

UNIVERSITE KASDI MARBAH OUARGLA

Faculté des Sciences et de la Technologie et Science de la matière

Département de Génie des Procédés



MASTER ACADEMIQUE

Domaine Sciences et Technologie

Filière Génie des Procédés

Spécialité Génie Chimique

Présenté Par : TALI Halima

Thème

**Développement d'une méthode
prédictive de calcul des propriétés des
Liquides ioniques**

Devant le jury :

M^{elle}. MOKHBI Yasmina

Président

UKM Ouargla

M^{er} . KORICHI Mourad

Examineur

UKM Ouargla

M^{elle}. MOKADAM Khadra

Encadreur

UKM Ouargla

Année Universitaire : 2012 /2013

A background of several pink roses with green leaves, slightly faded, covering the entire page.

*D*édicaces

Rien n'est aussi beau à offrir que le fruit d'un labeur qu'on dédie du fond du cœur à ceux qu'on aime et qu'on remercie en exprimant la gratitude et la reconnaissance durant toute notre existence.

Je dédie ce modeste travail :

A ma plus belle étoile qui puisse exister dans l'univers, ma Chère mère

A mon exemple de vie, mon Père

A mes frères : Salah, Omar, Khaled, Mokhtar, et Boubakra.

A mes sœurs : Hadjer, Raghda.

A mes amies : Meriem.T, L. Hayour, Youcef, Warda, selwanne, Meriem.B, Achoura, Laila, Ouahiba, Soulafe.

A mes tantes et mes oncles, mes cousins et cousines, sans oublier tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

TALI HALIMA

*R*emerciement

En premier lieu, je tiens à remercier notre Dieu, qui m'a donné la force pour accomplir ce travail.

J'adresse mes vifs remerciements à mon promotrice consultant, Melle : MEKADAM Khadra pour m'avoir dirigé tout au long de ce travail, et pour ses explications, remarques judicieuses et conseils qui m'ont été précieux pour la réalisation de ce travail.

Je remercier Mr. SAIDAT Mustapha et Melle TOUKHA Mebarqa pour son aide qu'elle nous a accordé, pour toutes les facilités qu'elle nous a apportées durant la période de préparation de ce mémoire.

Je présente remerciements aux membres de jury qui ont consulté mon travail et aussi aux enseignants pour leur aides et orientation durant mes études.

Mes derniers remerciements et ce ne sont pas les moindres, vont à tous ceux qui ont participé de près ou de loin pour l'aboutissement de ce travail.

Merci ...

Liste des figures

Figure	Titre de la figure	Page
Figure I-1	Nombre de publications par année portant sur les liquides ioniques	4
Figure I-2	Quelques exemples des cations des liquides ioniques	5
Figure I-3	Quelques exemples d'anions	6
Figure I-4	Applications des liquides ioniques	9
Figure-II-1	Représentation de l'historique des méthodes d'estimation des propriétés physiques et thermodynamiques	12
Figure-II-2	Exemple de division de la molécule d'éthanol en fragments de structure atomique, obligations et groupe	14
Figure-II-3	Principe de fragmentations d'interaction de deux groupes	15
Figure-II-4	Exemple de fragmentations d'interaction type LI	15
Figure-II-5	Schéma représente logiciel XLSTAT	18
Figure-III-1	Distance entre les prédictions et les observations de la température de fusion	26
Figure-III-2	Résidus normalisés sous la forme d'un diagramme en en bâtons de collection active de la température de fusion	26
Figure-III-3	Résidus normalisés sous la forme d'un diagramme en en bâtons de collection de validation de la température de fusion	27
Figure-III-4	Distance entre les prédictions et les observations de la densité	27
Figure-III-5	Résidus normalisés sous la forme d'un diagramme en en bâtons de collection active de la densité	28
Figure-III-6	Résidus normalisés sous la forme d'un diagramme en en bâtons de collection de validation de la densité	28
Figure-III-7	Distance entre les prédictions et les observations de température de transition vitreuse	29
Figure-III-8	Résidus normalisés sous la forme d'un diagramme en en bâtons de collection active de température de transition vitreuse	29
Figure-III-9	Résidus normalisés sous la forme d'un diagramme en en bâtons de collection de validation de température de transition vitreuse	30
Figure-III-10	Distance entre les prédictions et les observations du coefficient de partage	30
Figure-III-11	Résidus normalisés sous la forme d'un diagramme en en bâtons de collection active du coefficient de partage	31
Figure-III-12	Résidus normalisés sous la forme d'un diagramme en en bâtons de collection de validation du coefficient de partage	31

Liste des figures

Figure-III-13	Distance entre les prédictions et les observations de la température de décomposition	32
Figure-III-14	Résidus normalisés sous la forme d'un diagramme en bâtons de collection active de la température de décomposition	32
Figure-III-15	Résidus normalisés sous la forme d'un diagramme en bâtons de collection validation de la température de décomposition	33
Figure-III-16	Distance entre les prédictions et les observations de la température de congélation	33
Figure-III-17	Résidus normalisés sous la forme d'un diagramme en bâtons de collection active de la température de congélation	34
Figure-III-18	Résidus normalisés sous la forme d'un diagramme en bâtons de collection validation de la température de congélation	34

Liste des tableaux

Tableau	Titre de tableau	Page
Tableau II-1	Les propriétés et les points de données de liquides ioniques	16
Tableau II-2	Les prospérées traitées et Nombres des composes et Méthodes appliques de notre travail	17
Tableau III-1	les équations corrélation des propriétés étudiées par la nouvelle méthode	19
Tableau III-2	Coefficients d'ajustement (corrélacion) pour régression non linéaire du groupe fonctionnel chiffres des propriétés étudiées	20
Tableau III-3	Erreurs de modélisation	20
Tableau III-4	Comparaison des (T_m) proposé dans ce travail avec les(T_m) prévues par la méthode de Juan A. Lazzús	21
Tableau III-5	Comparaison des (ρ) proposé dans ce travail avec les(ρ) prévues par la méthode de Chong Shen et Chun-xiLi	22
Tableau III-6	Comparaison des (T_g) proposé dans ce travail avec les(T_g) prévues par la méthode de Juan A. Lazzús	23
Tableau III-7	Comparaison des (Log P) proposé dans ce travail avec deux méthodes	23
Tableau III-8	Exemples application de température de fusion (régression linéaire)	24
Tableau III-9	Exemples application pour la densité (régression non linéaire)	25

Nomenclateur

a	: Paramètres correctifs aux équations corrélation.
b	: Paramètres correctifs aux équations corrélation.
c	: Paramètres correctifs aux équations corrélation.
d	: Paramètres correctifs aux équations corrélation.
[Emim] ⁺ [AlCl ₃] ⁻	: 1-Ethyl-3-methylimidazolium tetrachloroaluminate
Log P	: Coefficient de partage
MCG	: Méthodes de contribution des groupes
MCIG	: Méthodes Contribution des interactions des groupes .
NTf ₂ ⁻	: bis((trifluoromethyl) sulfonyl)imide
R ²	: coefficient de détermination
SCE	: la somme du carré des erreurs pour le modèle avec p variables Explicatives.
Td	: Température de décomposition en kelvin
Tf	: Température de congélation en kelvin
Tg	: Température de transition vitreuse en kelvin
Tm	: Température de fusion en kelvin
Y _i	: la valeur observée pour la variable dépendante pour l'observation i.
X _{ij}	: la valeur prise par la variable j pour l'observation i.
ε _i	: l'erreur du modèle.
ρ	: Densité en (g/cm ³)

<i>Abréviations</i>	
AAE	: Average Absolute Error . $AAE = \frac{1}{N} \sum y_{est} - y_{exp} $
AAPE	: Average Absolute Percent Error . $AAPE = \frac{1}{N} \sum \frac{ y_{est} - y_{exp} }{y_{exp}} \times 100\%$
SD	: standard deviation $SD = \sqrt{\sum (y_{est} - y_{exp})^2 / N}$
$ \% \Delta T_m $: average relative absolute deviation $ \% \Delta T_m = \left \frac{T_m^{calc} - T_m^{lit}}{T_m^{lit}} \right \times 100$
$ \Delta \rho (\%)$: the absolute relative deviation of density $ \Delta \rho (\%) = \sum_{i=1}^n \rho^{cal} / \rho^{exp} - 1.0 \times 100.$
$\Delta \rho(\%)$: the relative deviation of density $\Delta \rho(\%) = (\rho^{cal} / \rho^{exp} - 1.0) \times 100.$
$ \% \Delta T_g $: average relative absolute deviation $ \% \Delta T_g = \left \frac{T_g^{calc} - T_g^{lit}}{T_g^{lit}} \right \times 100$

SOMMAIRE

Dédicace	I
Remerciement	II
Liste des figures	III
Liste des tableaux	V
Nomenclateurs	VI
Sommaire	VIII
Introduction générale	01

Chapitre I : liquides ioniques

I.1. Introduction	03
I.2. Généralités sur les liquides ioniques	03
I-2-1- Définition	03
I-2-2- Historique	03
I-2-3- Structure du liquide ionique	05
I-3-Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques	06
I-3-1- Le point de fusion	07
I-3-2-Densité	07
I-3-3-Viscosité	07
I-3-4-Stabilité thermique	08
I-3-5-Toxicité et dangerosité	08
I-4- Les applications des liquides ioniques	08
I-4-1-Applications en électrochimie	09
I-4-2- Applications en synthèse organique et en catalyse	09
I-5- Conclusion	10

Chapitre II : Modélisation et Liquide Ionique

II-1- Introduction	11
II-2- Descriptions des méthodes	11
II-2-1- Méthodes de contribution des groupes	11
II-2-1-1- Principe de base	11
II-2-1-2- Historique des méthodes d'estimation des propriétés physiques et thermodynamiques	12
II-2-1-3- Hiérarchie des groupes	13

II-2-1-3-1-Groupe d'ordre 0 : contribution atomique	13
II-2-1-3-2- Groupe d'ordre 1 : contribution des liaisons entre atomes	13
II-2-1-3-3- Groupe d'ordre 2 : contribution des groupements fonctionnels	13
II-2-2- Contribution des interactions des groupes	14
II-2-2-1-Principe de la méthode	14
II-2-2-2-Exemple de la fragmentation	15
II-3- Base des données	15
II-3-1-Base des données des liquides ioniques	15
II-4- La régression	18
II-4-1- Logiciel XLSTAT	18
II-6-Conclusion	18
Chapitre III : résultats et discussion	
III-1-Introduction	19
III-2- Résultats de régression	19
III-3- Sommaire statistique et teste de modélisation	19
III-3-1-Coefficients d'ajustement	20
III-3-2-Erreurs de modélisation	20
III-3-3- Comparaisons avec autres méthodes	21
III-3-3-1-Température de fusion (T _m)	21
III-3-3-2-- Densité (ρ)	22
III-3-3-3- la température de transition vitreuse (T _g)	23
III-3-3-4- Coefficient de partage (Log P)	23
III-3-4- Exemples d'application	24
III-3-5- La représentation graphique	25
III-4- Conclusions	35
Conclusions générale	36
Bibliographies	
Annexe A	
Annexe B	
Annexe C	

Introduction générale

Le domaine de recherche dans les procédés chimiques, biochimiques et environnementaux, est l'un des intervalles les plus vastes dans les développements scientifiques et industriels.

La conception des procédés demande une bonne analyse de fonctionnement des opérations unitaires qui sont représentées par des modèles mathématiques, on prend comme exemple les équations des bilans, quelque soit leur type, massique ou thermique et les équations d'équilibre...etc. Ces modèles prennent comme variables intermédiaires, les propriétés physico-chimiques des composés purs et des mélanges. Donc il est nécessaire d'utiliser des valeurs exactes de ces propriétés pour répondre les modèles.

D'autre côté, l'obtention de ces valeurs n'est pas facile à réaliser sauf par voie expérimental, mais les méthodes expérimentales sont des procédés longs, complexes, couteux et ne sont pas toujours réalisés heureusement qu'il a en la couvert d'une méthode d'estimation peut déterminer les propriétés physico-chimiques des corps organiques avec des pourcentages des erreurs moyennes acceptables, ces méthodes dépendent de la structure moléculaire de ces corps et basent sur les contributions des groupes pour calculer ou prédire les propriétés.

Dans ce travail, nous proposons une nouvelle modèle d'estimation de quelques propriétés physico-chimiques des liquides ioniques à savoir la température de fusion, la densité, le coefficient de partage, la température de transition vitreuse, la température de décomposition, et la température de congélation.

Le principe de base de cette méthode est la fragmentation de la structure moléculaire en plusieurs interactions binaires (interaction de deux groupes simples et voisins) avec l'ajoute quelque groupes qui simplifié l'application de contribution des interactions des groupes types liquides ioniques. Qu'on va l'expliquer dans les chapitres suivants on a divisé ce travail en trois chapitres peuvent être résumé comme suit :

- ❖ Nous présenterons tout d'abord dans le chapitre I, une étude bibliographique sur les liquides ioniques.
- ❖ le second chapitre est consacré à la description détaillée au principe de nouvelle méthode avec la description des étapes de régression.

- ❖ le dernier chapitre se porte sur les résultats et discussion et on a fait une analyse de ces résultats avec une comparaison avec d'autres méthodes de contribution.
- ❖ Enfin, on a termine par une conclusion générale sur la méthode développée

I-1-Introduction :

Les Liquides ioniques [LIs] sont connus sous différentes appellations : " room temperature molten salts", " ionic fluids" ou encore " liquid organic salts". Une question se pose alors : forment-ils une nouvelle classe de matériaux, ou s'agit-il d'une nouvelle nomenclature pour illustrer ce que l'on appelait traditionnellement les sels fondus ? Dans ce chapitre, cette question est abordée avec un aperçu sur l'histoire de ces liquides. Leurs propriétés uniques révélées par des études fondamentales ont attiré l'attention non seulement des chercheurs mais également des industriels. Rapidement, ces nouveaux matériaux sont devenus incontournables dans des applications visant l'énergie et l'environnement.

I-2-Généralité sur les liquides ioniques :

I-2-1-Définition:

Les liquides ioniques sont des composés totalement ioniques qui possèdent un point de fusion inférieur à 100°C. Dans le cas idéal, les liquides ioniques possèdent une tension de vapeur très faible voire non mesurable, cette nature non volatile offre un avantage certain pour la séparation des produits par distillation et évite l'exposition aux vapeurs non contrôlées. Ils ont une stabilité thermique élevée et sont relativement peu coûteux et faciles à synthétiser. Ils offrent une forte solvatation car c'est un milieu non coordinant dans lequel un certain nombre de solutés organiques et inorganiques peuvent être dissous. L'ensemble de ces propriétés en font des milieux de choix pour le développement de la chimie verte [Anne-Laure REVELLI, 2010].

