

LA METHODE DES REGULARISANTS APPLIQUEE AU CALCUL DES DIAGRAMMES DE PHASE BINAIRES: APPLICATIONS ET GENERALISATION DANS LE CAS DE CONTRAINTES

CHRISTIAN GUILPIN et JOCELYNE GARBARZ

Université Pierre et Marie Curie, Groupe de Thermophysique des Liquides, Tour 15, 4, Place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05 (France)

(Reçu le 31 janvier 1985)

ABSTRACT

When solving the problem of fitting phase diagrams, the regularization of the linear system obtained enables us to estimate the sensibility of the parameters which appear in the equations. On the other hand, we prove that the regularization method is still valid when some thermodynamic constraints are applied to the system.

RESUME

Nous montrons que la méthode des régularisants, appliquée au problème du lissage des diagrammes de phase, permet l'étude de la sensibilité des paramètres figurant dans les équations. Par ailleurs, nous montrons que la méthode des régularisants reste utilisable dans le cas où des contraintes thermodynamiques sont imposées au système.

INTRODUCTION

Dans un article récent [1], nous avons montré comment la méthode des régularisants permettait de lisser les diagrammes de phase binaires de façon objective lorsque les données expérimentales étaient la source d'un problème mal posé au sens de Hadamard [2].

Si la méthode des régularisants permet une exploitation plus précise des données expérimentales, elle permet également de tester la sensibilité des paramètres intervenant dans le jeu des équations résultant du modèle retenu. Cette étude est très intéressante dans la mesure où la connaissance précise d'un ensemble suffisant de points expérimentaux du diagramme de phase envisagé devrait théoriquement permettre de déterminer toutes les données thermodynamiques concernant les corps purs et le mélange. Or, l'expérience acquise sur ces problèmes montre que, de cette façon, on obtient pratiquement toujours des résultats médiocres voire très mauvais. La méthode des régularisants permet d'analyser les raisons qui rendent ce problème particulièrement délicat; elle constitue donc un outil précieux lors du processus de modélisation.

Certains problèmes de diagramme peuvent imposer une ou plusieurs contraintes thermodynamiques, et, dans une seconde partie, nous montrerons comment la méthode des régularisants demeure applicable notamment lorsque les contraintes sont linéaires, ce qui est toujours notre cas. Le problème est alors posé et résolu sous l'angle des multiplicateurs de Lagrange.

RAPPELS SUR LE PROBLEME DU LISSAGE D'UN DIAGRAMME DE FUSION

Le problème général consiste à exploiter les données expérimentales fournies par l'étude d'un diagramme binaire dans le but de lisser l'enthalpie molaire d'excès, ΔG^E , mise sous forme de polynôme, ou mieux, exprimée en fonction des polynômes de Legendre modifiés, $L_k(x)$, k étant le degré du polynôme [3]

$$\Delta G^E = x(1-x) \left[\sum_{k=1}^m p_k L_k(x) \right]$$

On peut aussi chercher à lisser les potentiels chimiques d'excès, ce qui est strictement équivalent. Pour un binaire A-B

$$\mu_A^E = x^2 [a_1 + a_2(2x-1) + a_3(6x^2-6x+1) + \dots]$$

$$\mu_B^E = (1-x)^2 (a_1 + 2a_2x + 3a_3x^2 + \dots)$$

où dans cette dernière expression nous avons développé les $L_k(x)$. Par ailleurs, les (a_k) et les (p_j) sont linéairement dépendants.

D'autre part, interviennent aussi les enthalpies libres de fusion $\Delta G_A(T)$ et $\Delta G_B(T)$ qui s'expriment de la façon suivante

$$-\Delta G_f(T) = -\Delta H_f(T_f - T)/T_f - \Delta a [T - T_f + T \log(T_f/T)]$$

$$+ \Delta b (T_f - T)^2/2 + \Delta c (T - T_f)^2/T/T_f^2/2$$

où ΔH_f est l'enthalpie de fusion à la température de fusion; T_f est la température de fusion; T est la température; Δa , Δb et Δc sont des coefficients fournis par la littérature.

Pour éviter au lecteur une recherche fastidieuse, nous allons rappeler brièvement comment on parvient à obtenir les m coefficients à partir des n points expérimentaux, dans l'hypothèse évidente où m est plus petit ou égal à n .

