



Modèles probabilistes de germination/croissance pour la transformation des poudres

Céline Helbert

► To cite this version:

Céline Helbert. Modèles probabilistes de germination/croissance pour la transformation des poudres. Probabilités [math.PR]. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2005. Français. NNT : 2005EMSE0011 . tel-00803655

HAL Id: tel-00803655

<https://theses.hal.science/tel-00803655>

Submitted on 22 Mar 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 358 ID

MODELES PROBABILISTES DE GERMINATION / CROISSANCE
POUR LA TRANSFORMATION DES POUDRES

Thèse

Présentée par

Céline HELBERT

Pour obtenir le grade de

Docteur

de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne

(Spécialité : Mathématiques Appliquées)

Soutenue à Saint-Etienne, le 22 avril 2005

Mention très honorable

JURY :

Fabienne BERTHIER, Enseignant-Chercheur à l'université Paris-Sud
Daniel SERANT, Professeur à l'Université Claude Bernard, Lyon 1
Mario AHUES, Professeur à l'université Jean Monnet, Saint-Etienne
Laurent CARRARO, Professeur à l'ENS des Mines de St-Etienne
Pierre L'ECUYER, Professeur à l'Université de Montréal
Michèle PIJOLAT, Professeur à l'ENS des Mines de St-Etienne
Michel SOUSTELLE, Professeur à l'ENS des Mines de St-Etienne
Carine ABLITZER-THOUROUDE, CEA Cadarache

Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur
Examineur
Examineur
Invitée

Remerciements

Tout d'abord, je remercie Laurent Carraro, qui m'a proposé ce sujet de thèse me donnant ainsi l'opportunité de découvrir le monde de la recherche et de l'enseignement. Je le remercie de la qualité de nos échanges, de sa disponibilité malgré sa fonction à la direction de l'établissement, d'avoir pris à cœur ma formation de chercheur avec beaucoup de ferveur.

Je remercie le département PROCESS à l'initiative de la problématique : Michel Soustelle, Michèle Pijolat et Françoise Valdivieso pour les fructueuses discussions, Stéphane Perrin et Loïc Favergeon, leurs thésards, pour le support expérimental et pour leurs explications. Ce travail, à la frontière entre plusieurs disciplines, est le fruit d'un dialogue naturellement difficile mais réussi grâce au réel désir de chacun de communiquer et de se faire comprendre.

Tous les six mois, les partenaires du projet Infotherm m'ont écoutée exposer l'avancée de mes travaux de recherche, je leur en suis reconnaissante.

Je suis également reconnaissante à Fabienne Berthier et à Daniel Serant d'avoir accepté de rapporter ce travail ainsi que pour leurs précieuses suggestions.

Je remercie mes collègues et amis pour leur présence quotidienne à mes côtés, leur aide, leur bonne humeur : Anca Badea, Xavier Bay, Rodolphe Le Riche, Olivier Roustant, Eric Touboul.

Je fais aussi un clin d'œil aux élèves ingénieurs qui amènent la vie et le dynamisme à l'école.

Pour finir, je remercie mon mari pour sa présence et son soutien dans les moments de découragement, de stress et de forte densité de travail, mes parents, fidèles piliers depuis le début de ma scolarité, ma grand-mère, exemple de force et de courage, François pour ses relectures ainsi que tous mes amis.

SOMMAIRE

CHAPITRE 0 INTRODUCTION	5
1 LE CONTEXTE INDUSTRIEL	9
2 LE PROJET ET LES PARTENAIRES	10
3 LES ETAPES D'UNE ETUDE DE CINETIQUE HETEROGENE	12
3.1 LE MODELE DE TRANSFORMATION.....	16
3.2 LOIS D'EVOLUTION DE LA REACTIVITE DE CROISSANCE (ϕ) ET DE LA FREQUENCE SURFACIQUE DE GERMINATION (γ) EN FONCTION DE LA TEMPERATURE ET DE LA PRESSION.	22
3.2.1 Détermination de la réactivité de croissance $\phi(T(t), P(t))$	22
3.2.2 Détermination de la fréquence surfacique de germination $\gamma(T(t), P(t))$	24
3.3 VALIDATION DU MODELE DE TRANSFORMATION ET ESTIMATION DE V ET η	25
3.3.1 Test de pseudo-stationnarité	25
3.3.2 Test du ϕE	25
3.3.3 Estimation des paramètres	26
3.3.4 Validation.....	27
3.4 LES ATOUTS ET LES LIMITES DE LA DEMARCHE.....	28
3.4.1 Les atouts.....	28
3.4.2 Les limites.....	29
4 POSITIONNEMENT DE LA THESE	30
ANNEXES DU CHAPITRE 0.....	31
 CHAPITRE 1 LE MODELE STOCHASTIQUE	 33
1 ANALYSE DE L'EXISTANT.....	35
1.1 LE MODELE DE MAMPEL	35
1.2 DEPUIS MAMPEL	37
1.2.1 La germination/croissance en cinétique hétérogène.....	37
1.2.2 L'approche probabiliste de Burger et al.....	38
2 LES HYPOTHESES DU MODELE PROPOSE.....	40
2.1 LA REACTION (HR).....	40

2.2	LA POUDRE (HP)	40
2.3	LA GERMINATION (HG)	41
2.4	LA CROISSANCE (HC)	46
2.5	DISCUSSION SUR LES HYPOTHESES	47
3	EXPRESSION DU DEGRE D'AVANCEMENT	51
3.1	LE DEGRE D'AVANCEMENT D'UN SEUL GRAIN	51
3.2	DEGRE D'AVANCEMENT D'UNE POUDRE DE GRAINS IDENTIQUES	53
4	EQUIVALENCE AVEC LE MODELE EXISTANT	56
5	AVANTAGES DE L'APPROCHE PROPOSEE	60
6	EXTENSION DU MODELE	61
6.1	ADAPTABILITE A UNE DISTRIBUTION DE TAILLES	61
6.2	ADAPTABILITE A UNE VARIABILITE DES FORMES AU SEIN DE LA POUDRE	63
6.3	INHOMOGENEITE EN ESPACE	63
6.4	CROISSANCE LIMITEE PAR UNE REACTION EN SURFACE EXTERNE	65