I-2-2-Historique:

Les [LIs] ne sont pas des matériaux très récents, le premier sel obéissant à la définition date déjà du 19^{ème} siècle. Il a été détecté lors d'une réaction Friedel-Crafts et nommé " red oil". Par contre le premier [LI] officiellement appelé liquide ionique à température ambiante (RTIL) fut le nitrate d'éthylammonium $[\text{EtNH}_3]^+ [\text{NO}_3]^-$ (Walden, 1914) dont la température de fusion est de 12°C. Les [LIs] qui nous intéressent ici sont ceux à base du cation 1,3-dialkylimidazolium, et le premier de ces [LI] à avoir été synthétisé est le composé $[\text{Emim}]^+[\text{AlCl}_3]^-$, déjà étudié il y a presque 50 ans.

En 1963, suite à un défi technologique, une nouvelle ère dans la chimie commença. Ce fut celle des solvants non-aqueux à base de [LI]. A l'Air " Force Academy" aux Etats Unis, pour abaisser la température de fusion du mélange [LiCl/KCl] utilisé dans les batteries, une grande recherche bibliographique concentrée tout d'abord sur le développement de systèmes à base de chlorures alcalins et de chlorure d'aluminium fut menée pour trouver le matériau capable de remplacer ce composé eutectique. Progressivement, des solutions furent proposées portant sur les mélanges de [AlCl₃] et de l'ion halogénure 1-éthylpyridinium brevetés .

Plus tard, des composés à base de 1-butylpyridinium chloride se sont révélés être meilleurs pour ce genre d'applications que les systèmes d'ion d'halogénure. Par la suite vers les années 1970, une recherche fut lancée sur un nouveau type de [LI] appelé les " clathrates liquides" qui fut breveté pour son utilité dans l'extraction du pétrole des schistes bitumineux et pour la liquéfaction du charbon. Au début des années 1990, les [LIs] ont vu leurs applications grandir et couvrir des domaines d'applications plus larges, comme dans la synthèse organique, la catalyse, l'électrochimie, la solvataion.

L'intérêt croissant pour les [LIs] sont démontrés par l'explosion bibliographique qu'a eu lieu dans ce domaine depuis 15 ans. Ainsi le nombre de publications portant sur les [LIs] sont passés de 50 par an en 1995 pour atteindre 450 par an en 2002 et finalement plus de 2400 en 2009 (Figure I-1). Cette croissance remarquable est forcément due à la découverte par les industriels de l'importance des [LIs] dans beaucoup d'applications en raison de leurs propriétés très remarquables [Bachir AOUN, 2010].

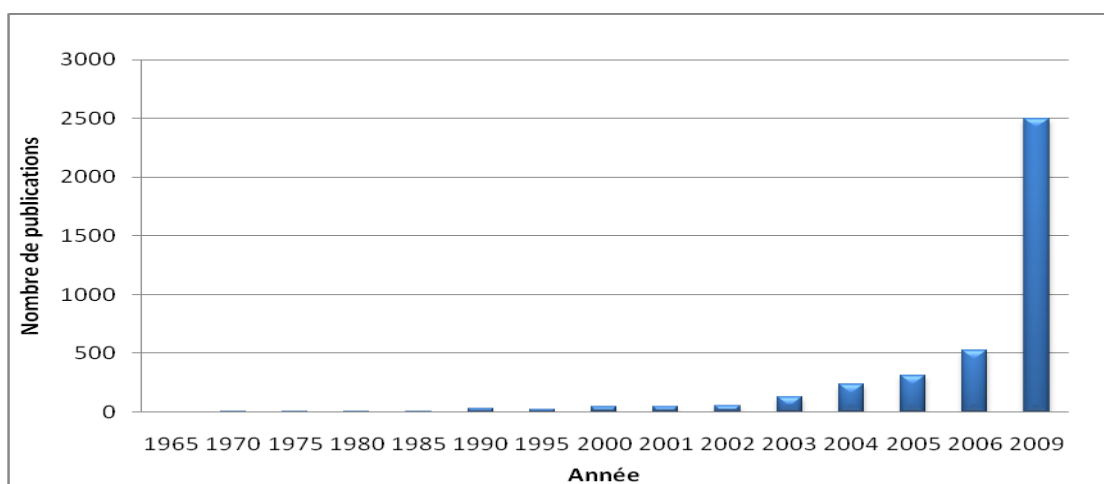


Figure I-1: Nombre de publications par année portant sur les liquides ioniques [Bachir AOUN, 2010].

I-2-3-Structure du liquide ionique :

Un liquide ionique est le plus généralement constitué d'un cation organique de faible symétrie. Ils font partie le plus souvent de la famille des ammoniums, sulfonium, phosphonium, imidazolium, pyridinium différemment substitués (Figure I-2). Les liquides ioniques les plus utilisés ces dernières années sont les composés à base de cation asymétriques de N, N'-dialkylimidazolium.

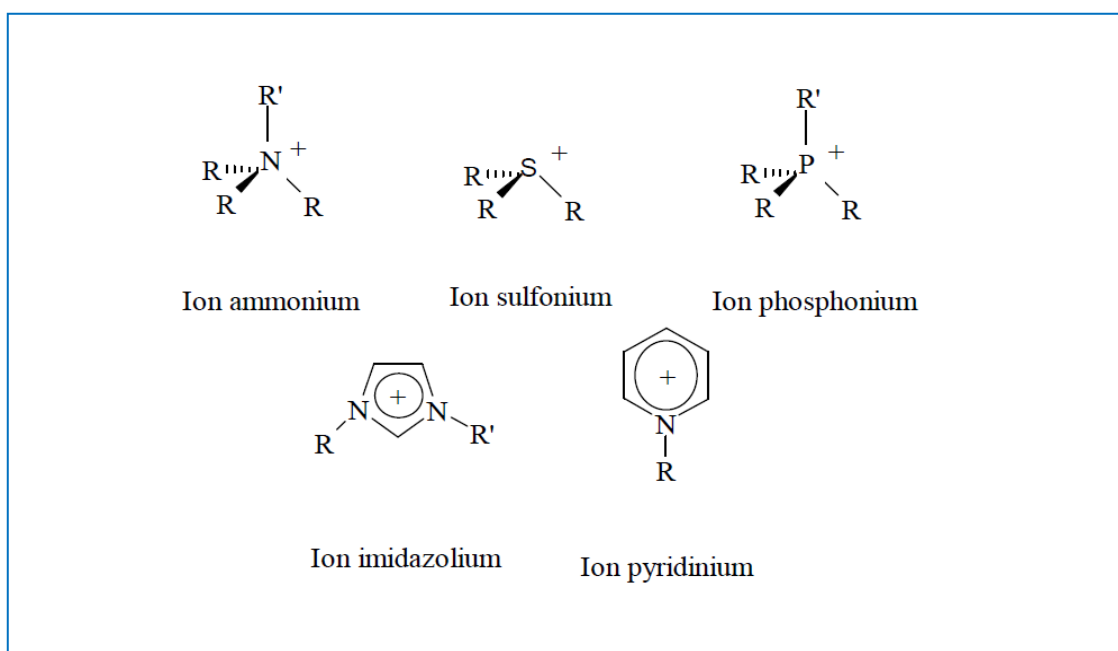


Figure I-2 : Quelques exemples des cations des liquides ioniques

La nature des anions qui composent les liquides ioniques peut être divisée en trois groupes : tout d'abord, les anions polynucléaires (le plus souvent $\text{Cl}^-/\text{AlCl}_3$) qui constituent la classe de liquides ioniques dite de « première génération », puis, les anions mononucléaires inorganiques comme les anions halogénures (Cl^- , Br^-), l'anion nitrate (NO_3^-), l'anion hexafluorophosphate (PF_6^-) et l'anion tétrafluoroborate (BF_4^-) ; ou enfin, plus récemment, les anions mononucléaires organiques tels que l'anion trifluorométhanesulfonate (Tf^-) (ou triflate), l'anion bis(trifluorométhylsulfonyl)imide (NTf_2^-) et l'anion dicyanamide ($\text{N}(\text{CN})_2^-$).

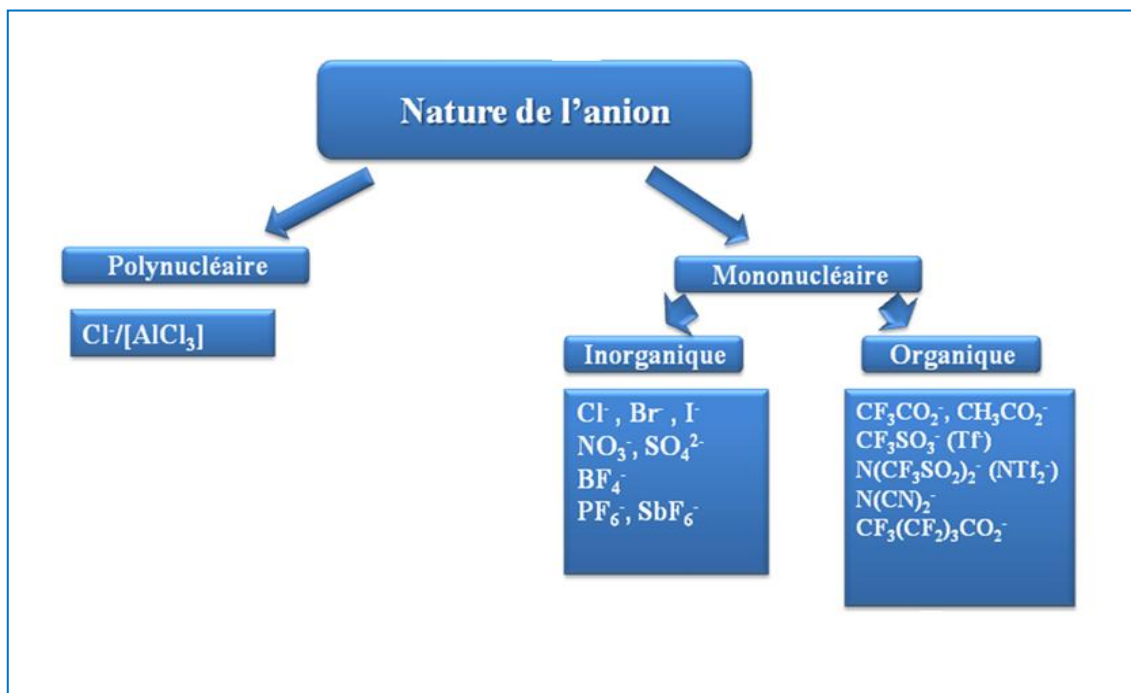


Figure I-3 : Quelques exemples d'anions des liquides ioniques [Yannis FRANCOIS (2006)].

Il existe également des structures de liquides ioniques sur lesquelles on introduit des groupes fonctionnels particuliers. Ce ne sont plus des liquides ioniques « innocents », mais sont à ce titre appelés liquides ioniques à tâche spécifique [Florence GAYET, 2008].

I-3-Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques :

Les [LIs] se sont récemment ajoutés à la gamme des composés potentiellement utilisables en tant que solvants de réaction et présentent un grand intérêt du fait de leurs propriétés physico-chimiques particulières. En effet, les [LIs] présentent des avantages évidents d'un point de vue d'ingénierie de procédés, en raison d'une grande plage de stabilité thermique et chimique, d'une conductivité élevée de la chaleur et d'une faible tension de vapeur. Certains [LIs] sont complètement non-volatils jusqu'à leurs températures de décomposition [typiquement au-dessus de 300°C].

[LIs] présentent ainsi un risque considérablement réduit de décharge accidentelle de vapeurs dans l'atmosphère. De plus, la possibilité d'ajuster leurs caractéristiques physico-chimiques par variation de la nature de l'anion ou du cation ou en modifiant les substituant portés par le cation du [LI] est un atout majeur. Il faut aussi mentionner que les [LIs] sont capables de dissoudre un grand nombre de composés organiques ou inorganiques [Thibaut Gutel, 2007].

I-3-1-Le point de fusion :

Un sel fondu est défini liquide ionique lorsque son point de fusion est inférieur à 100 °C. La température de fusion est influencée par la distribution de charge sur ions, les capacités de liaisons hydrogène, la symétrie des ions et les interactions de VAN DER WAALS. Il existe une grande incertitude sur la valeur de nombreux points de fusion de liquides ioniques issus de la littérature [Anne-Laure REVELLI (2010)].

Les [LIs] caractérisés par des températures de fusion relativement basses et des températures de décomposition élevées (350-400°C), possèdent un très large domaine de température dans lequel ils sont à l'état liquide (de l'ordre de 200-300°C) et un domaine de stabilité thermique très grand. La température de fusion des [LIs] dépend de la nature du cation mais surtout de celle de l'anion. Plus l'anion est volumineux, plus le point de fusion du [LI] est bas. De même, les cations encombrés et portant des substituant dissymétriques conduisent à des [LIs] à plus bas point de fusion [Thibaut Gutel, 2007].

I-3-2-Densité :

La densité à température ambiante des liquides ioniques de la classe 1,3-dialkylimidazolium est en général plus grande que celle de l'eau (0,9 à 1,6 g.cm⁻³). Aussi bien pour les liquides ioniques hydrophiles qu'hydrophobes, elle diminue presque linéairement avec la longueur de la chaîne alkyle du cation. De plus, il est à noter que l'augmentation de la teneur en eau provoque une diminution de la densité.

I-3-3-Viscosité :

La viscosité de la plupart des liquides ioniques du type 1,3-dialkylimidazolium reste considérablement plus élevée que celle des solvants moléculaires conventionnels. Les valeurs de viscosité des sels 1,3-dialkylimidazolium à température ambiante vont de 40 cP à 1000 cP. Par comparaison, la viscosité des liquides ioniques est déterminée essentiellement par leur tendance à former des liaisons hydrogènes et par la force des interactions de Van der Waals. La délocalisation de la charge sur l'anion semble favoriser une viscosité faible par l'affaiblissement de la liaison hydrogène avec le cation (exemple de l'anion NTf₂⁻) [Yannis FRANCOIS, 2006].

I-3-4-Stabilité thermique :

La température maximale d'utilisation des LIs est fixée par sa température de décomposition. Généralement, les cations imidazolium ont des températures de décomposition supérieures à celles des cations ammonium, permettant leur utilisation à des températures supérieures à 250°C et dans certains cas supérieures à 400°C. La stabilité thermique pour un liquide ionique constitué d'un cation imidazolium dépend essentiellement de la structure de l'anion [Anne-Laure REVELLI, 2010].

I-3-5-Toxicité et dangerosité :

La toxicité des LIs est pour l'instant mal connue bien que, récemment, des études ont été entreprises afin d'en évaluer les propriétés toxicologiques. La toxicité des LIs constitués du cation alkylimidazolium augmente avec une augmentation de la longueur de la chaîne alkyle. L'introduction d'une chaîne polaire réduit leur toxicité et augmente leur biodégradabilité. Les cations pyridinium semblent être plus respectueux de l'environnement que les cations imidazolium. L'anion a un effet moins important sur la toxicité, cependant les LIs constitués de l'anion Tf_2N^- ont un impact toxicologique sur l'environnement [Anne-Laure REVELLI, 2010].

