellente aptitude d'interpolation et d'extrapolation d'IDAC de l'eau dans 53 liquides ioniques à n'importe quelle température dans la plage [313,15

K – 373,15 K]. Afin d'illustrer la prédominance du modèle RNA proposé, la performance corrélative des modèles proposés a été comparée avec celle de trois modèles de littérature basés sur trois méthodes d'apprentissage de la machine : un modèle MLR, un LSSVM et un FFNN. La comparaison a révélé que tous les modèles proposés possèdent des capacités de corrélation plus précises que les trois modèles de la littérature, ce qui démontre que le choix des variables d'entrée est une étape cruciale dans un processus de modélisation. En outre, un nombre relativement élevé d'entrées inutiles non seulement complique le processus de calcul, mais peut aussi ajouter un facteur d'inexactitude aux résultats.

Une interface graphique d'utilisateur liée au meilleur modèle proposé a été élaborée de manière à fournir une prédiction de l'IDAC de l'eau dans 53 LIs à n'importe quelle température donnée comprise dans l'intervalle étudié.

Enfin, une analyse de sensibilité des entrées est menée à l'aide de la méthode des coefficients de régression normalisés. Cette analyse représente une quantification de la contribution de chaque paramètre d'entrée sur la sortie, et a dévoilé le poids moléculaire du LIs comme le paramètre le plus pertinent sur l'IDAC, suivi de la température, la pression critique, le facteur acentrique et le volume critique du LI, alors que la température critique du LI est avérée comme facteur le moins significatif sur l'IDAC, compte tenu de son importance relative inférieure à 5%.

Une autre contribution à la modélisation d'IDAC a été entreprise pour des solutés organiques tels que des alcanes, alkenes et cycloalcanes et de l'eau dans 44 liquides ioniques imidazolium. Pour cela, une base de données disponible dans la littérature et rapportant un total de 2666 points expérimentaux a été ajustée par des algorithmes d'apprentissage de la machine, à savoir SVM et Da-SVM. Les variables d'entrée sélectionnées sont la température, les masses moléculaires et des descripteurs de profile sigma des solutés et des solvants. Les deux modèles résultants ont montré de hautes performances d'ajustement de la base de données étudiée, avec une amélioration de la précision du modèle Da-SVMr. L'étude comparative des modèles développés et un modèle COSMO-RS de la littérature a démontré la supériorité prédictive du modèle Da-SVMr par rapport aux autres modèles avec une racine carrée d'erreur relative moyenne de 0.1785, 0.2421, et 1.1180 pour le Da-SVMr, SVMr, et COSMO-RS, respectivement. Ces résultats prouvent qu'une optimisation des hyper-paramètres de la machine SVM est prometteuse car ça permet une régularisation fine et critique de la machine d'apprentissage, et par conséquent une meilleure précision du modèle.

Malgré la haute précision des modèles développés dans cette thèse, en particulier le modèle RNA et le modèle Da-SVMr, les techniques de modélisation utilisées sont toutes corrélatives et par conséquent nécessitent de grands ensembles de données et généralement ne s'étendent pas bien

en dehors de la gamme de données ajustées pour établir les modèles. D'où alors, les perspectives suggérées de ce travail consistent à :

Tout d'abord, élargir les bases de données de la recherche, à tester un nombre plus grand de LIs et des solutés différents.

Considérer d'autres facteurs prédictifs, préférablement, résultants de modèles computationnelles prédictives tels que COSMO-RS. Il serait donc intéressant de modéliser d'autres propriétés des liquides ioniques qui sont significatives pour leurs applications en génie des procédés en utilisant des profils sigma des ions, à titre d'exemple.

Utiliser d'autres méthodes d'apprentissage telles que les algorithmes évolutifs et hybrides afin de développer d'autres modèles capable de corrélation et de prévision.

Enfin, à la lumière des bons résultats obtenus en utilisant les paramètres d'entrée dans ce travail, il est espéré, à l'avenir, que les chercheurs et les ingénieurs qui s'appuient sur les méthodes d'intelligence artificielle pour la modélisation tiendrons compte des paramètres qui sont significatifs et élus de manière translucide pour représenter le phénomène étudié.

Références Bibliographiques

Benimam, H., Si-Moussa, C., Laidi, M., & Hanini, S. (2019). Modeling the activity coefficient at infinite dilution of water in ionic liquids using artificial neural networks and support vector machines. *Neural Computing and Applications*, 1–19.