CHAPITRE 2 EVALUATION NUMERIQUE PAR LA METHODE DE MONTE CARLO 69

1	L'IMPLEMENTATION PAR LA METHODE DE MONTE CARLO	71
1.1	QU'EST CE QUE LA METHODE DE MONTE CARLO ?	71
1.2	POURQUOI LE CHOIX D'UNE TELLE METHODE ?	72
1.3	AVANTAGES ET INCONVENIENTS DE CETTE METHODE	81
1.3.1	<i>Les avantages</i>	81
1.3.2	<i>Inconvénient</i>	82
2	LA REDUCTION DE LA VARIANCE	84
2.1	RAPPEL DU PRINCIPE DES METHODES	84
2.2	ADAPTATION DES METHODES	87
2.2.1	<i>Variables de contrôle sur le processus de Poisson</i>	88
2.2.2	<i>Variable de contrôle sur la forme du grain</i>	90
2.2.3	<i>Importance sampling</i>	100
2.3	RESULTATS	104
2.4	PERSPECTIVES	110

3	EXEMPLES DE SIMULATIONS.....	112
3.1	COURBES A DIFFERENTES PRECISIONS	113
3.2	COURBES OBTENUES POUR DIFFERENTES VALEURS DE A	114
3.3	COURBES OBTENUES POUR DEUX GEOMETRIES DIFFERENTES	115
3.4	COURBES AVEC DIFFERENTES GRANULOMETRIES	117
3.5	CROISSANCE LIMITEE PAR UNE REACTION A L'INTERFACE EXTERNE	118
3.6	SAUT DE TEMPERATURE	121
	ANNEXES DU CHAPITRE 2.....	125

CHAPITRE 3 INFERENCE DU MODELE AJUSTEMENT A L'EXPERIENCE 137

1	PERTINENCE DU MODELE PROPOSE.....	143
1.1	IMPACT DE LA FORME	143
1.2	IMPACT DE LA TAILLE.....	145
2	COMMENT AJUSTER ?.....	148
2.1	DESCRIPTION ET MODELISATION PROBABILISTE DE L'EXPERIENCE.....	149
2.1.1	<i>Description de l'expérience</i>	<i>149</i>
2.1.2	<i>Modélisation probabiliste de l'expérience.....</i>	<i>152</i>
2.1.3	<i>Le bruit de mesure.....</i>	<i>153</i>
2.1.4	<i>L'erreur de modèle.....</i>	<i>154</i>
2.2	CRITERE D'OPTIMISATION	166
2.3	INFERENCE - QUANTIFICATION DES INCERTITUDES	173
3	VERIFICATION DE LA REPETABILITE.....	177
	ANNEXES DU CHAPITRE 3.....	183

CHAPITRE 4 LE MODELE DE GERMINATION 195

1	POURQUOI UN MODELE DIFFERENT ?	197
2	BIBLIOGRAPHIE SUR LA GERMINATION	201
2.1	EN CINETIQUE HETEROGENE.....	201
2.2	AILLEURS	202
3	LE PRINCIPE DU MODELE	203

4	LE MODELE MICROSCOPIQUE ET LA LOI DU PROCESSUS.....	207
4.1	QUELQUES NOTATIONS ET DEFINITIONS.....	207
4.2	HYPOTHESES DE MODELISATION : L'APPARITION DES DEFAUTS.....	209
4.3	HYPOTHESES DE MODELISATION : LA MIGRATION DES DEFAUTS	211
4.4	DEFINITION DU PROCESSUS $(X_k)_{k \geq 0}$	216
4.5	ILLUSTRATION DES HYPOTHESES	218
4.5.1	<i>Exemple de déplacement dans le cas de sites alignés.....</i>	<i>218</i>
4.5.2	<i>Exemple d'un système de probabilité.....</i>	<i>218</i>
4.5.3	<i>Exemple de l'influence de la répartition des défauts sur le niveau énergétique de l'image.....</i>	<i>219</i>
4.5.4	<i>Exemple de l'influence du paramètre β sur la forme du potentiel.....</i>	<i>219</i>
4.5.5	<i>Impact du potentiel sur la modification du système de probabilité.</i>	<i>220</i>
5	LES PROPRIETES DU MODELE	222
6	L'EVALUATION DU MODELE	225
6.1	PRINCIPE DE LA SIMULATION SUR UN TORE	225
6.2	EXEMPLES DE SIMULATION.....	228
6.3	IMPACT DES PARAMETRES SUR LE TEMPS DE FORMATION DU 1 ^{ER} GERME	231
7	LES DIFFICULTES DE L'AJUSTEMENT	239
7.1	LE NOMBRE DE SITES ELEMENTAIRES EST TRES GRAND	243
7.1.1	<i>Définitions et position du problème</i>	<i>243</i>
7.1.2	<i>Une perspective de résolution.....</i>	<i>244</i>
7.2	LA MESURE EST MACROSCOPIQUE	248
7.3	RETOUR D'EXPERIENCES : QUELLES SONT LES PERSPECTIVES ?	249
CONCLUSION		251
1	LES CONTRIBUTIONS SCIENTIFIQUES.....	253
2	QUELQUES PERSPECTIVES	256
3	LA THESE AU SEIN DU PROJET INFOTHERM.....	256
BIBLIOGRAPHIE GENERALE		259