I-4-Les applications des liquides ioniques :

Les liquides ioniques n'ont pas fait l'objet d'actives recherches depuis plusieurs décennies. Cependant, le domaine des liquides ioniques croît à une vitesse surprenante au cours des dix dernières années. À l'heure actuelle, les liquides ioniques trouvent de plus en plus d'applications dans le domaine de la catalyse, la biocatalyse, la chimie de synthèse, l'électrochimie, et une variété d'analyses processus, tels que la séparation, extraction, électro-analyse, la détection et la spectrométrie. A nombre d'avis détaillés ont introduit des demandes ainsi que les avantages de utilisant des liquides ioniques comme nouveau solvants [DENG Yun ,2011]. La figure I-4 représente les diverses applications des [LIs].

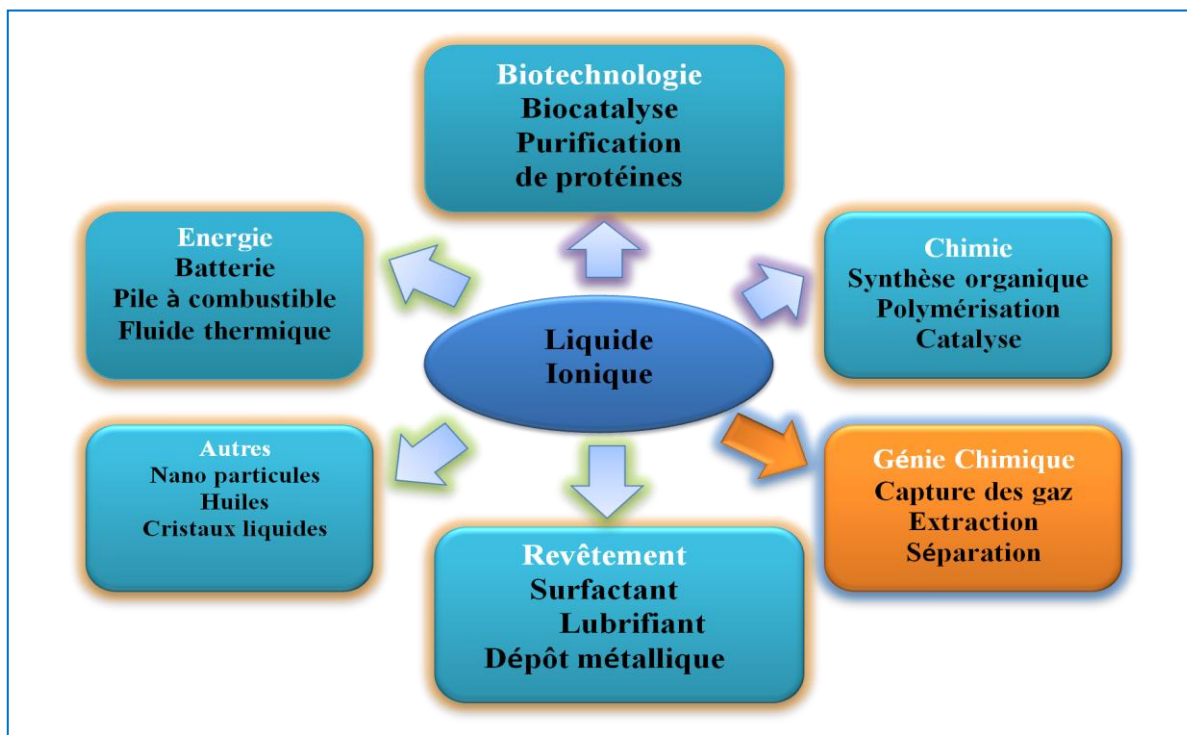


Figure I-4: Applications des liquides ioniques [Anne-Laure REVELLI, 2010]
[DENG Yun, 2011)] [Grégory CHATEL, 2006].

Les liquides ioniques ont été développés il y a plus d'une vingtaine d'années dans le domaine de l'électrochimie pour la recherche de nouveaux systèmes d'énergie. Ces nouveaux milieux ont ensuite connu un grand intérêt dans les domaines de la synthèse organique et de la catalyse.

I-4-1-Applications en électrochimie :

Les propriétés des liquides ioniques telles que leur très large domaine d'électro-activité, leur forte conductivité, et leur grande stabilité thermique ont fait de ces nouveaux milieux des candidats de choix dans la recherche de nouveaux systèmes d'énergie.

I-4-2- Applications en synthèse organique et en catalyse :

La synthèse organique et la catalyse sont certainement les deux domaines en expansion dans l'utilisation des liquides ioniques. Il existe de nombreuses applications des liquides ioniques dans ces domaines. [Yannis FRANCOIS, 2006].

I-5- Conclusion :

Les [LIs] sont des liquides formés généralement par un cation organique volumineux et un anion organique ou inorganique et ayant une température de fusion inférieure à 100°C malgré tout les [LIs] présentent des avantages :

- Un point de fusion variable en fonction des ions choisis.
- Une viscosité modulable (similaire à l'huile d'olive).
- Une grande stabilité thermique.
- Une grande stabilité chimique.
- Une faible pression de vapeur saturante.
- Une solubilité adaptable.

Ces propriétés ont éveillé un grand intérêt due à leurs applications potentielles dans des nombreux domaines industriels. Dans ce cas on va proposer une nouvelle méthode pour calculer les propriétés physiques et thermodynamiques des liquides ioniques, avec un logiciel XLSTAT.

II-1-Introduction :

La mesure expérimentale des propriétés physico-chimiques des composés organiques et liquides ioniques présente une des grands obstacles pour les chercheurs lors conception et de la modélisation des procédés chimiques. Donc afin de limiter ce problème, plusieurs techniques ont été proposées, parmi elles on cite celles appelées les méthodes des contributions des groupes.

Dans ce chapitre on va présentée le développement de la nouvelle modèle proposée et on va parler sur la base des données, les groupes d'interaction et contribution utilisées et l'explication des étapes des régressions.

II-2- Descriptions des méthodes :

II-2-1- Méthodes de contribution des groupes :

Les méthodes des contributions des groupes, appelées aussi groupes équivalents sont des méthodes pour calculer les propriétés, basées sur l'addition des groupes constituant la molécule. La règle d'addition a été la première méthode (technique) proposée pour estimer les valeurs de propriétés des composés désirés. En principe et à l'exception de la masse moléculaire d'un composés qui est égale la somme des masses atomiques de ses constituants, toutes les autres propriétés physiques, thermodynamiques, transport, optiques, électriques et toxiques sont affectées plus ou moins par leur constituants. Cependant, il est possible de dire qu'il y a des propriétés qui obéissent à la loi d'addition, c'est -à-dire, des propriétés presque additives toutes en dépendant du choix des constituants.

II-2-1-1- Principe de base :

On rassemble sous le terme de "méthodes de contribution de groupes" l'ensemble des méthodes prédictives permettant d'évaluer une propriété quelconque en sommant des contributions relatives à des fragments de molécules.

Les méthodes de contribution de groupes sont régulièrement étudiées. Elles permettent un calcul rapide et simple de différentes grandeurs thermodynamiques de substances pures ou de mélanges.

En 1932, Parks et Huffmann ont démontré que certaines fonctions thermodynamiques de composés organiques pouvaient être raisonnablement calculées à partir des paramètres liés aux structures moléculaires. Depuis, plusieurs auteurs ont cherché à mettre en place des

méthodes prédictives, celles-ci étant le plus souvent appliquées au calcul des propriétés thermodynamiques en phase gazeuse.

II-2-1-2- Historique des méthodes d'estimation des propriétés physico-chimiques :

L'historique des méthodes d'estimation des physico-chimiques est représentée dans la figure ci-dessous :

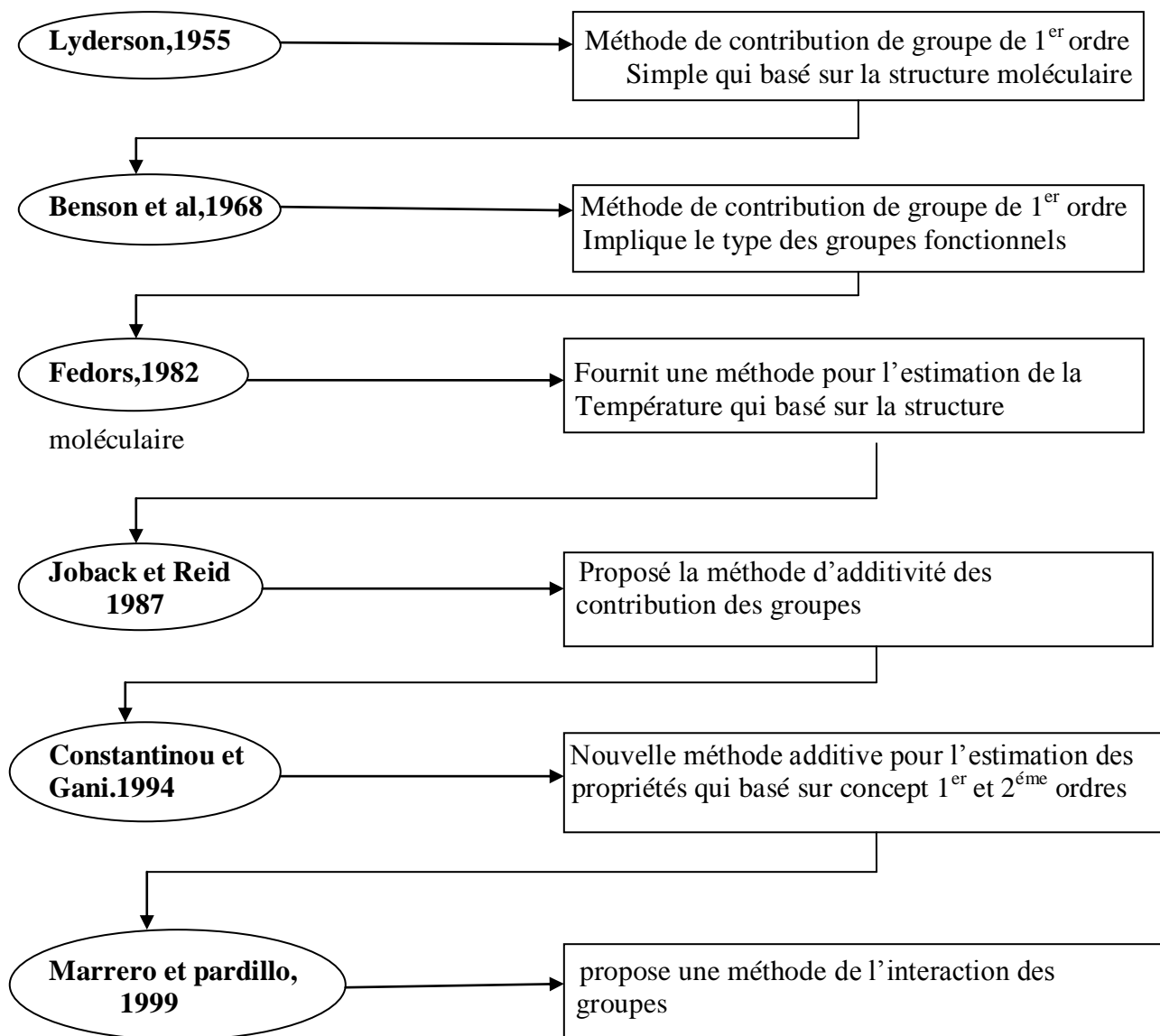


Figure-II-1- Représentation de l'historique des méthodes d'estimation des propriétés physico-chimiques.

II-2-1-3- Hiérarchie des groupes :**II-2-1-3-1-Groupe d'ordre 0 : contribution atomique :**

Le découpage en groupes d'ordre 0 correspond à la prise en compte de chacun des atomes présents dans une molécule donnée. Ainsi, chaque atome constitue un groupe du composé étudié.

La propriété recherchée concernant le composé étudié est ainsi considérée comme une somme de contributions atomiques.

II-2-1-3-2- Groupe d'ordre 1 : contribution des liaisons entre atomes :

La molécule est dans ce cas découpée en différents éléments ne dépendant aucunement de leur environnement. En effet, si un même groupe est présent dans une molécule ou dans une autre, sa valeur de contribution reste identique quelque soit le groupe ou l'atome auquel il est lié. Par exemple, si dans une molécule, le groupe $-CH_3$ est lié au groupe $-CH_2-$, sa contribution est la même que si ce groupe est lié au groupe $-OH$. Les interactions à longue distance n'influent donc aucunement dans ce cas.

Les méthodes utilisant les contributions de groupes de premier ordre sont assez souvent employées. Cependant, il est indispensable de souligner que certaines de ces méthodes ne sont pas fiables.

II-2-1-3-3- Groupe d'ordre 2 : contribution des groupements fonctionnels :

Un groupe est constitué d'un atome central de valence strictement supérieure à 1, et de l'ensemble des liaisons qu'il forme avec ses voisins. Un groupe peut s'écrire de la manière suivante : $X-(A)_i (B)_j(C)_k(D)_l$

Où X représente l'atome central auquel sont liés

- i nombre d'atome (s) A.
- j nombre d'atome (s) B.
- k nombre d'atome (s) C.
- l nombre d'atome(s) D.

Dans les méthodes de contribution de groupes de deuxième ordre, l'environnement complet de chaque atome central est pris en compte, contrairement aux techniques utilisant des groupes de premier ordre. [Anna SALMON, 2006].

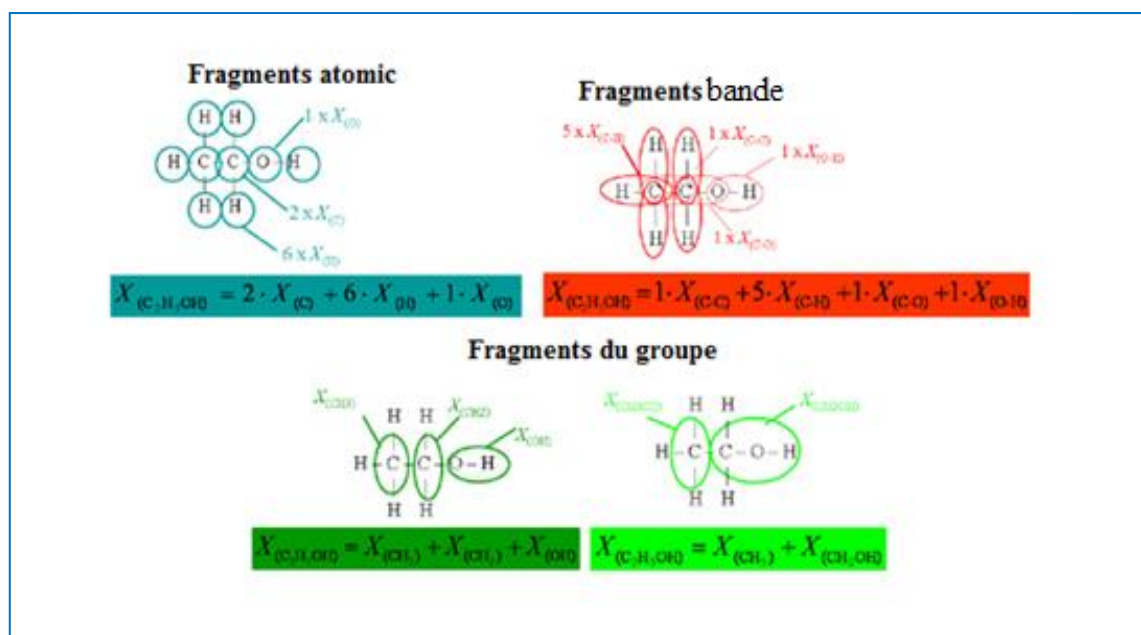


Figure- II-2- Exemple de division de molécule d'éthanol a fragments atomique et bande et groupement structurel des [Kolská et al, 2012].