On rappellera donc la méthode des moindres carrés puis celle des régularisants. Nous ne proposons pas la méthode empirique des poids que l'on affecte à chaque point expérimental, car aucune considération physique ni aucune considération mathématique ne peuvent justifier une telle procédure; de telles pratiques doivent être impitoyablement rejetées.

Méthode des moindres carrés

Nous avons en définitive à résoudre un système surdéterminé de n équations à m inconnues

$$\mathbf{A} X = \mathbf{B}$$

dont la solution est donnée par

$$X_0 = (\mathbf{A}^T \mathbf{A})^{-1} \mathbf{A}^T \mathbf{B}$$

où \mathbf{A}^T est la matrice transposée de \mathbf{A} .

Le report de la solution X_0 dans le système permet de calculer le résidu, \mathbf{R}

$$\mathbf{R} = \mathbf{A} X_0 - \mathbf{B}$$

à partir duquel on évalue l'écart quadratique total du système

$$\Sigma^2 = \mathbf{R}^T \mathbf{R} = \mathbf{R}^2$$

Méthode des régularisants (1) et (2)

On commence par estimer les incertitudes sur les déterminations expérimentales T_i, x_i, \dots

Soient Δe_i l'erreur ainsi calculée sur chacune des n équations du système linéaire et E^2 l'écart quadratique de l'ensemble du système; on a

$$E^2 = \sum_{i=1}^n \Delta e_i^2$$

La méthode des régularisants consiste à calculer la solution X_α du système linéaire modifié

$$(\alpha \mathbf{I} + \mathbf{A}^T \mathbf{A}) X = \mathbf{A}^T \mathbf{B}$$

où \mathbf{I} est la matrice unité d'ordre m et où α est un paramètre régularisant strictement positif ou nul.

La solution est X_α telle que Σ_α^2 soit égal à E^2 , où Σ_α^2 est l'erreur obtenue en reportant X_α dans le système d'équations.

APPLICATION DE LA METHODE DES REGULARISANTS A L'ETUDE DE LA SENSIBILITE DES PARAMETRES DU MODELE RETENU

C'est une étude qui nous permet à peu de frais de voir, pour un modèle donné et un ensemble donné de points expérimentaux, dans quelles conditions on peut déterminer les paramètres du modèle retenu et avec quelle précision.

Plus particulièrement, on pourra voir si les paramètres que l'on cherche à déterminer sont peu ou très sensibles aux incertitudes expérimentales qui entâchent les données.

TABLEAU 1

Données concernant les paramètres figurant dans l'expression de l'enthalpie libre de fusion pour les différents sels étudiés dans cet article

Corps	ΔH_f (J)	Δa ($J K^{-1}$)	Δb ($J K^{-2}$)	Δc (J K)	T (K)
$AlCl_3$	35 320	111,2	-0,190	0	464
$NaAlCl_4$	20 300	73,4	-0,117	0	427
$KAlCl_4$	19 300	39,7	-0,029	0	519

Grosso modo, dans un modèle donné, deux groupes de paramètres interviennent.

(a) Un ensemble de paramètres (Π_j) constitués par ce que l'on considère habituellement comme des constantes, ce sont notamment les températures de fusion et les enthalpies de fusion des corps purs.

(b) Un ensemble de paramètres inconnus (a_k) que l'on cherchera à déterminer par lissage des données expérimentales.

S'il faut à la fois tenir compte des incertitudes sur les paramètres (Π_j) ainsi que sur les données expérimentales, les calculs d'erreurs deviennent rapidement inextricables. Cependant, la méthode des régularisants apporte une solution élégante en permettant d'étudier très simplement l'influence des paramètres du modèle et leur sensibilité dans le cadre des données expérimentales entâchées d'incertitude. Ainsi, la méthode des régularisants permet de voir si les paramètres du modèle peuvent, le cas échéant, faire l'objet d'une détermination suffisamment précise.

A titre d'exemple, discutons les résultats qui peuvent être obtenus lors de l'étude du diagramme $AlCl_3$ - $NaAlCl_4$. Les données thermodynamiques concernant chacun des constituants figurent sur le Tableau 1 tandis que le Tableau 2 fournit les données expérimentales tirées des travaux de Levin [4]. Il s'agit là de données particulièrement précises obtenues par des méthodes optiques.