Chapitre 0

Introduction

Depuis de nombreuses années, l'industrie chimique réalise la transformation de solides dans des fours à haute température. Il s'agit de solide de consommation courante comme la chaux par exemple ou des solides plus spécifiques voire dangereux comme certains dérivés radioactifs de l'uranium. Les propriétés des solides ainsi transformés dépendent directement de la façon dont s'est déroulée la réaction. Il apparaît donc important de comprendre le comportement de ces solides lors de la réaction chimique, de contrôler la vitesse de réaction afin de réduire les temps et les coûts de fabrication tout en conservant une qualité du produit final acceptable. L'enjeu est donc la maîtrise du procédé industriel. Cette maîtrise passe par l'élaboration d'un modèle prédictible du réacteur industriel. Or modéliser le réacteur comporte deux volets, un volet « écoulements » et un volet « cinétique », qui s'alimentent l'un l'autre. Le volet « écoulements » n'est pas réactionnel : il s'agit de modéliser les écoulements et les transferts de chaleur, de matière, qui se déroulent au sein du four. Le volet « cinétique » est réactionnel : il s'agit de calculer à chaque instant la vitesse de réaction sous les conditions actualisées de températures et de pressions (cf. figure 1).

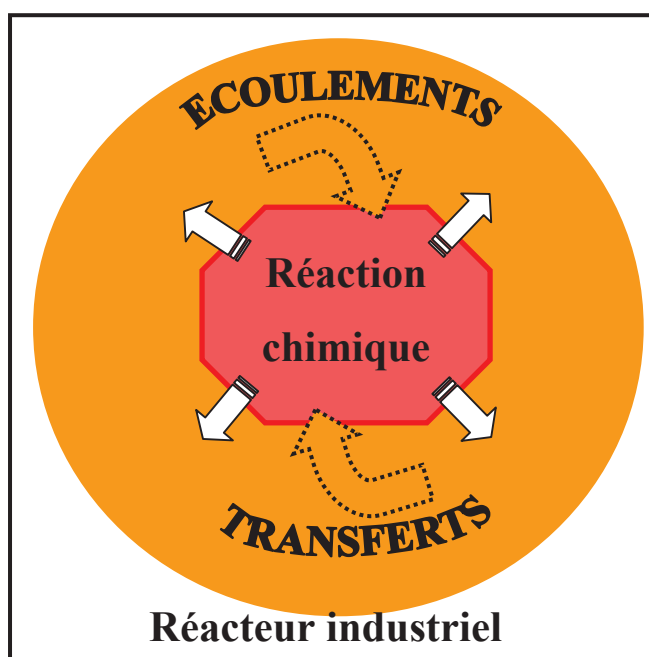


figure 1 Schéma d'un réacteur industriel où se déroule la réaction chimique et faisant intervenir des écoulements et des transferts de matière et de chaleur.

Les travaux de cette thèse se positionnent à l'échelle de la réaction chimique, et non pas à l'échelle du four. Les modèles de cinétique hétérogène sont dans certains cas très limités car ils sont développés dans le cas de géométries très simples, et non transposables à tous les

types de poudres. Les calculs sont laborieux et dans certains cas inexistant. C'est pourquoi on propose, au sein de ce travail, une réponse à ce manque de modèles et de calculs pour les études cinétiques. Avant de présenter les résultats de ces recherches, il apparaît indispensable d'introduire le contexte et les enjeux de cette thèse ; c'est l'objet de ce chapitre.

Il se divise en quatre parties :

- La première présente le secteur économique et l'activité industrielle d'où émergent des besoins toujours plus techniques, toujours plus précis et qui rendent les nouvelles études intéressantes et pertinentes.
- La deuxième présente le projet Infotherm et le cadre de collaborations entre laboratoires universitaires et entreprises du secteur privé au sein duquel s'inscrit ce travail.
- La troisième partie détaille la démarche méthodologique à suivre pour modéliser une réaction chimique. En effet, le passage de l'expérience de laboratoire à l'inférence d'un modèle prédictif est délicat : il nécessite diverses étapes que nous expliciterons. Certaines de ces étapes nécessitent l'utilisation de techniques mathématiques spécifiques. Plus les réactions chimiques se complexifient, plus les besoins en méthodes et modèles mathématiques augmentent. Ici seront particulièrement développées les actions de recherches sur lesquelles le département Méthodes et Modèles Mathématiques pour l'Industrie (3MI) a été sollicité.
- La dernière partie positionne la thèse et ses objectifs par rapport aux besoins précédemment mis en évidence.

1 Le contexte industriel

Ces travaux de recherches se destinent au secteur de l'industrie chimique et plus particulièrement aux entreprises effectuant du traitement thermique de solides divisés (poudre). Plus simplement cette étude intéresse tout industriel effectuant des transformations chimiques de poudres dans des fours à haute température. Tout type de produit peut être concerné, du traditionnel comme par exemple la chaux ou la kaolinite au produit nucléaire comme l'octooxyde de triuranium. Voici notamment quelques exemples de réactions chimiques sous haute température :

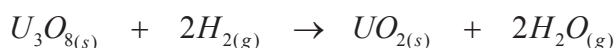
- La décomposition thermique du carbonate de calcium (fabrication de la chaux) dont l'équation bilan est la suivante¹ :



- La déshydroxylation de la kaolinite. Cette réaction est une décomposition thermique d'une argile. Il est intéressant de l'étudier car jusqu'à présent aucune étude de modélisation cinétique n'a permis de l'expliquer sur tout le domaine réactionnel. La kaolinite est un minéral argileux qui intervient dans la fabrication de nombreux composés céramiques : porcelaine, briques, filtre céramique. L'équation bilan de la réaction est la suivante :



- La réduction par l'hydrogène de l'octooxyde de triuranium en dioxyde d'uranium. Cette réduction intervient au sein d'un réacteur industriel dans la fabrication du combustible nucléaire. L'équation bilan de la réaction est la suivante :



Les exigences des industriels sont celles de fabriquer le produit le plus rapidement possible, de la meilleure qualité possible avec un coût minimal. Mais ces objectifs sont largement contradictoires ; fabriquer un produit trop rapidement (vitesse de réaction importante imposée par une température de four élevée) peut altérer sa qualité. C'est pourquoi dans l'optique de la réalisation de bons compromis, il est indispensable de prévoir la cinétique des réactions en fonction des conditions (température, pression) dans lesquelles elles sont réalisées.