II-2-2- Contribution des interactions des groupes :

Dans ce travail, les propriétés des composés sont considération pour être des modèles mathématique en fonction des paramètres dépendants de la structure moléculaire. Ces propriétés peuvent être calculées par la sommation du nombre de fois de chaque interaction de groupe présent dans la molécule.

II-2-2-1-Principe de la méthode :

Le principe de base utilisé pour fragmenter la structure moléculaire des [LIs], prend en considération les interactions entre deux groupes simples et voisins de la structure moléculaire, c'est-à-dire toutes les interactions binaires possibles entre les groupes simples constituant la molécule. La méthode est proposée par Marrero et Pardillo. Les différents groupes utilisés sont listées aux tableaux (1) et (2) respectivement dans l'annexe (A). [Marrero et Pardillo, 1999].

II-2-2-2-Exemple de la fragmentation :

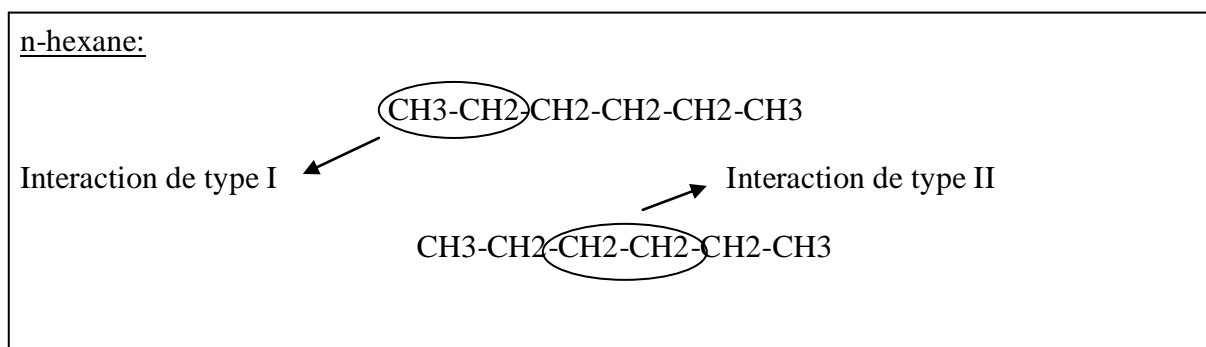


Figure- II-3- Principe de fragmentations d'interaction de deux groupes.

Donc le « n hexane » contient deux interactions de type I et trois interactions de type II.

L'idée globale utilisée pour choisir cette technique est la même que celle utilisée pour développer la méthode proposée par Marrero et Pardillo. [Marrero et Pardillo,1999], mais l'inconvénient de cette méthode est qu'elle n'est pas valable pour les isomères de quelque liquides ioniques. On ajoute quelque groupes comme $(\text{CH}_3\text{-N}^+)$ qui simplifié l'application de contribution des interactions des groupes types liquides ioniques, les groupes utilisés ont été donnés dans l'annexe (B).

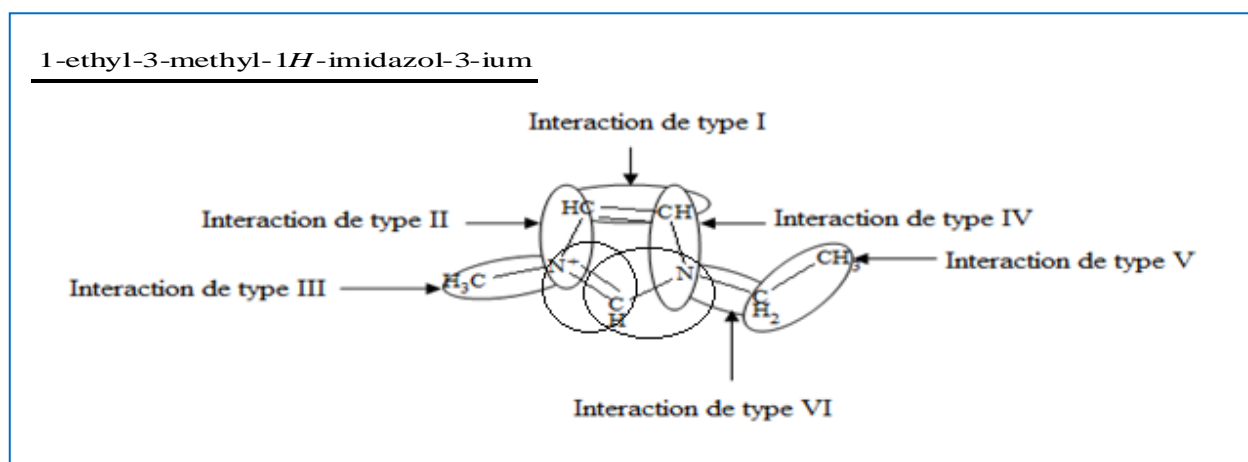


Figure- II-4- Exemple de fragmentations d'interaction type [LI].

II-3- Base des données:

II-3-1-Base des données des liquides ioniques :

Une base de données complète des propriétés physico-chimiques des liquides ioniques, qui ont été collectées à partir de plus sources documentaires fiables pour la période de 1982 à Juin 2012, est disponible. Il ya plus de 1774 points de données sur les 28 propriétés

physico-chimiques. Presque tous les types de propriétés physico-chimiques importantes sont recueillis dans cette base de données. Les propriétés particulières ainsi que les points de données corrélatives sont répertoriés dans tableau II-1. [Zhang Suojiang et tous, 2009].

Entrée	propriétés physico-chimiques	Points de données
01	Point de fusion	1103
02	Température de transition vitreuse	591
03	Température de cristallisation	6
04	Température de décomposition	795
05	Température de transition solide-solide	69
06	Point de congélation	74
07	Densité	1475
08	Viscosité dynamique	593
09	Viscosité cinématique	11
10	Tension de surface	139
11	Conductivité	462
12	Conductivité molaire	28
13	Fenêtre électrochimique	64
14	Capacité calorifique isobare	345
15	Compressibilité isentropique	513
16	Expansibilité isobarique	542
17	Log P	32
18	Pression de vapeur	18
19	Indice de réfraction	52
20	Vitesse du son dans un liquide ionique	505
21	Activity optique	47
22	Coefficient de frottement	3
23	Enthalpie de cristallisation	6
24	Enthalpie de fusion	9
25	Entropie de cristallisation	2
26	Fusion Entropie	4
27	Toxicité (concentration minimale inhibitrice)	13
28	Toxicité (minimum bactéricide)	13

Tableau II-1- Les propriétés et les points de données de liquides ioniques. [Zhang Suojiang et tous, 2009].

Les propriétés traitées pour développer ce travail sont présentés dans le tableau ci-dessous :

propriétés traitées	Définitions	Nombres des composés	Méthodes appliqués
• Température de fusion (T_m)	Le point de fusion d'un corps représente la température à une pression donnée, à laquelle un élément pur ou un composé chimique passe de l'état solide à l'état liquide.	200 LI [191,150 à 429,150 K]	MCIG
• Densité(ρ)	La densité d'un corps est le rapport de sa masse volumique à la masse volumique d'un corps pris comme référence.	200 LI [0,870 à 1.800 g/cm ³ à 298 K]	MCIG
• Température de transition vitreuse (T_g)	la température de transition vitreuse (T _v , anglais : T _g) d'une matière est souvent décrite comme représentant l'intervalle de température à travers lequel la matière passe d'un état caoutchouteux à un état vitreux, solide.	100 LI [159,150 à 250,390 K]	MCIG
• Coefficient de partage (Log P)	coefficient de partage est le rapport des activités d'un soluté entre deux phases. Il est une constante d'équilibre.	30 LIS [-2,900 à -0,299]	MCG MCIG
• Température de décomposition (T_d)	La température de décomposition d'une substance est la température à laquelle la substance décomposition chimique.	150 LI [392,150 à 735,150K]	MCIG
• Température de congélation (T_f)	On appelle congélation toute technique visant à faire passer un produit à l'état solide par des techniques de refroidissement forcé, Cette technique consiste à abaisser la température du produit et à la maintenir en dessous de la température de fusion de la glace (0 °C).	45 LI [185,150 à 433,000K]	MCIG

Tableau II-2- Les propriétés traitées et Nombres des composés et méthodes appliqués.

Pour estimer les propriétés traitées de [LI] les méthodes appliquées de ce travail fonctionnel ont été calculés en utilisant des données expérimentales. tels que imidazolium, pyridinium, pyrrolidinium, triazolium, pyrrolidinonium, pipéridinium, de phosphonium, d'ammonium, sulfonium, morpholinium, thiazolium et pyrazolium, La valeur associée à la famille structurale a été défini comme suit: 0, lorsque le groupe n'est pas apparaît dans la substance, et n lorsque le groupe apparaît n fois dans la substance .

II-4- La régression :

II-4-1- Logiciel XLSTAT :

XLSTAT est un outil d'analyse de données et de statistiques pour Microsoft Excel. Il offre de très nombreuses fonctionnalités qui font d'Excel un outil performant et facile d'accès pour répondre à la majorité des besoins en analyse de données modélisation.

Toutes les fonctions XLSTAT sont accessibles à partir d'une icône qui est ajoutée à la barre de menus de l'Excel. L'utilisation d'Excel comme interface rend ce logiciel simple à utiliser et efficace. La qualité des calculs est quant à elle identique à celle des logiciels scientifiques les plus renommés, et XLSTAT couvre l'essentiel des besoins du statisticien qu'il soit expert ou débutant.

Des modules optionnels répondent à des besoins plus spécifiques (contrôle statistique des procédés, analyse des effets de doses en chimie et pharmacologie). Il fonctionne avec toutes les versions d'Excel, depuis la version 97 jusqu'à la version 2007 sous les environnements Windows et Mac.

XLSTAT est l'outil d'analyse des données et de statistiques pour Microsoft Excel le plus utilisé parce que c'est un logiciel sûr, rapide, facile à installer et à utiliser et disponible à un prix défiant toute concurrence, plus de 20000 ingénieurs, professeurs, étudiants, chercheurs ou consultants utilisent XLSTAT dans plus de 90 pays [www.answers.com].

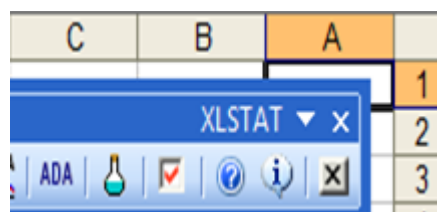


Figure- II-5-figure représente logiciel XLSTAT.

II-6-Conclusion :

Dans ce chapitre, on va expliquer le principe des méthodes utilisés, réaliser les calculs à l'aide des logiciels de modélisation moléculaires XLSTAT, rapporter les résultats obtenus pour ces descripteurs en nous référant à la prévision de la propriété physico-chimique. À savoir régression linéaire ou non linéaire.

III-1-introduction :

Le but de ce travail, est le développement d'un modèle mathématique basé sur les données expérimentales disponibles en fonction de la structure moléculaire, permettant ainsi d'estimer, d'étudier et d'identifier les propriétés physico-chimiques des liquides ioniques.

Dans ce chapitre on va présenter quelques résultats de régression des données expérimentales aux modèles proposés, obtenus par le logiciel XLSTAT, ainsi que la comparaison entre les qualités de prédiction des modèles des propriétés entre eux , et la qualité de prédiction entre les modèles des propriétés de la récente méthode et les modèles des autres méthodes pour cela, on a utilisé deux formes de présentation des résultats , sont des résultats formé des tableaux et des figures.

III-2-Résultats de régression :

Les résultats de travail qu'on fait, sont des collections des modèles mathématiques représentant les six propriétés physico-chimiques étudiées. Ces modèles mathématiques sont basés sur les valeurs d'une collection, des interactions constituées de 51 contributions pour chaque propriété.

D'après le tableau précédent, les constantes de corrélation sont utilisées dans les équations de propriétés étudiées qui présenté dans le tableau ci-dessous :

Propriétés	Equations	
Tm	$Tm (K) = c / (1 + \text{Exp} (+a - b * (\sum Ni Tmi)))$	
ρ	$\rho (g/cm^3) = a * (\sum Ni pi) / (b + (\sum Ni pi))$	
Tg	$Tg(K) = a * \text{Ln}((\sum Ni Tgi)) + b$	
LogP	MCG	$\text{Log P} = c / (1 + \text{Exp} (a + b * (\sum Ni \text{LogPi})))$
	MCIG	$\text{Log P} = a + b * \text{Cos} (2 * c * (\sum Ni \text{LogPi})) + d * \text{Sin} (2 * c * (\sum Ni \text{LogPi}))$
Td	$Td (K) = a + b * (\sum Ni Tgi) - c * (\sum Ni Tgi) ^2$	
Tf	$Tf (K) = a + b * (\sum Ni Tfi) - c * (\sum Ni Tfi) ^2$	

Tableau III-1- les équations corrélation des propriétés étudiées par la nouvelle méthode.

III-3- Sommaire statistique et teste de modélisation :

Dans cette partie, et afin d'illustrer la méthode développée, nous allons représenter quelques sommaires statistiques des résultats obtenues à partir de la régression pour les propriétés étudiées, ainsi que des comparaisons entre la récente méthode et quelques méthode

de contributions ou interactions des groupes, et on termine par des exemples d'application pour toutes les propriétés.

III-3-1-Coefficients d'ajustement :

Le tableau ci-dessous présente les statistiques relatives à l'ajustement du modèle de régression propriétés traitées des LIS.

Coefficients d'ajustement	Tm	ρ	Tg	LogP		Td	Tf
				MCG	MCIG		
R ²	0,843	0,874	0,889	0,872	0,887	0,828	0,815

Tableau III-2-Coefficients d'ajustement (corrélation) pour régression non linéaire du groupe fonctionnel chiffres des propriétés étudiées.

III-3-2-Erreurs de modélisation :

Propriétés		Nombres des composés	AAE	AAPE	SD
Tm		200	8,70100559	2,77435612	11,2278568
ρ		200	0,02868274	2,24881563	0,04132503
Tg		100	1,9950486	1,01879152	2,61889414
LogP	MCG	30	0,09265318	8,14766573	1,033478646
	MCIG	30	0,1763299	12,3464305	0,23731462
Td		150	19,8701407	19,8701407	25,259845
Tf		45	14,6887507	5,48584483	126,41818

Tableau III-3- Erreurs de modélisation.

L'analyse des tableaux des constantes de corrélation et des erreurs de modélisation, sont tiré dans les points suivants:

- les coefficients de corrélation des propriétés, sont en globale convergent de 1 par des pourcentages s'étendues de 91% (Tf) jusqu'à 98% (Tg) ; la chose qui montre que les modèles de la méthode proposé présente une précision élevée.
- Le modèle de la température de transition vitreuse est le plus précis, alors que le modèle de la température de congélation est le moins précis.