Imaginons que nous disposions des points expérimentaux du diagramme,

TABLEAU 2

Données expérimentales concernant la composition en % de $NaAlCl_4$ dans le binaire $AlCl_3$ - $NaAlCl_4$ en fonction de la température T

T (K)	Branche A	T (K)	Branche B
458,7	0,333	419,3	0,818
443	0,428	404	0,716
432	0,47	391	0,666
415	0,538	380,2	0,628
404	0,574		
393	0,608		
380,2	0,628		

TABLEAU 3

 $a_1, a_2, a_3, \overline{\Delta H}_f, \Sigma^2$ et $\log \Sigma^2$ en fonction de α pour le binaire $\text{AlCl}_3\text{-NaAlCl}_4$

α	a_1	a_2	a_3	$\overline{\Delta H}_f$	Σ^2	$\log_{10} \Sigma^2$
0,0	7724	-30321	21562	21305	$3,22 \times 10^6$	6,508
0,005	7570	-29392	21238	20343	$3,49 \times 10^6$	6,5428
0,006986	7511	-29039	21113	19982	$3,74 \times 10^6$	6,5729
0,01	7423	-28521	20929	19956	$4,25 \times 10^6$	6,6284
0,05	6446	-23070	18881	14282	$1,95 \times 10^7$	7,290
0,06986	6058	-21062	18070	12555	$2,96 \times 10^7$	7,4713
0,1	5556	-18588	17024	10576	$4,53 \times 10^7$	7,6561
0,2	4368	-13206	14547	6888	$9,16 \times 10^7$	7,9619
0,3	3603	-10028	12937	5138	$1,27 \times 10^8$	8,1038
0,5	2671	-6387	10933	3542	$1,76 \times 10^8$	8,2455
0,6986	2131	-4354	9721	2840	$2,07 \times 10^8$	8,3160
1	1645	-2545	8561	2323	$2,39 \times 10^8$	8,3784

que nous connaissons tous les paramètres concernant AlCl_3 ($\Delta H_f, T_f, \Delta a, \Delta b, \Delta c$), ainsi que la température de fusion de NaAlCl_4 .

Le problème que nous posons est le suivant: Calcul des coefficients a_1, a_2, a_3 du potentiel chimique d'excès ainsi que l'enthalpie de fusion moyenne (entre la température d'eutexie T_E et T_f) $\overline{\Delta H}_f$ de NaAlCl_4 . Cela signifie que l'on supprime les termes $\Delta a, \Delta b$ et Δc dans l'expression de $\Delta G_f(T)$.

Ce problème se trouve résolu par la méthode des régularisants en faisant varier convenablement α . Le Tableau 3 donne les résultats obtenus pour les quatre inconnues que nous avons choisies ainsi que les écarts quadratiques et leurs logarithmes.

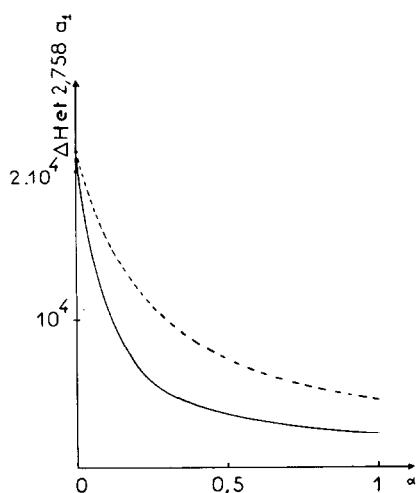


Fig. 1. Variations de $\overline{\Delta H}_f$ et a_1 en fonction de α pour le binaire $\text{AlCl}_3\text{-NaAlCl}_4$. En trait plein, $\overline{\Delta H}_f$ en fonction de α , en pointillés a_1 en fonction de α .