Ainsi, les industriels sont demandeurs d'une modélisation de leur processus de fabrication, afin de mieux connaître et comprendre leur procédé, par exemple pour l'optimiser.

¹ Les parenthèses ont les significations suivantes : (s) pour solide et (g) pour gaz.

2 Le projet et les partenaires

En 1999 le projet Infotherm voit le jour. Son principal objectif est de concevoir un modèle adapté au processus de fabrication considéré dans toute sa complexité et spécificité et d'en réaliser une implémentation informatique (d'où le nom Info comme informatique et therm comme thermique). Le projet réunit trois entreprises : deux du secteur privé (Comhurex et Pechiney) et une du secteur public (Commissariat à l'Energie Atomique), ainsi que trois laboratoires de recherches universitaires, laboratoires de spécialités différentes et complémentaires étant donné la complexité et la pluridisciplinarité de la problématique.

Il s'agit du Laboratoire de Science et Génie des Matériaux et de Métallurgie (LSG2M) de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Nancy dont les recherches sont axées sur :

- les réactions gaz-solide, les réacteurs et les procédés pyrométallurgiques qui les mettent en œuvre (fours tournants, four à lit coulant etc.),
- la modélisation mathématique et l'expérimentation,
- l'étude des phénomènes de transports couplés (transfert thermique, écoulement, réactions).

A ce laboratoire s'ajoute le département Procédés et Evolution des Systèmes avec Solides (PROCESS) de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne dont les principaux thèmes de recherche sont :

- l'étude expérimentale et la modélisation cinétique macroscopique des transformations thermiques de solides,
- l'interaction gaz-solide,
- la comprimabilité des milieux granulaires.

Et enfin, le département Méthodes et Modèles Mathématiques pour l'Industrie (3MI) apporte des compétences de modélisation des phénomènes aléatoires, et de modélisation numérique de phénomènes physiques. Les sujets de recherche qui y sont traités sont par exemple :

- la prévision de production pétrolière et incertitudes en utilisant les plans d'expériences numériques,
- l'étude des incertitudes liées au stockage des déchets nucléaires,
- l'évaluation des produits dérivés climatiques.

Comme la figure 1 le schématise, le modèle de réacteur est complexe car il comporte :

- d'une part, la modélisation macroscopique du four avec ses échanges de matières et de chaleur,
- et d'autre part, l'étude cinétique de la réaction chimique.

Compte tenu des spécialités des départements de recherche intervenant au sein du projet, la modélisation du four fut confiée au LSG2M tandis que l'étude de la réaction chimique au département PROCESS.

Ces deux études doivent être couplées dans la mesure où :

- la réaction a un impact inévitable sur les bilans matières (certains gaz sont consommés d'autres sont libérés), et de chaleur (cas où la réaction est exo ou endothermique),
- les conditions de température et la pression influencent à leur tour la réaction.

Pour comprendre l'interaction entre l'aspect « écoulement » et l'aspect « cinétique de réaction », on présente en annexe de ce chapitre certains bilans de matières.

Traditionnellement, beaucoup de travaux existent pour modéliser les écoulements de fluides et les transferts de chaleur (logiciels de calcul numérique par éléments finis par exemple). En revanche, Stéphane Perrin [Perrin-2003] explique que la modélisation de la vitesse de la réaction est souvent moins rigoureuse et les lois utilisées sont des lois simples et connues [Sharp-1966]. L'originalité du département PROCESS par rapport aux travaux existants en cinétique hétérogène est de modéliser la vitesse de réaction le plus fidèlement possible à la réalité, la loi cinétique dépendant de la façon dont la transformation se déroule, et le comportement cinétique variant d'une poudre à l'autre.

Cependant certaines transformations sont complexes à modéliser et les calculs de vitesse délicats, le département 3MI a alors été sollicité pour compléter les compétences du département PROCESS au niveau de la modélisation numérique et probabiliste et de l'implémentation.

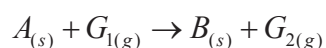
Le paragraphe suivant présente la démarche adoptée par le département PROCESS pour l'étude d'une poudre non encore étudiée, afin de mettre en évidence les réels besoins en termes de mathématiques appliquées.

3 Les étapes d'une étude de cinétique hétérogène

Ce paragraphe décrit la démarche méthodologique adoptée par le département PROCESS pour l'étude de la réaction chimique. Cette démarche, innovante en cinétique hétérogène, est menée dans le but d'obtenir une description précise, tant qualitative que quantitative, des phénomènes physico-chimiques intervenant lors de la transformation.

On parle d'études de **cinétique hétérogène** car il s'agit d'étudier la vitesse d'une réaction chimique mettant en jeu plusieurs phases : les deux phases solides et la phase gazeuse

Le quotidien du département PROCESS est en grande partie occupé par l'expérimentation qui consiste à étudier la transformation d'un solide A en un solide B par l'équation bilan suivante :



Quels sont les solides étudiés ?

Les solides étudiés sont des solides divisés, encore appelés poudres. Une **poudre** est un ensemble de grains de taille voire de forme différente. Une photographie du carbonate de calcium est présentée sur la figure 2.