D'autre côté, et d'après les valeurs du pourcentage de l'erreur absolu moyen(AAPE) de chaque propriétés on peut conclure que :

- La précision de modèle de température de fusion (T_m), obtenue par la régression des données des valeurs de 200 composés, a donné un pourcentage d'erreur égale à 2,77% qui sont bien.
- La précision de modèle densité (ρ), obtenu par la régression des données des valeurs de 200 composés, a donné un pourcentage d'erreur égale à 2,24% qui sont bien.
- Pour la température de transition vitreuse (T_g), la précision du modèle de prédiction est la meilleure par rapport aux autres propriétés, sa valeur qui est égale à 1% est obtenue de la régression des valeurs de 100 composés.
- La précision de modèle du coefficient de partage (Log P), obtenue par la régression des valeurs de 30 composés est égale à 8,14% pour MCG et 12,34% pour MCIG, Ces valeurs sont généralement assez bien.
- Pour la température de décomposition (T_d), la précision du modèle de prédiction est moins précise que les autres propriétés, sa valeur qui est égale à 19,87% est obtenue de la régression des valeurs de 150 composés.
- Enfin, la précision du modèle de température de congélation (T_f), est atteinte 5,48%, obtenue par la régression des valeurs de 45 composés. Cette valeur est moyennement acceptable.

III-3-3- Comparaisons avec autres méthodes :

III-3-3-1-Température de fusion (T_m) :

Tableau III-4- contenant une comparaison entre (les valeurs prédites de (T_m) proposé dans ce travail) et les valeurs d'article : [Juan A. Lazzús, 2011] ; ont été utilisé les points de fusion de plusieurs familles des liquides ioniques avec une contribution de groupe simple, Un ensemble de 200 liquides ioniques.

	mon travail	Juan A. Lazzús
LI s	200	200
AAPE (%)	2,77435612	6,16
ΔT_m min(%)	0,08773939	0,00
ΔT_m max(%)	10,292	19,47
ΔT_m (%) < 10	199	162
ΔT_m (%) [10-20]	01	38

Tableau III-4- Comparaison des (T_m) proposé dans ce travail avec les(T_m) prévues par la méthode de Juan A. Lazzús.

D'après le tableau (III-4) on constate que :

- L'AAPE de (T_m) de méthode proposé est plus précis par rapport à la méthode de Juan A. Lazzús.
- dans la méthode de Juan A. Lazzús l'intervalle de ΔT_m est [0,00%, 19,47%] qui est supérieur à résultat de mon travail, ΔT_m est [0,08%, 10,29%].

III-3-3-2-- Densité (ρ) :

Tableau III-5- contenant une comparaison entre les valeurs des densités (ρ) proposé dans ce travail et les valeurs d'article : [Chong Shen, Chun-xiLi, 2011] ; ont été utilisé les densités de plusieurs familles de liquides ioniques, avec une contribution de groupe simple. Un ensemble de 200 liquides ioniques a été utilisé deux méthodes :

- **Méthode I**: le modèle basé sur l'équation de Shah-pian. (Valderrama et al. 2008).
- **Méthode II**: le modèle présenté dans ce travail de Chong Shen et Chun-xiLi.

	mon travail	Chong Shen ,Chun-xiLi	
		Méthode I	Méthode II
LI s	200	200	200
AAPE (%)	2.35575886	5.2	3.3
$\Delta \rho$ min(%)	-9.05596288	-0.4	-20.0
$\Delta \rho$ max(%)	13.7357139	20.6	15.5
$\Delta \rho\% \leq 5.0$	176	109	133
$\Delta \rho\% [5.0 - 10.0]$	22	55	53
$\Delta \rho\% > 10.0$	2	36	14

Tableau III-5- Comparaison des (ρ) proposé dans ce travail avec les(ρ) prévues par la méthode de Chong Shen et Chun-xiLi.

D'après le tableau (III-5) on constate que :

- L'AAPE de (ρ) de méthode proposé est plus précis par rapport à les méthodes de Chong Shen, Chun-xiLi.
- Dans la méthode I de Chong Shen, Chun-xiLi. $\Delta \rho$ est [-0,4%, 20,6%] qui est inférieur à résultat de mon travail ; $\Delta \rho$ est [-9,05%, 13,73%], d'autre coté la méthode II de Chong Shen, Chun-xiLi $\Delta \rho$ est [-20,0%, 15,5%].

III-3-3-3- la température de transition vitreuse (Tg) :

Tableau III-6- contenant une comparaison entre les valeurs de (Tg) proposé dans ce travail et les valeurs d'article : [Juan A. Lazzús, 2011] ; ont utilisé la température de transition vitreuse de plusieurs familles de liquides ioniques avec une contribution de groupe simple. On utilise 100 liquides ioniques.

	mon travail	Juan A. Lazzús
LIs	100	100
AAPE (%)	1.01879152	4.94
$\Delta Tg \text{ min} (\%)$	0.03072376	0,00
$\Delta Tg \text{ max} (\%)$	4.13487822	18,78
$\Delta Tg (\%) < 10$	100	87
$\Delta Tg (\%) [10-20]$	0	13

Tableau III-6- Comparaison des (Tg) proposé dans ce travail avec les(Tg) prévues par la méthode de Juan A. Lazzús.

D'après le tableau (III-6) on constate que :

- L'AAPE de (Tg) de méthode proposé est plus précis par rapport à la méthode de Juan A. Lazzús.
- Dans la méthode de Juan A. Lazzús l'intervalle de ΔTg est [0,00%, 18,78%] qui est supérieur à résultat de mon travail, ΔTg est [0,03%, 4,13%].

III-3-3-4- Coefficient de partage (Log P) :

Tableau III-7- contenant une comparaison entre les valeurs de LogP proposé dans ce travail ; on applique la méthode de contribution de groupe et la méthode de contribution des interactions des groupes sur l'ensemble de 30 liquides ioniques

	Log P_{MCG}	Log P_{MCIG}
LIs	30	30
AAPE (%)	12,3464305	8,14766573
$\Delta \text{Log P min} (\%)$	0,14548811	0,11104665
$\Delta \text{Log P max} (\%)$	126,108983	73,9141613
$\Delta \text{Log P} (\%) < 10$	17	22
$\Delta \text{Log P} (\%) > 20$	13	8

Tableau III-7- Comparaison des (Log P) proposé dans ce travail avec deux méthodes.

- L'AAPE de (Log P) de méthode MCIG est précis par rapport à la méthode MCG.
- Dans la méthode de MCIG l'intervalle de (Δ Log P) est [0,11%, 73,91%] qui est inférieure à la méthode de MCG, (Δ Log P) est [0,14%, 126,10%].

III-3-4- Exemples d'application :

Voici des exemples d'application de calcul pour la méthode proposée, concernant deux composés de liquides ioniques :

On prendre comme propriétés :

- Température de fusion (régression linéaire).
- Densité (régression non linéaire).

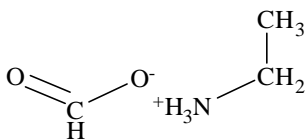
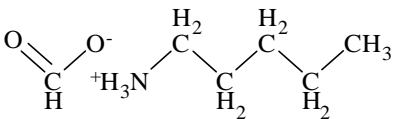
composé	Valeur Exp	Interactions	Fréquence	Contribution
 Ethylammonium formate	258,15	CH ₃ -et-CH ₂ - =CH- et -O- =CH- et =O -CH ₂ -et-NH ₃ ⁺	1 1 1 1	-15.461 -4.231 0.012 -84.573 ΣNiTmi = -104.253
 Pentylammonium formate	260,15	CH ₃ -et-CH ₂ - -CH ₂ -et-CH ₂ - =CH- et -O- =CH- et =O -CH ₂ .et -NH ₃ ⁺	1 3 1 1 1	-15.451 2.062 -4.231 0.012 -84.573 ΣNiTmi = -102.181

Tableau III-8- Exemples d'application de température de fusion (régression linéaire).

$$T_m = a + \Sigma NiT_{mi} \quad (a = 362.415)$$

- $T_{m1} = 362.415 + (-104.253) = 258.152$ K.
- $T_{m2} = 362.415 + (-102.181) = 260.234$ K.

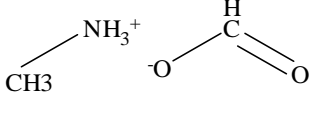
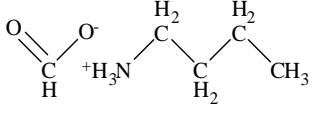
composé	Valeur Exp	Interactions	Fréquence	Contribution
 <p>Methylammonium formate</p>	1,087	1 1 1	CH ₃ -et-NH ₃ ⁺ =CH- et -O ⁻ =CH- et =O	-0.040 -0.162 -0.186 ΣNipi= - 0.388
 <p>Butylammonium formate</p>	1,10	CH ₃ -et-CH ₂ - -CH ₂ -et-CH ₂ - =CH- et -O ⁻ =CH- et =O -CH ₂ .et -NH ₃ ⁺	1 2 1 1 1	-0.046 -0.016 -0.162 -0.186 0.125 ΣNipi = -0.301

Tableau III-9- Exemples d'application pour la densité (régression non linéaire).

Préd (ρ) = a + ΣNipi ; (a = 1.460)

- Préd ρ 1=1.460+ (- 0.388) = 1.072 g/cm³.
- Préd ρ 2=1.460+ (-0.301) = 1.159 g/cm³.

ρ (g/cm³) = a*Préd(ρ)/ (b+Préd(ρ)) ; (a = 131.231, b= 130.058).

- ρ 1 = (131.231*1.072)/ (130.058+1.072) = 1.072 g/cm³.
- ρ 2 = 131.231*1.159 / (130.058+1.159) = 1.159 g/cm³.

III-3-5-La représentation graphique :

La représentation graphique est une autre manière de représentation des données, dans cette partie nous avons basés sur trois types des graphes. Ces trois graphes permettent de visualiser respectivement la distance entre les prédictions et les observations (Valeur expérimentales ; pour un modèle idéal, les point seraient tous sur la bissectrice), les résiduel normalisés sous la forme d'un diagramme en bâtons de la collection active, et les résidus normalisés sous la forme d'un diagramme en bâtons de la collection de validation (Une partie des données sélectionnées aléatoirement ou non pour valider le modèle).

Ces deux derniers graphiques permet de voir rapidement si un nombre anormal de données sort de l'intervalle]-2, 2[sachant que ce dernier, sous hypothèse de normalité, doit

contenir environ 95% des données .Il est à noter que la collection des données de validation est choisie aléatoirement.

- graphes du (Tm) :

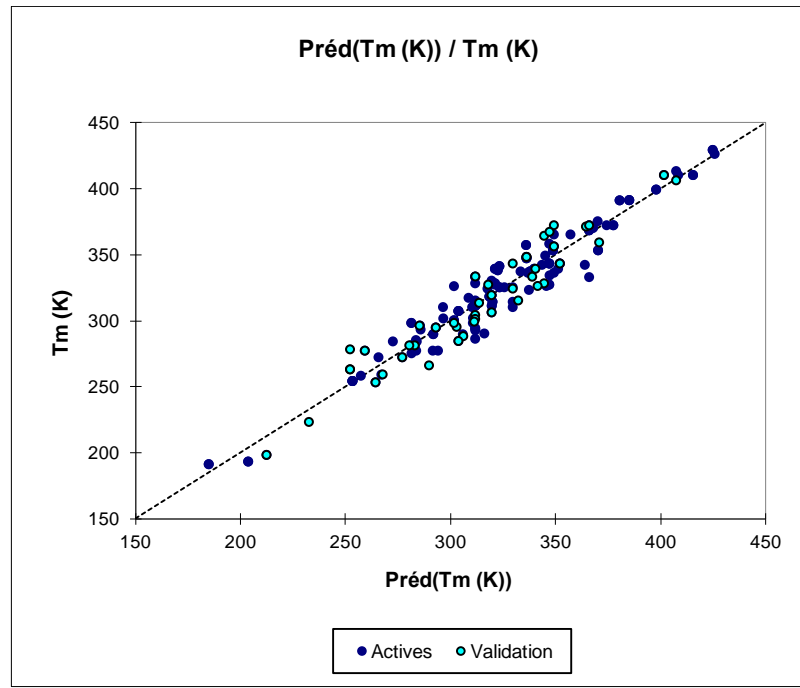


Figure-III-1-Distance entre les prédictions et les observations de la température de fusion.

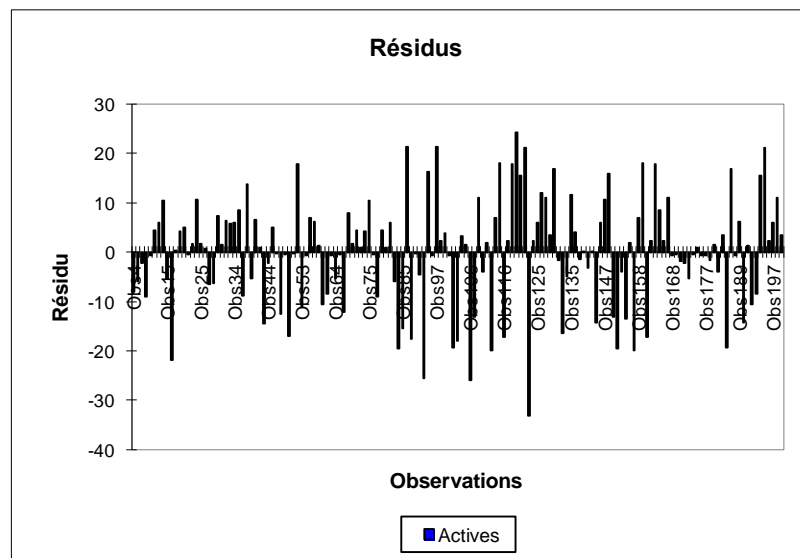


Figure-III-2-Résidus normalisés sous la forme d'un diagramme en bâtons de collection active de la température de fusion.

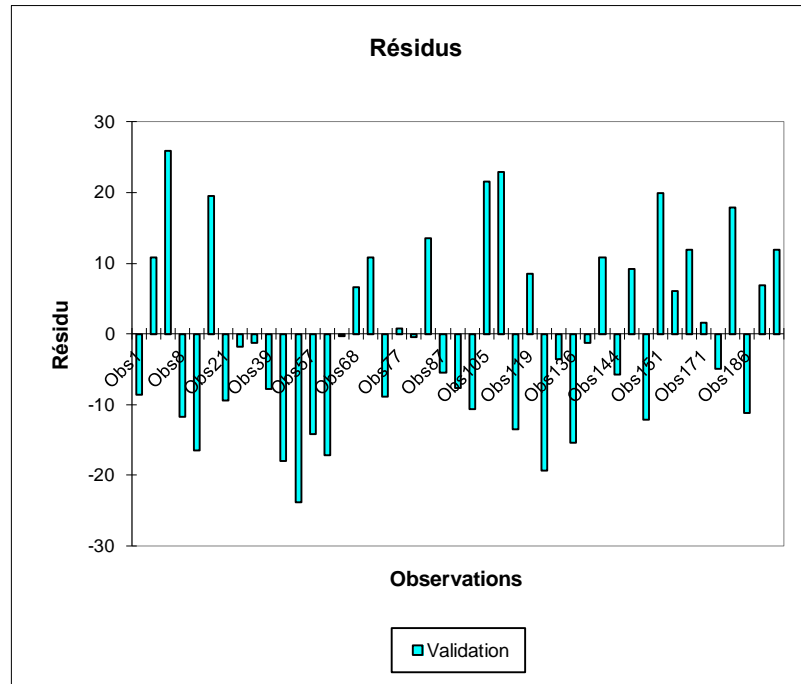


Figure-III-3-Résidus normalisés sous la forme d'un diagramme en bâtons de collection de validation de la température de fusion.