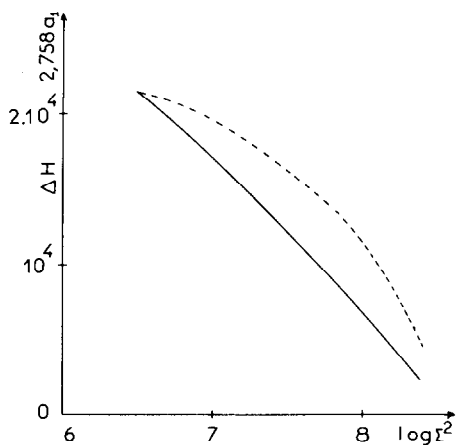


Fig. 2. Variations de $\overline{\Delta H}_f$ et a_1 en fonction de $\log \Sigma^2$ pour le binaire $\text{AlCl}_3\text{-NaAlCl}_4$. En trait plein, $\overline{\Delta H}_f$ en fonction de $\log \Sigma^2$, en pointillés, a_1 en fonction de $\log \Sigma^2$.

Sur la Fig. 1 nous avons représenté $\overline{\Delta H}_f$ et a_1 en fonction de α , sur la Fig. 2 $\overline{\Delta H}_f$ et a_1 en fonction de $\log \Sigma^2$.

Les valeurs convenables pour les paramètres recherchés sont celles correspondant à $E^2 = \Sigma^2$. Si nous estimons $E^2 \approx 7.10^6$, ce qui correspond à une incertitude expérimentale de 0,5% sur x et 0,4% sur T , nous trouvons $\overline{\Delta H}_f$ de l'ordre de 19000 J en accord avec la valeur qui peut être calculée à partir des données thermodynamiques (tandis que la méthode des moindres carrés donnerait $\overline{\Delta H}_f = 21\ 300$ J).

Toutefois, l'examen de la Fig. 2 et du Tableau 3 montrent que $\overline{\Delta H}_f$ varie si rapidement avec Σ^2 que l'indétermination sur $\overline{\Delta H}_f$ est importante, la valeur numérique de E^2 n'étant qu'un estimateur de E^2 au sens statistique. Par exemple pour Σ^2 variant de 5.10^6 à 10^7 $\overline{\Delta H}_f$ varie de 20000 à 17000 J environ.

Ainsi cette étude statistique nous ramène à un résultat bien connu sur les difficultés de déduire les constantes thermodynamiques des corps purs de la donnée des diagrammes de phase, ΔH_f étant un paramètre très peu sensible. Cependant, si ce type de recherche s'avère nécessaire quand on dispose de diagrammes expérimentaux précis la méthode des régularisants doit permettre d'améliorer les estimations.

GENERALISATION DE LA METHODE DES REGULARISANTS AU CAS OU DES CONTRAINTES SONT IMPOSEES

Position du problème

Les expressions analytiques qui permettent de rendre compte des différentes branches d'un diagramme sont des fonctions implicites des concentra-

tions x et de la température T . D'une façon très formelle ces expressions s'écrivent

$$f_k(x_1, x_2, \dots, T) = 0 \text{ avec } k = 1, 2, \dots$$

Quand la thermodynamique impose des contraintes sur le système, cela se traduit par des contraintes sur le modèle, et par conséquent, sur les fonctions f_k ainsi que sur les dérivées $dT/dx, \dots, d^2T/dx^2$ et cela en des points bien précis du diagramme.

Une remarque importante s'impose dès à présent: les contraintes restent des fonctions linéaires des coefficients utilisés pour exprimer les potentiels chimiques d'excès, soient les (a_k) . Il s'ensuit que les contraintes thermodynamiques s'écriront simplement au moyen d'expressions linéaires entre les coefficients (a_k) . Toujours d'une façon formelle, nous écrivons les contraintes sous la forme

$$h_j(\{a_i\}) = \sum_{k=1}^m \gamma_{ik}^* a_k + \varphi_i \quad (1)$$

les contraintes étant au nombre de c , c'est-à-dire que $j = 1, 2, \dots, c$, avec $c < m$ (si $m = c$ le problème est résolu par les eqns. 1).

Eu égard à la linéarité des équations exprimant les contraintes, il est relativement aisé de les inclure dans la méthode des régularisants au moyen de la méthode des multiplicateurs de Lagrange [6]. Pour ce faire, on minimise la fonctionnelle

$$Q = (\mathbf{A}X - \mathbf{B})^2 + \lambda_1 h_1 + \lambda_2 h_2 + \dots + \lambda_c h_c \quad (2)$$

expression dans laquelle les (λ_j) sont les multiplicateurs de Lagrange.