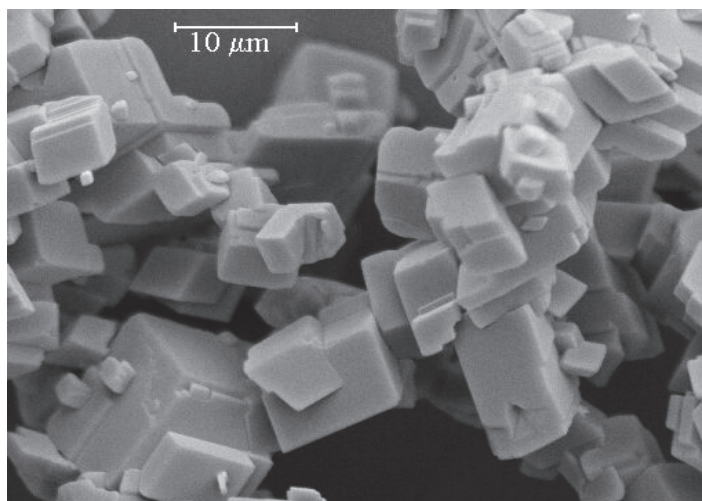


figure 2 Photographie MEB (microscope électronique à balayage) d'un échantillon de carbonate de calcium.

Comment s'effectue la transformation ?

Une très faible quantité du solide A est positionnée au centre d'un creuset d'une thermobalance (figure 3). Une thermobalance est un four de laboratoire permettant l'acquisition de mesures de perte de masse. On applique au sein de ce four une certaine température et une certaine pression en gaz. Le solide A baigne alors dans le gaz. Et sous certaines conditions de température et de pression la réaction débute, le solide A se transforme en solide B.

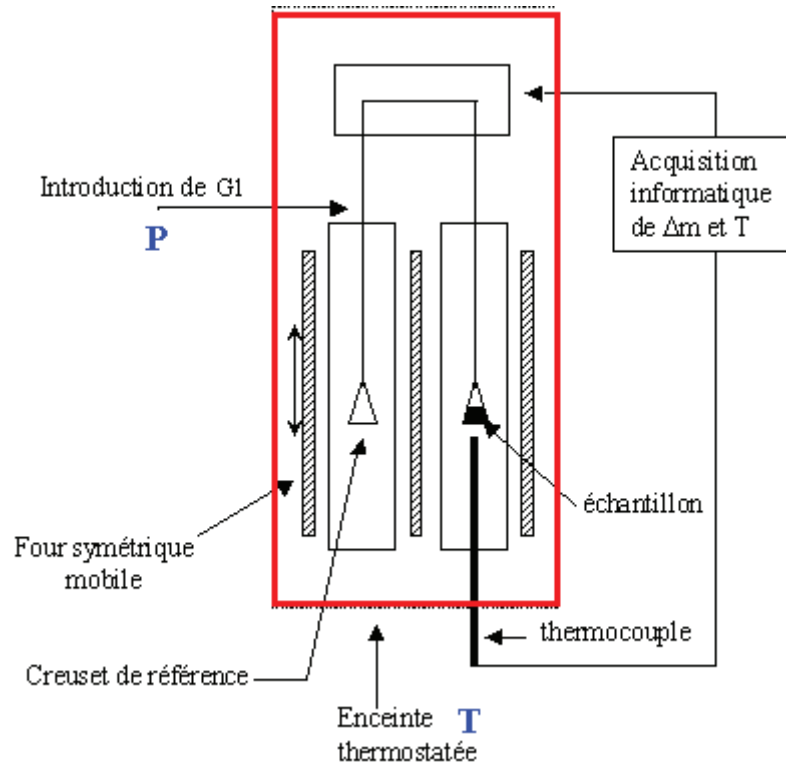


figure 3 Schéma d'une thermobalance. Le contrôle de la réaction se fait par les deux paramètres du four : la température T et la pression P. La perte de masse mesurée est notée Δm , G_1 est le gaz intervenant dans la réaction $A_{(s)} + G_{1(g)} \rightarrow B_{(s)} + G_{2(g)}$. L'échantillon est donc un échantillon de solide A.

La description physique de la transformation montre qu'elle se déroule grâce à l'action de deux phénomènes, souvent successifs : la germination et la croissance.

La **germination** est le phénomène d'apparition des germes à la surface des grains. Le germe est une petite étendue de la nouvelle phase. On appellera **phase initiale**, le composé chimique solide avant transformation et **nouvelle phase**, le composé chimique solide après transformation. Ce phénomène de germination peut être observé sur certaines photographies,

obtenues au microscope électronique à balayage, qui montrent la présence de petits îlots de la nouvelle phase sur la surface des grains.

La **croissance** est le phénomène de grossissement de la nouvelle phase. Avec le temps, les germes créés par le phénomène de germination grossissent et viennent occuper tout le grain. Le germe est le point d'apparition et également ce qu'est devenu ce point après la croissance.

Quels sont les objectifs de l'étude ?

Le département poursuit deux objectifs complémentaires lors d'une étude cinétique :

- Le premier, « qualitatif », consiste à caractériser les phénomènes de germination et de croissance, c'est-à-dire déterminer le **modèle de transformation** (quelques exemples de modèle de transformation sont présentés en annexe),
- Le deuxième, « quantitatif », est de donner la loi du **degré d'avancement** ou de la **vitesse de réaction** en fonction de la température et de la pression de gaz. Cette loi peut être utilisée pour prévoir et maîtriser le comportement du solide sous d'autres conditions de température et de pression.