▪ graphes du (ρ) :

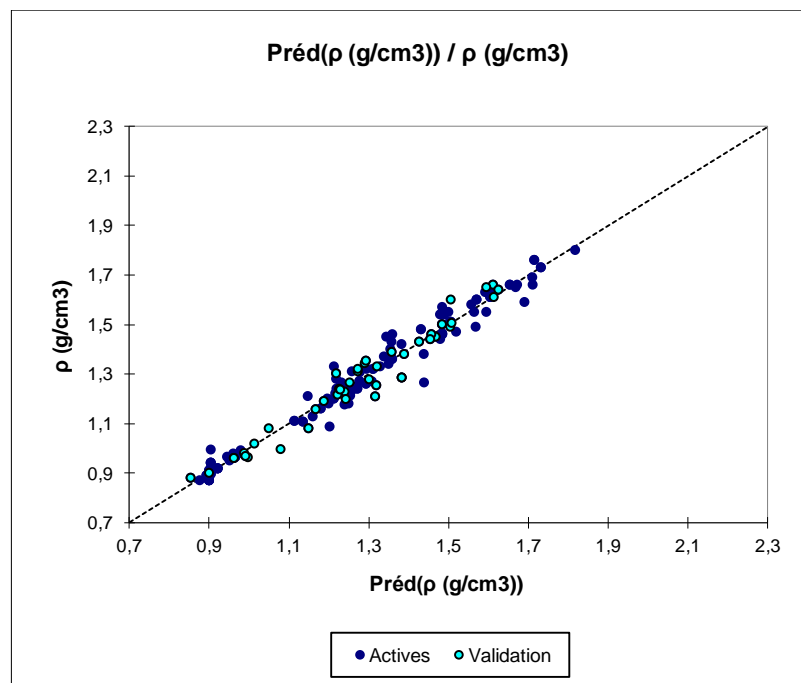


Figure-III-4-Distance entre les prédictions et les observations de la densité.

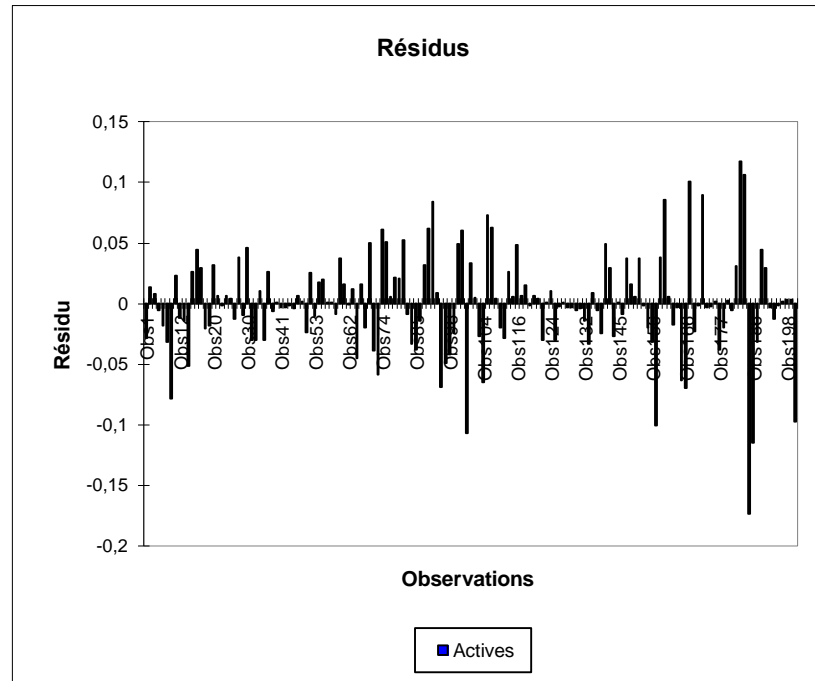


Figure-III-5- Résidus normalisés sous la forme d'un diagramme en en bâtons de collection active de la densité.

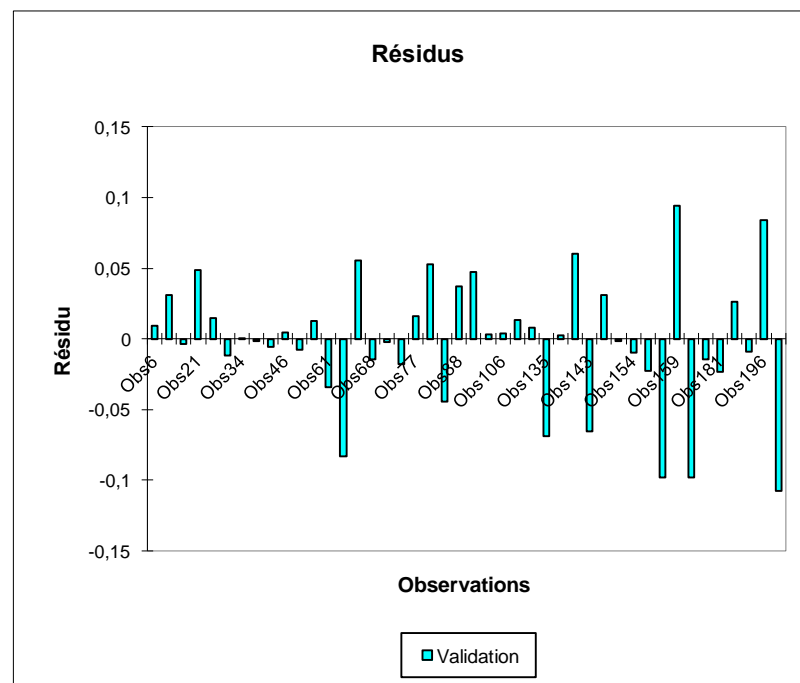


Figure-III-6- Résidus normalisés sous la forme d'un diagramme en en bâtons de collection de validation de la densité.

- graphes du (Tg) :

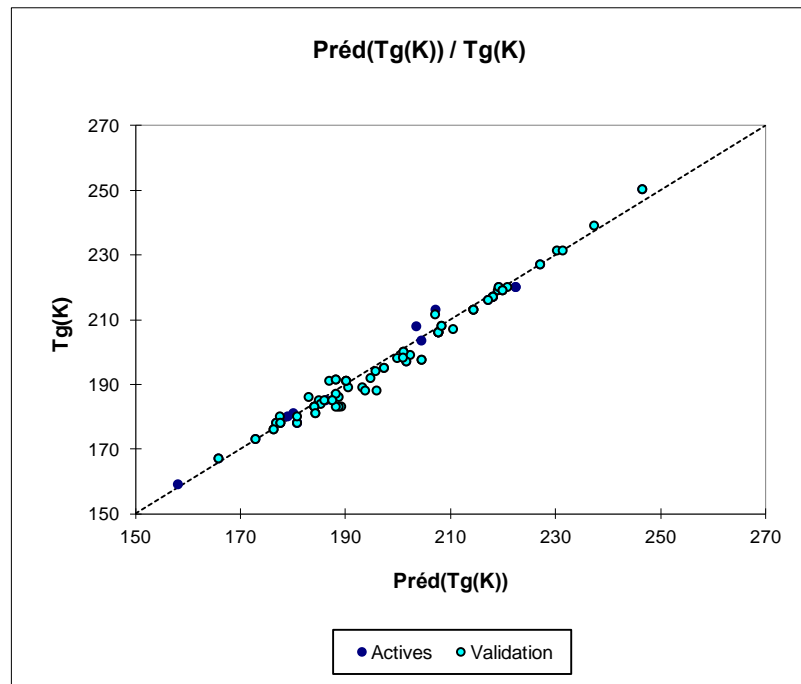


Figure-III-7-Distance entre les prédictions et les observations de température de transition vitreuse.

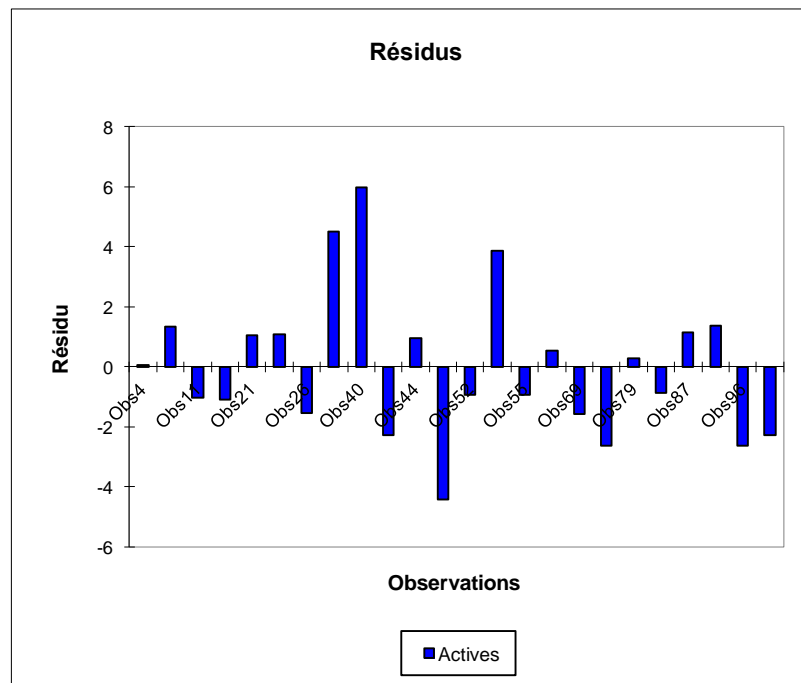


Figure-III-8-Résidus normalisés sous la forme d'un diagramme en bâtons de collection active de température de transition vitreuse.

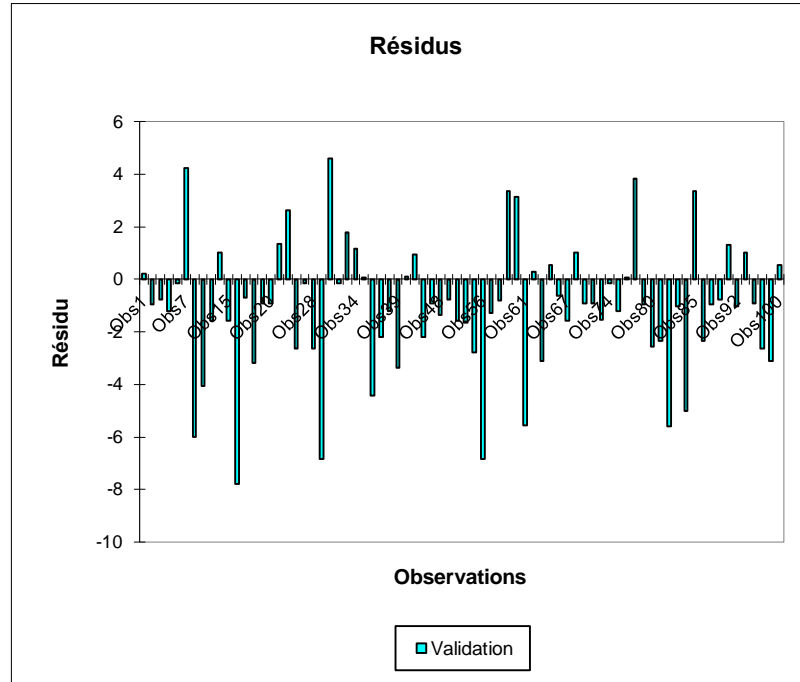


Figure-III-9-Résidus normalisés sous la forme d'un diagramme en en bâtons de collection de validation de température de transition vitreuse.

- graphes du (log P) :

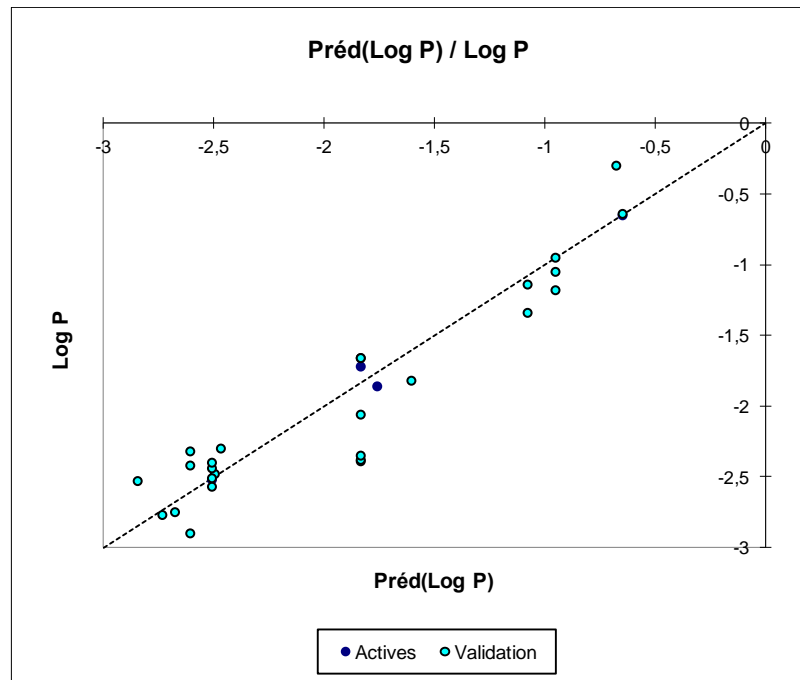


Figure-III-10-Distance entre les prédictions et les observations du coefficient de partage.