On obtiendra le système des équations normales en explicitant toutes les dérivées

$$\partial Q / \partial a_k = 0$$

Puisque les contraintes sont linéaires, les dérivées des h_j par rapport aux (a_k) sont de banales constantes.

En définitive, on obtient m équations à $(m + c)$ inconnues

$$\sum_{k=1}^m x_k \sum_{l=1}^n a_{lk} a_{lj} - \sum_{l=1}^n a_{lj} b_l + \sum_{i=1}^c \lambda_i \gamma_{ij} = 0 \quad (3)$$

avec $j = 1, 2, \dots, m$. Dans cette dernière expression on a posé: $\gamma_{ij} = \gamma_{ij}^*/2$ afin de simplifier l'écriture.

Conduite du calcul pour résoudre ce système

Il suffit d'éliminer c inconnues au moyen des c contraintes linéaires. Il restera à déterminer $(m - c)$ inconnues ainsi que les c multiplicateurs (λ_j) au moyen du système linéaire constitué des m équations (3).

D'une manière symbolique, ce système linéaire de m équations à m inconnues pourra s'écrire

$$\mathbf{DZ} = \mathbf{E} \quad (4)$$

où \mathbf{D} est une matrice carrée d'ordre m .

Si le système (4) est bien conditionné on obtient la solution par simple inversion

$$Z_0 = \mathbf{D}^{-1}\mathbf{E}$$

Dans le cas fréquent où le système (4) est mal conditionné, il est aisé de lui appliquer encore la méthode des régularisants précédemment exposée. On résoud alors le système des équations normales régularisé

$$(\alpha\mathbf{I} + \mathbf{D}^T\mathbf{D})Z_\alpha = \mathbf{D}^T\mathbf{E}$$

où \mathbf{I} est la matrice unité d'ordre m et \mathbf{D}^T la matrice transposée de \mathbf{D} . α est toujours un paramètre strictement positif ou nul déterminé de telle sorte que $\Sigma_\alpha^2 = E^2$.

Remarque 1

Il arrive que l'on cherche à exprimer les coefficients (a_k) comme des fonctions linéaires de la température T

$$a_j = \chi_j + \beta_j T$$

Cela ne change rien à l'exposé qui vient d'être fait car les contraintes restent linéaires. Il s'ensuit que ce dernier modèle reste justiciable de la méthode proposée.

Remarque 2

Les contraintes doivent être compatibles avec le modèle retenu.

Remarque 3

Si l'on désire absolument passer par le point eutectique d'un diagramme de fusion parce qu'il a fait l'objet d'une détermination particulièrement précise, cela impose deux contraintes car ce point appartient nécessairement à deux branches du diagramme.

Remarque 4

Non seulement les contraintes imposées doivent être compatibles avec le modèle retenu, mais elles doivent l'être également avec l'ensemble des données expérimentales. En effet, il sera nécessaire d'effectuer la somme des carrés des résidus obtenue en remplaçant les paramètres dans le système linéaire. En aucun cas, pour la valeur $\alpha = 0$, Σ^2 ne doit dépasser la valeur de E^2 qui, rappelons-le, est la mesure de l'incertitude sur le système linéaire. Dans le cas contraire, on peut affirmer que les contraintes et les données expérimentales ne sont pas compatibles.

TABLEAU 4

Données expérimentales composites concernant la composition en % de KAlCl_4 dans le binaire AlCl_3 - KAlCl_4 en fonction de la température T

T (K)	Branche A	T (K)	Branche B
461	0,25	473	0,675
450,7	0,348	468,3	0,666
443	0,335	443	0,577
415	0,375	401	0,5
402	0,45		
401	0,5		

Exemple d'application: le diagramme AlCl_3 - KAlCl_4

Le Tableau 1 donne les paramètres thermodynamiques figurant dans les expressions des enthalpies libres de fusion tandis que le Tableau 4 présente les données expérimentales du diagramme. Il s'agit d'un panachage de données fournies par divers auteurs et dont le seul but est d'illustrer la méthode.

L'erreur quadratique pour l'ensemble du système a pu être évaluée à $E^2 = 3,3 \times 10^8$, ce qui correspond à environ une erreur de 2% sur les compositions et les températures. Nous avons obtenu les résultats suivants:

(1) Méthode des moindres carrés ($\alpha = 0$): $a_1 = -592$ J; $a_2 = -27\,203$ J; $a_3 = 27\,464$ J; $\Sigma^2 = 2,8 \times 10^8$.