Le **degré d'avancement** est la proportion de la phase initiale qui a disparu par rapport à la quantité présente en début de réaction. La **vitesse de réaction** est la dérivée du degré d'avancement par rapport au temps. Les figure 4 et figure 5 présentent des exemples de l'évolution de ces grandeurs dans le temps pour la décomposition du carbonate de calcium, pour une température de 725°C et sous une pression de CO₂ de 85,7 bar. La figure 5 est divisée en deux graphiques. Le premier présente l'évolution de la vitesse en fonction du temps et le second l'évolution de la vitesse en fonction du degré d'avancement. Dans ce deuxième graphique, on s'affranchit de la dimension temporelle, les courbes peuvent alors être plus facilement comparables. L'évolution de ces courbes, c'est-à-dire la cinétique de la réaction dépend directement des conditions de température et de pression lors de la réalisation de la transformation.

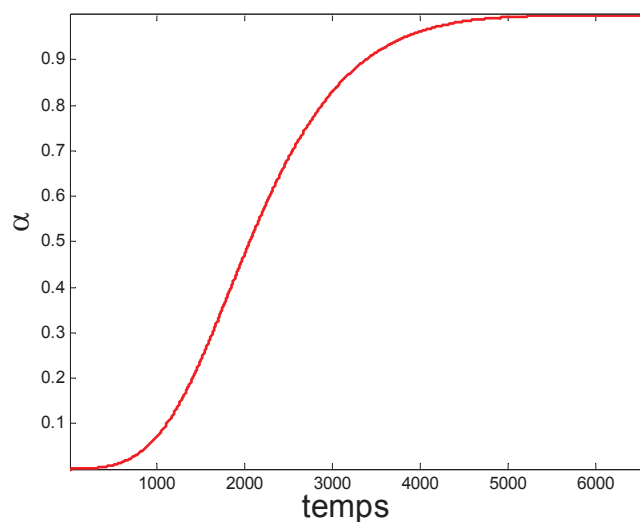


figure 4 Evolution du degré d'avancement (α) en fonction du temps (en s) pour la décomposition thermique du carbonate de calcium à une température de 725°C et une pression de 85,7 Bar.

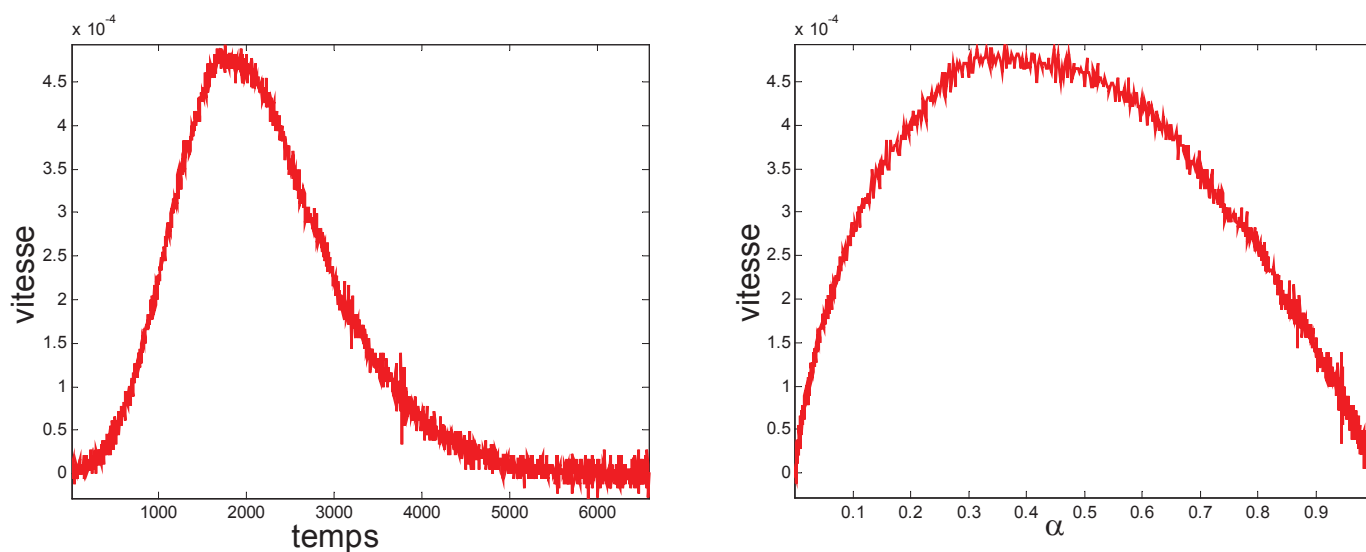


figure 5 Evolution de la vitesse de réaction² (en s^{-1}) en fonction du temps (en s) (figure de gauche) et du degré d'avancement α (figure de droite) pour la décomposition thermique du carbonate de calcium à une température de 725°C et une pression de 85,7 bar.

² La vitesse de réaction est évaluée par un schéma aux différences finies centré.

Pour répondre aux deux objectifs décrits ci-dessus la démarche adoptée pour étudier une réaction se fait en deux étapes détaillées dans les paragraphes suivants :

- il s'agit tout d'abord d'observer la poudre et ses caractéristiques géométriques, et de caractériser qualitativement le **modèle de transformation** (mode de germination et mode de croissance principalement) en s'appuyant sur le résultat d'expériences réalisées en conditions isothermes/isobares,
- il s'agit ensuite de quantifier **les lois d'évolution de la germination et de la croissance** en fonction des conditions de température et de pression, en réalisant des expériences à différentes températures et différentes pressions.

Enfin il faut **valider** le modèle caractérisé sur d'autres expériences en conditions non isothermes et (ou) non isobares.

3.1 Le modèle de transformation

Dans l'étude d'une réaction chimique la première étape consiste à caractériser le modèle de transformation, c'est-à-dire la description du déroulement de la réaction. Or la réaction se décompose en deux phénomènes, la germination et la croissance. C'est pourquoi décrire la façon dont se transforme la poudre revient principalement à décrire le mode de germination et le mode de croissance.

La **germination** est le processus d'apparition de la nouvelle phase, celle-ci étant jusqu'à présent absente. Dans les réactions étudiées la germination est supposée se dérouler en surface.