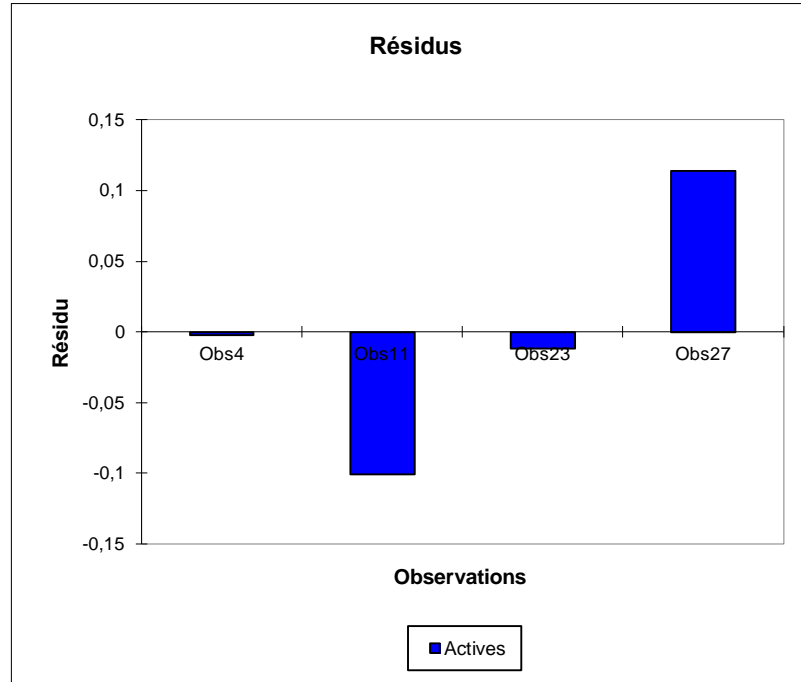


Figure-III-11-Résidus normalisés sous la forme d'un diagramme en en bâtons de collection active du coefficient de partage.

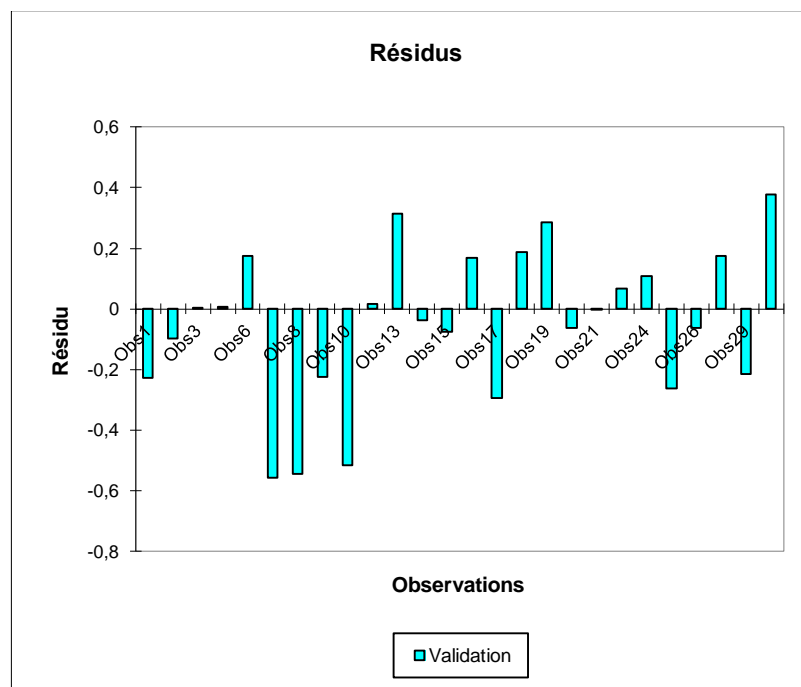


Figure-III-12-Résidus normalisés sous la forme d'un diagramme en en bâtons de collection de validation du coefficient de partage.

- graphes du (Tg) :

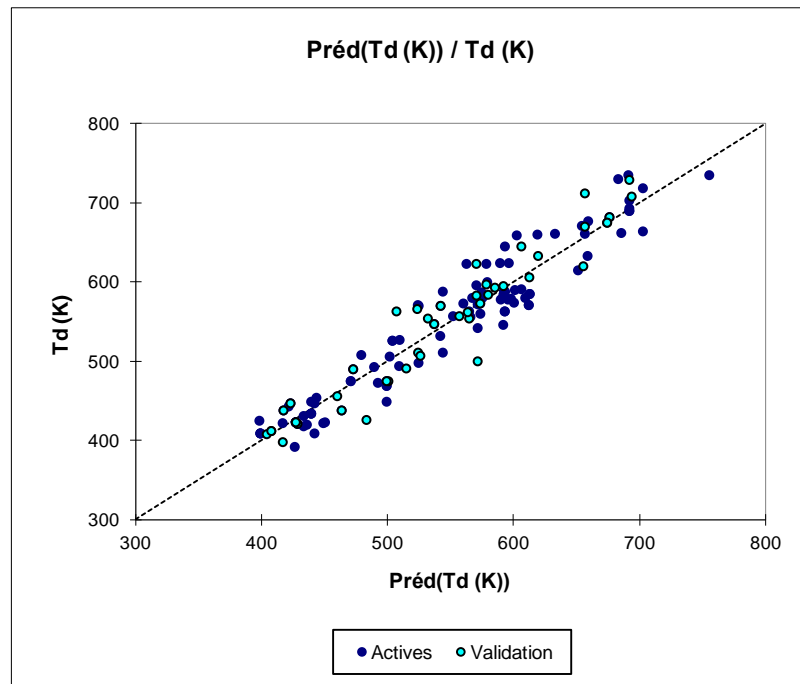


Figure-III-13-Distance entre les prédictions et les observations de la température de décomposition.

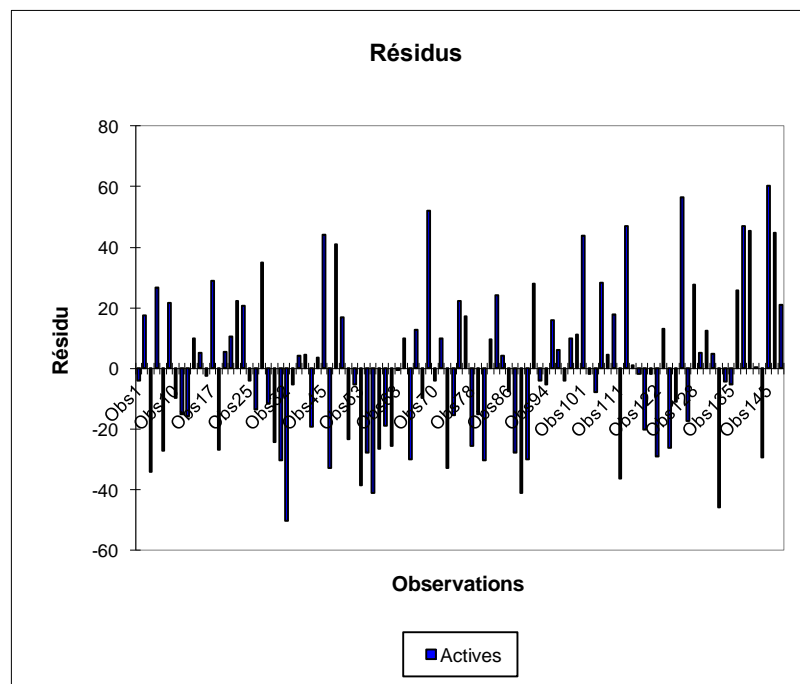


Figure-III-14-Résidus normalisés sous la forme d'un diagramme en bâtons de collection active de la température de décomposition.

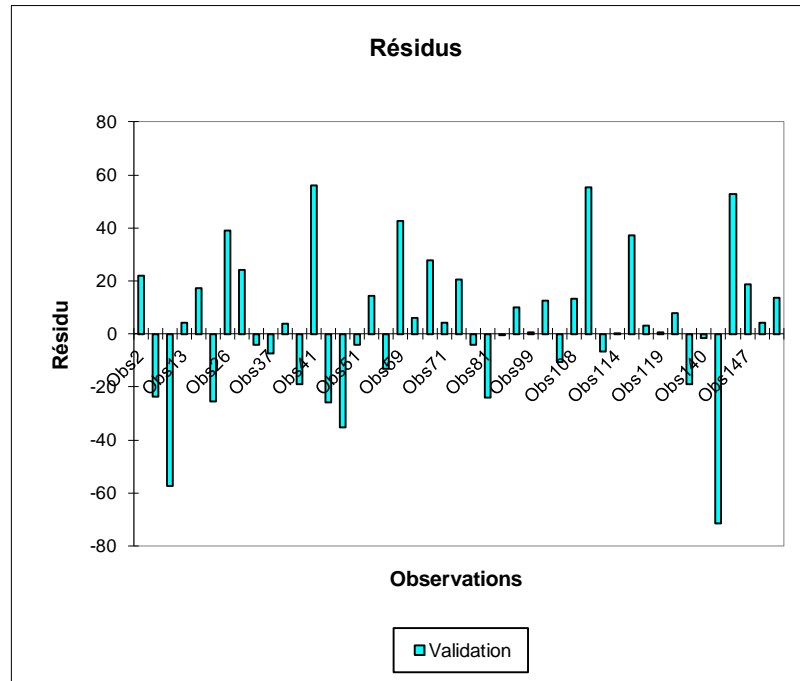


Figure-III-15-Résidus normalisés sous la forme d'un diagramme en bâtons de collection validation de la température de décomposition.

▪ graphes du (Tf) :

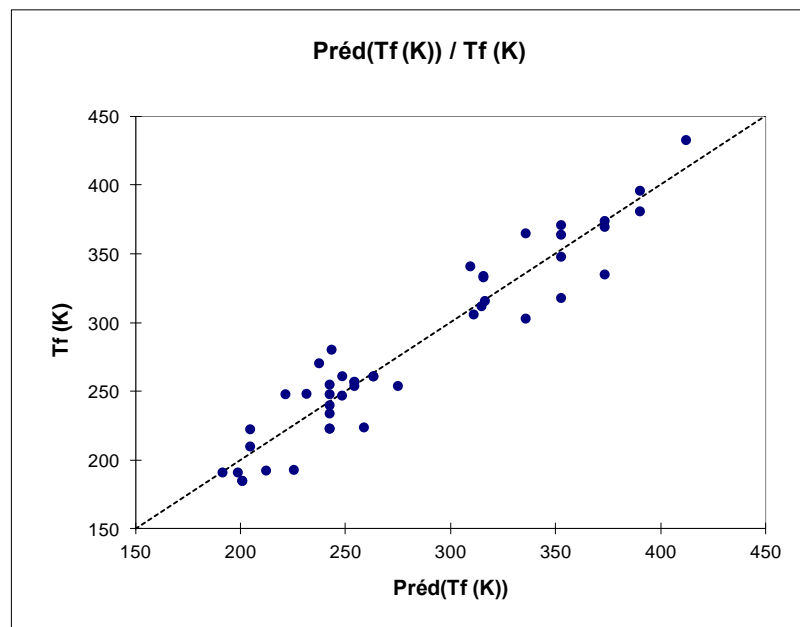


Figure-III-16-Distance entre les prédictions et les observations de la température de congélation.

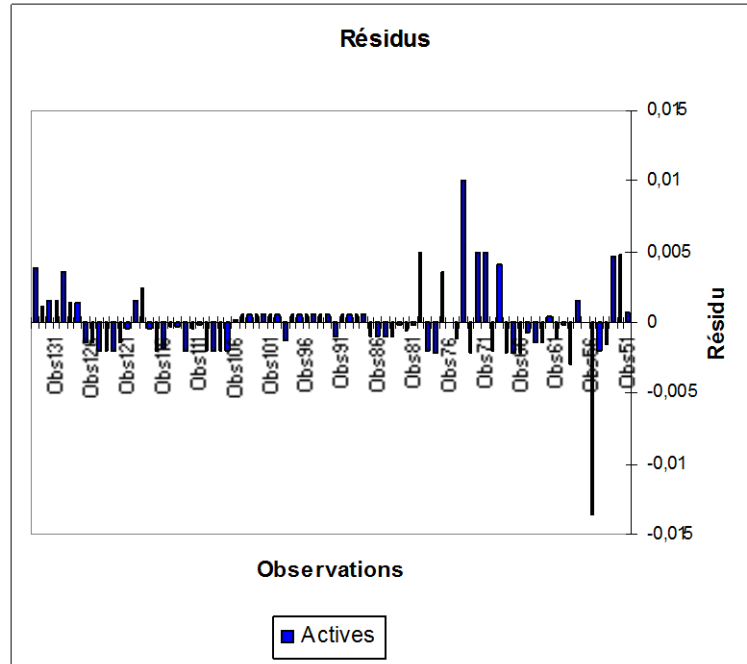


Figure-III-17- Résidus normalisés sous la forme d'un diagramme en en bâtons de collection active de la température de congélation.

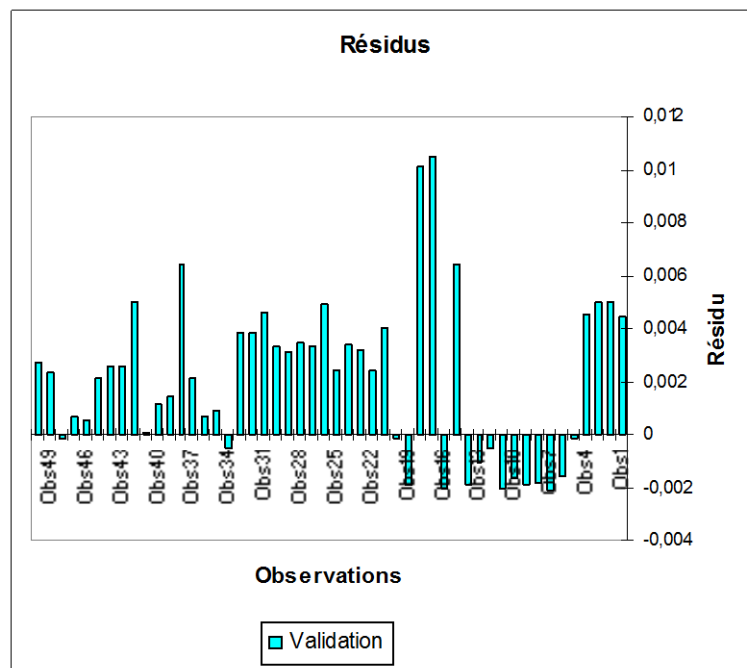


Figure-III-18- Résidus normalisés sous la forme d'un diagramme en en bâtons de collection validation de la température de congélation.

L'analyse des résultats graphiques montre que :

- La différence entre les prédictions et les valeurs expérimentales comme le représentent les graphes de distance et les graphes des diagrammes en bâtons (soit pour les points actifs ou pour les points de validation), n'est pas grande pour toutes les propriétés, à l'exception de quelques points qui représentent une divergence de la bissectrice. On peut dire en générale, que la plupart des points prédites s'approchent de l'idéalité, c'est-à-dire s'approchent de confondre avec les valeurs expérimentales sur la bissectrice.
- D'autre coté, la comparaison entre les graphes de distance (de point de vue bande qui comprise les points d'intersection et de point vue nombre des valeurs divergent) des propriétés elles mêmes, montre que le graphe du (Tg) devient en première place, alors que le graphe la (Tf) en dernière place.

III-4- Conclusions :

Dans ce chapitre on a essayé de présenter les résultats des régressions des valeurs expérimentales des propriétés étudiés aux modèles proposés ; obtenus par la méthode de contribution de groupe et la méthode d'interaction de groupe sous deux formes, sont les sommaires statistiques et les graphiques, et de comparer ces résultats avec d'autre méthodes. Après l'analyse de ces résultats on peut conclure que :

- les résultats montrent que la méthode de contribution de groupe et la méthode d'interaction de groupe peut estimer les propriétés étudiés de plusieurs liquides ioniques qui donné des résultats généralement bien.
- les faibles erreurs trouvées avec les deux méthodes proposé peuvent estimer les propriétés étudiées avec une meilleure précision que les autres modèles disponibles dans la littérature.