(2) méthode des régularisants: $a_1 = -2028$ J; $a_2 = -17\,254$ J; $a_3 = 17\,380$ J; $\alpha = 0,2$; $\Sigma^2 = 3,5 \times 10^8$.

Nous avons porté sur la Fig. 3 les deux diagrammes ainsi calculés.

Ensuite, nous avons imposé une contrainte au système qui était compatible avec le modèle et les données expérimentales. Nous avons choisi arbi-

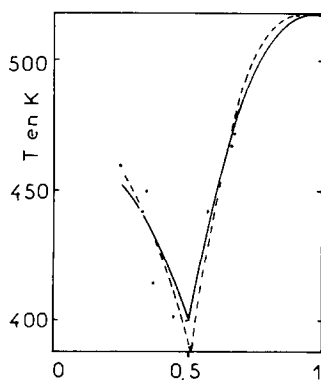


Fig. 3. Calcul du diagramme AlCl_3 - KAlCl_4 , en pointillés par la méthode des moindres carrés, en traits pleins par la méthode des régularisants. Les cercles représentent les points expérimentaux.

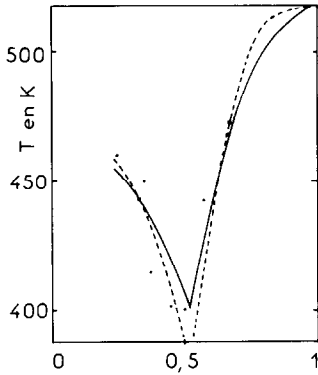


Fig. 4. Calcul du diagramme $\text{AlCl}_3\text{-KAlCl}_4$ avec une contrainte ($x = 0,335$, $T = 443$ K), en pointillés par la méthode des moindres carrés, en traits pleins par la méthode des régularisants. Les cercles représentent les points expérimentaux.

trairement que le diagramme passe par le point $x = 0,335$, $T = 443$ K qui est une des données expérimentales. Voici les résultats obtenus:

(1) Méthode des multiplicateurs de Lagrange ($\alpha = 0$): $a_1 = -1361$ J; $a_2 = -29\,956$ J; $a_3 = -1239$ J; $\lambda_1 = -21\,361$; $\Sigma^2 = 3,1 \times 10^8$.

(2) Méthode des multiplicateurs de Lagrange et des régularisants: $a_1 = -1758$ J; $a_2 = -18\,055$ J; $a_3 = 16\,152$ J; $\lambda_1 = -28\,662$; $\alpha = 0,3$; $\Sigma^2 = 3,7 \times 10^8$.

Les deux diagrammes calculés ont été portés sur la Fig. 4, et la comparaison montre clairement l'apport de la méthode des régularisants qui permet alors de recalculer un diagramme convenablement.

CONCLUSIONS

La méthode des régularisants est à notre connaissance la seule méthode rigoureuse pour calculer les diagrammes de phase lorsque les données numériques sont mal conditionnées.

En outre, elle permet de faire une étude réelle de la sensibilité des paramètres du modèle retenu, et enfin elle convient toujours lorsque l'on applique une ou plusieurs contraintes à notre modèle et cela en faisant usage de la méthode des multiplicateurs de Lagrange.

Nous n'avons illustré cette technique qu'avec des exemples empruntés à l'étude des sels fondus qui font l'objet de nos préoccupations actuelles: les chloroaluminates. Toutefois, cette méthode peut être appliquée au calcul de n'importe quel diagramme de phase.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 Ch. Guilpin, *Thermochim. Acta*, 79 (1984) 35.
- 2 A. Tikhonov et V. Arsenine, *Méthode de Résolution des Problèmes Mal Posés*, Mir, Moscou, 1976.
- 3 P.L. Lin, A.D. Pelton and C.W. Bale, *J. Am. Ceram. Soc.*, 62 (1974) 414.
- 4 E.M. Levin, *J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect. A*, 78 (1974) 505.
- 5 Ch. Guilpin et J. Garbarz, *Thermochim. Acta*, 48 (1981) 99.
- 6 J.C. Radix, *Introduction au Filtrage Numérique*, Eyrolles, Paris, 1970.