Le mode de germination peut être :

- **instantané** : les germes apparaissent instantanément en début de réaction,
- **différé** : les germes apparaissent au fur et à mesure du déroulement de la réaction sur la surface des grains qui reste disponible. Quand la germination est différée, on suppose que les germes apparaissent avec une certaine vitesse. Cette vitesse est la **fréquence surfacique de germination** notée γ qui s'exprime en nombre de germes par unité de surface et par unité de temps. Le paramètre γ est introduit par Soustelle et Pijolat [Soustelle-1997] et correspond à la vitesse spécifique de germination définie par Delmon [Delmon-1967]. C'est la grandeur caractéristique de la germination.

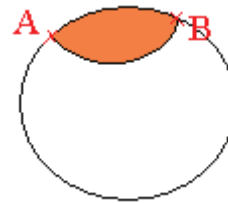
La **croissance** est le processus de progression de la nouvelle phase, c'est-à-dire le processus de grossissement des germes.

Le mode de croissance peut être :

- **instantané** : dès qu'un germe apparaît sur le grain, le grain change instantanément et intégralement de composition chimique, il prend la composition chimique de la nouvelle phase ;
- **anisotrope** : la vitesse de croissance dans la direction radiale est lente devant la vitesse de croissance dans les directions tangentielles à la surface du grain (figure 6) ;
- **isotrope** : la croissance a la même vitesse dans toutes les directions, le germe qui grossit est de forme sphérique. La différence entre ces deux derniers est présentée sur la figure 6.



Croissance anisotrope



Croissance isotrope

figure 6 Différence entre une croissance anisotrope et une croissance isotrope dans le cas d'un grain sphérique. Quand la croissance est anisotrope, la vitesse tangentielle est infinie, le germe recouvre donc instantanément toute la surface. Quand la croissance est isotrope le germe grossit avec la même vitesse en surface et en profondeur. Aux points A et B, les deux phases solides et la phase gazeuse sont présentes.

Enfin, il faut définir le sens du développement de la nouvelle phase qui se fait soit vers l'intérieur du grain, on parle alors de **développement interne**, soit vers l'extérieur du grain créant ainsi un vide à l'intérieur du à la disparition de la phase initiale, on parle alors de **développement externe**.

D'un point de vue quantitatif, la croissance est définie par la quantité de solide réactif qui disparaît par unité de temps qui est, à une constante près (nombre de moles initial), la dérivée temporelle du volume de la nouvelle phase. Pour la suite on appellera vitesse de croissance notée $V_c(t)$ la dérivée temporelle du volume de la nouvelle phase. Soustelle et Pijolat [Soustelle-1997] montrent que la vitesse de croissance est proportionnelle à une surface qui

est caractéristique du « lieu » de l'étape limitante. Car la croissance d'un germe se fait par des réactions chimiques successives, appelées étapes élémentaires par Soustelle [Soustelle-1990], qui se déroulent dans des zones réactionnelles différentes : soit à l'**interface externe** (gaz-nouvelle phase) ou à l'**interface interne** (nouvelle phase/phase initiale), soit en **diffusion** au sein de la nouvelle phase. Soustelle suppose que ces étapes sont à l'équilibre sauf une dont la vitesse est lente devant les autres, c'est l'**étape limitante**. La vitesse de croissance de la nouvelle phase est alors proportionnelle à une surface caractéristique de la zone réactionnelle où se déroule cette étape. Soustelle et Pijolat [Soustelle-1997] écrivent la vitesse de croissance sous la forme :

$$V_C(t) = \phi(t) e(t) V_{mA}$$

où ϕ est appelée la **réactivité surfacique de croissance** de l'étape limitante ($\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$), $e(t)$ est la surface où se déroule l'étape limitant la croissance (m^2) et où V_{mA} est le volume molaire de la phase initiale³ ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$).

Exemple d'impact du lieu de l'étape limitante sur la croissance :

On considère la croissance anisotrope d'un germe sur un grain, le grain étant sphérique de rayon 1, le sens de développement étant interne. Si l'étape limitant la croissance est une étape d'interface externe S_e , schématisée en gras sur la figure 7, $e(t)$ prend la valeur fixe égale à 4π . Si l'étape limitant la croissance est une étape d'interface interne S_i , schématisée en gras sur la figure 8, $e(t)$ est alors égale à $4\pi(1-r(t))^2$ où $r(t)$ est le rayon du germe à l'instant t . Dans le cas interne, la surface de l'interface étant plus petite que dans le cas externe, la croissance est plus rapide : une plus grande quantité de réactif est consommée par seconde.

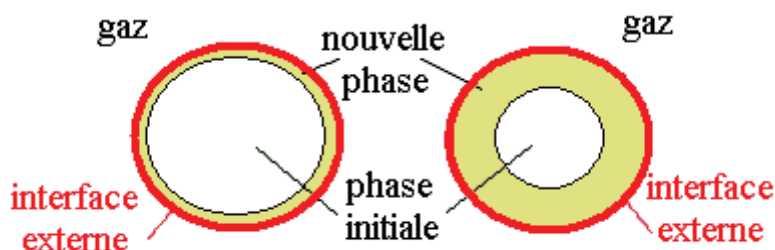


figure 7 Schéma d'un grain à deux instants d'évolution différents. L'étape limitante se déroulant en interface externe (cercle en gras), sa dimension ne varie pas au cours du temps.