Conclusion générale

Dans ce travail d'étude on propose une nouvelle technique d'estimation propriétés physico-chimiques basée sur les interactions binaires (interactions entre deux groupes simples et voisins) avec l'ajoute des quelques groupes qui simplifié l'application, Ce principe d'estimation est similaire à celui de Marerro et Pardillo, à l'exception que ce dernier basé sur des interactions binaires seulement. Le nombre d interactions binaires utilise est égal a 51.

Pour avoir les résultats de cette estimation on a utilisé le logiciel XLSTAT, l'utilisation de ce logiciel est simple, facile ainsi que les étapes de régression ne prend pas beaucoup de temps.

D'autre côté et afin d'illustrer la fiabilité des modèles utilisés, en comparaison avec les autres méthodes de prédiction, on a utilisé deux types des résultats, sont les sommaires statistiques et graphiques. Donc d'après ce travail, on peut tire les conclusions suivantes :

- ❖ La technique utilisée pour développer cette méthode a l'avantage de distinguer entre quelques différents isomères des liquides ioniques, au contraire des autres méthodes basée sur des groupes simples et les méthodes de Marerro et Pardillo.
- ❖ La régression a donnée des valeurs des erreurs généralement bien, avec un pourcentage de déviation moyennement acceptable.
- ❖ Quand le nombre de composés qui constitue la base des donnés est grand par apport au nombre des interactions, la régression sera plus précise.

Références bibliographiques

- Anna SALMON (2006) : Thèse doctorat université Mines de Paris. Développement d'une méthode prédictive de calcul des enthalpies de formation en phase solide de molécules organiques . Application aux matériaux énergétiques .P-23-24.
- Anne-Laure REVELLI (2010) : Thèse de doctorale Nancy Université Etude thermodynamique des Liquides . applications à la protection de l'environnement. P-13-17- 18- 19- 21.
- Bachir AOUN (2010) : Thèse de doctorale Université d'Orléans. Liquides ioniques structure et dynamique. P- 24- 25- 26.
- Copyright © 2007, Addinsoft, <http://WWW.addinsoft.com> .
- DENG Yun (2011) : Thèse doctorat université blaise pascalU. F. R. Sciences.Propriétés physico-chimiques et impact Environnemental de liquides ioniques Physico chemical properties and environmentalImpact of ionic liquids. P-19.
- Florence GAYET (2008) : Thèse doctorat de l'université de Toulouse. agrégats moléculaires en liquides ioniques et réactivité dans ces milieux. P -10.
- Grégory CHATEL (2006) : Thèse doctorat université grenoble . Liquides ioniques et ultrasonspour l'époxydation d'oléfines combinaison synergique plus éco-compatible. P-71.
- Kolská et al (2012): licensee InTech. This is an open access chapter distributed under the terms of the .P- 137.
- Marrero, M.J .and Pardillo (1999): estimation of pure compounds properties using group-interaction contribution .P - 45-615-621.
- Model mathématique <http://WWW.answers.com/economic.ordre.quantity>

Références bibliographiques

- Thibaut Gutel (2007) : thèse doctorat présentée devant l'université Claude Bernard - Lyon1. Les Liquides Ioniques- Leur Utilisation Et Leur Role Comme Solvants De Reaction Catalytique. P- 24.
- Yannis FRANCOIS (2006) : Thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie (Paris VI) - Utilisation de l'électrophorèse capillaire (EC) pour la caractérisation des liquides ioniques (LI) et intérêt des LI comme nouveaux milieux de séparation en EC. P- 18- 19- 29- 37.
- Zhang Suojian et tous(2009) : The Netherlands Linacre House, Jordan Hill, Oxford OX2 8DP, UK. ionic liquids. P 3-4.

Tableau -1 : Contributions des groupes simples [Marrero et Pardillo. 1999] .

Nonring groups	Ring groups	Halogen groups	Oxygen groups	Nitrogen groups	Sulfur groups
-CH ₃	-CH ₂ -	-F	-OH	-NH ₂	-SH
-CH ₂ -	>CH-	-Cl	-OH	>NH-	-S-
>CH-	>C	-Br	-O-	>NH-	-S-
>C	=CH-	-I	-O-	>N-	
=CH ₂	=C	-P	>C=O	=N-	
=CH-		-B	>C=O	-CN	
=C			-CHO	-NO ₂	
=C=			-COOH		
=CH			-COO-		
C-			-HCOO-		
			=O		

Tableau -2 : contributions des groupes interactions [Marrero et Pardillo. 1999].

Interactions with CH3 - (ia single bond)		Interactions with CH2 - (ia single bond)	
CH3-et CH3-	CH3-et -OH	-CH ₂ -et-CH ₂ -	-CH ₂ -et >CO
CH3-et-CH2-	CH3-et -O-	-CH ₂ -et >CH-	-CH ₂ -et -CHO
CH3-et >CH-	CH3-et >CO	-CH ₂ -et >C	-CH ₂ -et -COOH
CH3-et >C	CH3-et -CHO	-CH ₂ -et =CH-	-CH ₂ -et -COO-(o)
CH3-et =CH-	CH3-et -COOH	-CH ₂ -et C-	-CH ₂ -et -COO-(c)
CH3-et =C	CH3-et -COO-(o)	-CH ₂ -et >CH-(r)	-CH ₂ -et NH ₂ -
CH3-et C-	CH3-et -COO-(c)	-CH ₂ -et >C (r)	-CH ₂ -et >NH
CH3-et >CH-(r)	CH3-et NH ₂ -	-CH ₂ -et -C- (r)	-CH ₂ -et >N-
CH3-et >C (r)	CH3-et >NH	-CH ₂ -et -F	-CH ₂ -et -CN
CH3-et -C- (r)	CH3-et >N-	-CH ₂ -et -Cl	-CH ₂ -et -SH
CH3-et -F	CH3-et -CN	-CH ₂ -et -Br	-CH ₂ -et -S-
CH3-et -Cl	CH3-et -NO ₂	-CH ₂ -et -I	
CH3-et -Br	CH3-et -SH	-CH ₂ -et -OH	
CH3-et -I	CH3-et -S-	-CH ₂ -et -O-	
Interactions with nonring >CH- (ia single bond)		Interactions with nonring >C (ia single bond)	
>CH-et >CH-	>CH-et -Cl	>C et >C	>C et -Cl
>CH-et >C	>CH-et -OH	>C et =CH-	>C et -OH
>CH-et =CH-	>CH-et -O-	>C et =C	>C et -O-
>CH-et =C	>CH-et >CO	>C et >CH-	>C et >CO
>CH-et =C-(r)	>CH-et -CHO	>C et =CH-(r)	>C et -COOH
>CH-et >CH-(r)	>CH-et -COOH	>C et =C (r)	>C et =O
>CH-et >C (r)	>CH-et -COO(c)	>C et =C	>C et -O-
>CH-et -F	>CH-et NH ₂ -	>C et -F	>C et -N
	>CH-et >NH		
Interactions with =CH ₂ (ia double bond)		Interactions with =CH- (ia double bond)	
=CH ₂ et =CH ₂	=CH ₂ et =C	=CH-et =CH-	=CH-et -O-
=CH ₂ et =CH-	=CH ₂ et =C=	=CH-et =C	=CH-et -CHO
		=CH-et =C=	=CH-et -COOH
		=CH-et =C	=CH-et -COO-(o)
		=CH-et C-	=CH-et -COO-(c)
		=CH-et =C (r)	=CH-et -CN
		=CH-et -F	
		=CH-et -Cl	

Annexes A

Interactions avec nonring CH (une double liaison)		Interactions with nonring =C- (ia double bond)	Interactions with nonring =C- (ia simple bond)
=CH-et =CH- =CH-et=C =CH-et =C= =CH-et =C =CH-et C- =CH-et =C (r) =CH-et F =CH-et -Cl	=CH-et -O- =CH-et -CHO =CH-et -COOH =CH -et-COO-(o) =CH -et-COO-(c) =CH-et -CN	=C et =C =Cet =C=	=C et =C =C et - Cl =C et -F
Interactions with nonring =C= (ia triple bond)	Interactions with nonring CH (ia triple bond)	Interactions with nonring C- (ia triple bond)	Interactions with] H (forming formaldehyde, formic acid)
=C= et =O =C= et -O-	CH et CH CH et C-	C- et C-	-H et-CHO -H et -COOH -H et-COO -(c)
Interactions avec Cl (liaison simple)	Interactions avec O (liaison simple)	Interactions avec nonring CO (liaison simple)	Interactions avec NH ₂ (liaison simple)
-Cl et >CO	-O- et >CO -O- et =N- (r)	>CO et >CO	-NH ₂ et >NH

- -OH dans un composé non aromatique.
- (p) -OH dans un composé aromatique.
- (c) Interaction avec le groupe ester par l'intermédiaire d'un atome de carbone.
- (o) Interaction avec le groupe ester par un atome d'oxygène.
- (r) Groupe de sonnerie.
- (rr) Groupe d'appel d'interagir avec un groupe se produisant dans un cycle différent (Composés hétérocycliques).
- (--) Contribution qui n'a pas été calculé.

Tableau- -3- quelques fragments d'interaction de groupes des types liquides ioniques.

Interactions with $-\text{CH}_2-$ (ia single bond)	Interactions with CH_3- (ia single bond)
$-\text{CH}_2\text{-et } >\text{N}^+$ $-\text{CH}_2\text{-et } -\text{NH}^+$ $-\text{CH}_2\text{-et } -\text{NH}_3^+$	$\text{CH}_3\text{-et } >\text{N}^+$
Interactions with $=\text{CH}-$ (ia double bond)	Interactions with $=\text{C}-$ (ia simple bond)
$=\text{CH}\text{-et } -\text{NH}^+$ $=\text{CH}\text{-et } -\text{N}^+$	$=\text{C}\text{-et } -\text{NH}^+$
Interactions with $=\text{N}-$ (ia simple bond)	Interactions with $-\text{Im}$ (ia simple bond)
$=\text{N}\text{ et } -\text{NH}^+$ $=\text{N}\text{ et } -\text{NH}^+$	$\text{Br}^- \text{ et Im}$ $\text{Cl}^- \text{ et Im}$ $\text{ClO}_4^- \text{ et Im}$ $\text{NO}_3^- \text{ et Im}$ $-\text{O}^- \text{ et Im}$ $\text{BF}_4^- \text{ et Im}$ $\text{PF}_6^- \text{ et Im}$

Tableau- -3- Les statistiques relatives à l'ajustement du modèle de régression

Somme des poids	la somme des poids des observations prises en compte dans les calculs. Dans les formules présentées ci-dessous W désigne la somme des poids
DDL	le nombre de degrés de liberté pour le modèle retenu (correspondant à la partie erreurs).
R ²	le coefficient de détermination du modèle. Ce coefficient, dont la valeur est comprise entre 0 et 1, n'est affiché que si la constante du modèle n'est pas fixée par l'utilisateur. Sa valeur est définie par $R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n w_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n w_i (y_i - \bar{y})^2}, \text{ avec } \bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n w_i y_i$
R ² ajusté	le coefficient de détermination ajusté du modèle. Le R ² ajusté peut être négatif si le R ² est voisin de zéro. Ce coefficient n'est affiché que si la constante du modèle n'est pas fixée par l'utilisateur. Sa valeur est définie par $\hat{R}^2 = 1 - (1 - R^2) \frac{W - 1}{W - p - 1}$
MCE	la moyenne des carrés des erreurs (MCE) est définie par $MCE = \frac{1}{W - p} \sum_{i=1}^n w_i (y_i - \hat{y}_i)^2$
RMCE	la racine de la moyenne des carrés des erreurs (RMCE) est la racine carrée de la MCE.
MAPE	la Mean Absolute Percentage Error est calculée comme suit $MAPE = \frac{100}{W} \sum_{i=1}^n w_i \left \frac{y_i - \hat{y}_i}{y_i} \right $
DW	le coefficient de Durbin-Watson est défini par $DW = \frac{\sum_{i=2}^n [(y_i - \hat{y}_i) - (y_{i-1} - \hat{y}_{i-1})]^2}{\sum_{i=1}^n w_i (y_i - \hat{y}_i)^2}$
Cp	le coefficient Cp de Mallows est défini par $Cp = \frac{SCE}{\hat{\sigma}^2} + 2p - W$
AIC	le critère d'information d'Akaike (Akaike's Information Criterion) est défini par $AIC = W \ln \left(\frac{SCE}{W} \right) + 2p$
SBC	le critère bayésien de Schwarz (Schwarz's Bayesian Criterion) est défini par

	$SBC = W \ln\left(\frac{SCE}{W}\right) + \ln(W) p^*$
PC	<p>le critère de prédiction d'Amemiya (Amemiya's Prediction Criterion) est défini par</p> $PC = \frac{(1 - R^2)(W + p^*)}{W - p^*}$
Press RMCE	<p>la statistique de Press n'est affichée que si l'option correspondante a été activée dans la boîte de dialogue. Elle est définie par</p> $\text{Press} = \sum_{i=1}^n w_i (y_i - \hat{y}_{i(-i)})^2$ <p>où $\hat{y}_{i(-i)}$ est la prédiction pour l'observation i lorsque cette dernière n'est pas utilisée pour l'estimation des paramètres. On obtient alors</p> $\text{Press RMCE} = \sqrt{\frac{\text{Press}}{W - p^*}}$

Résumé :

Ces dernières décennies, les liquides ioniques (LIs) suscitent un intérêt de plus en plus grand des chimistes pour leurs applications comme milieux réactionnels et sont de plus en plus utilisés dans les secteurs de l'industrie. Mais, l'utilisation des liquides ioniques est limitée par manque de connaissances fondamentales et par l'absence de données fiables sur leurs propriétés ; Dans ce thème de mémoire, nous avons sélectionné des quelques propriétés (Température de fusion T_m , densité, Température de transition vitreuse (T_g)...etc.) des composés qui sont considérés des modèles mathématiques en fonction des paramètres dépendants de la structure moléculaire et pour régression.

Les résultats des calculs montrent que la méthode de contribution de groupe et la méthode d'interaction de groupe peut estimer les propriétés étudiées de plusieurs liquides ioniques qui donnent des résultats généralement bien et les faibles erreurs.

Mots clés : Liquide ionique, propriétés physico-chimiques, Contribution des groupes, Interactions, régression.

Summary:

In recent decades, ionic liquids (ILs) are generating interest of more and more chemists to their applications as reaction media and are increasingly used in industries. However, the use of ionic liquids is limited by lack of basic knowledge and the lack of reliable data on their properties in the subject of memory, we selected some properties (melting temperature T_m , density, temperature glass transition temperature (T_g) ... etc...) compounds which are considered of mathematical models based on dependent parameters of the molecular structure and regression.

The results of calculations show that the method of contribution of group and the method of interaction of group can estimate the properties studied several ionic liquids which give results generally well with the weak errors.

Key words: Ionic liquid, physicochemical properties, Contribution of the groups, Interactions, regression.