³ La phase initiale est le solide A dans la réaction $A + G_1 \rightarrow B + G_2$

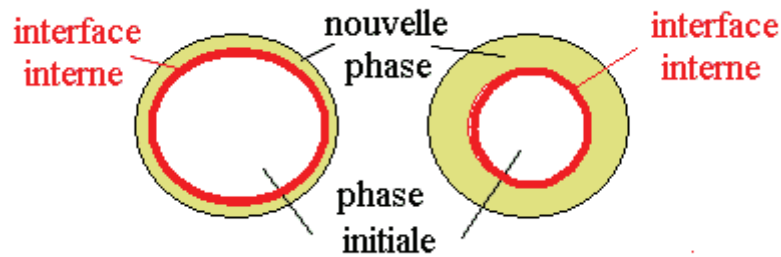


figure 8 Schéma d'un grain à deux instants d'évolution différents. L'étape limitante se déroulant en interface interne (cercle en gras), sa dimension diminue au cours du temps.

En résumé, le modèle de transformation est précisé par quatre données : le mode de germination, le mode de croissance, le sens du développement et le lieu de l'étape limitante. Perrin [Perrin-2003] énumère de façon la plus exhaustive possible l'ensemble des modèles de transformation possible pour des grains sphériques, cylindriques et des plaquettes (volume d'épaisseur négligeable). Quelques exemples de ces modèles de transformation sont donnés en annexe.

Cette étape de caractérisation du modèle de transformation est importante car :

- d'une part elle permet de comprendre comment, c'est-à-dire par quels phénomènes physiques, la phase initiale se transforme en la nouvelle phase,
- d'autre part, à l'issue de cette étape, on peut donner la relation entre les paramètres physico-chimique γ et ϕ et le degré d'avancement de la réaction, i.e.

$$\alpha(t) = F(\phi(t), \gamma(t))$$

En effet, le calcul du degré d'avancement repose sur un calcul **géométrique**, le calcul du volume d'un grain occupé par les germes. Ce calcul est simple dans le cas d'une croissance anisotrope car un grain n'est occupé que par un seul germe. Il devient complexe quand la croissance est isotrope, le grain est alors occupé par plusieurs germes qui se recouvrent en partie les uns sur les autres. Le nombre de germes à se former en fonction du temps est donné par la loi de germination gouvernée par le paramètre γ et le rayon des germes en fonction du temps est donné par la loi de croissance gouvernée par le paramètre ϕ

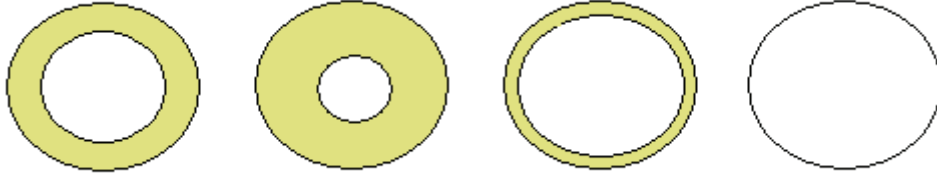


figure 9 Schéma de quatre grains à des degrés de transformation différents. La nouvelle phase est grisée. La germination est différée et la croissance est anisotrope.

Exemple du calcul du degré d'avancement dans le cas anisotrope :

Examinons en effet comment avec le modèle de transformation on calcule la vitesse de réaction dans le cas d'une germination différée et d'une croissance anisotrope (figure 9) en considérant les paramètres γ et ϕ constants dans le temps.

Soit t un instant donné, supposons que $t > \frac{r_0}{\phi V_{mA}}$ ⁴. Soit un grain donné de volume et de surface V_{r0} et S_{r0} . Soit τ l'instant de naissance du germe sur ce grain.

Si $\tau < \left(t - \frac{r_0}{\phi V_{mA}}\right)$, le temps de croissance est suffisamment long pour que le grain tout entier soit transformé, le degré d'avancement est alors égal à 1.

Si $\tau \geq \left(t - \frac{r_0}{\phi V_{mA}}\right)$, le rayon du germe est égal à $\phi V_{mA}(t - \tau)$, le degré d'avancement d'un tel

grain est alors égal à $1 - \left(1 - \frac{\phi V_{mA}(t - \tau)}{r_0}\right)^3$.

Pour toute date τ , la proportion des grains dont la germination a débuté à τ est $-\gamma S_{r0} \exp(-\gamma S_{r0} \tau)$ (densité de la loi exponentielle).

Le degré d'avancement de la poudre est alors égal à :

$$\alpha(t) = \int_0^{\frac{t - \frac{r_0}{\phi V_{mA}}}{\phi V_{mA}}} (-\gamma S_{r0}) \exp(-\gamma S_{r0} \tau) d\tau + \int_{\frac{t - \frac{r_0}{\phi V_{mA}}}{\phi V_{mA}}}^t \left(1 - \left(1 - \frac{\phi V_{mA}(t - \tau)}{r_0}\right)^3\right) (-\gamma S_{r0}) \exp(-\gamma S_{r0} \tau) d\tau$$

⁴ ϕV_{mA} est la vitesse de progression de l'interface en ms^{-1} . $\frac{r_0}{\phi V_{mA}}$ est le temps nécessaire pour qu'un germe

passse d'une taille nulle à une taille r_0 , le temps pour que le germe atteigne le centre du grain.

Comment détermine-t-on le modèle de transformation ?

A chaque modèle de transformation correspond une loi pour le degré d'avancement $\alpha(t) = F(\phi(t), \gamma(t))$ donc une loi de vitesse $\frac{d\alpha}{dt} = f(\phi(t), \gamma(t))$. Les expressions de ces lois ont été répertoriées par Sharp [Sharp-1966]. Ainsi, lors d'une étude d'une réaction chimique, on réalise des expériences en conditions isothermes et isobares et on compare les vitesses expérimentales aux courbes de vitesse tabulées. La forme de courbe qui s'ajuste le mieux aux données mesurées est retenue, elle détermine le modèle de transformation. Les travaux du département PROCESS, [Surla-2001], [Valdivieso-1997], [Brun-1999], [Bouineau-1998], [Viricelle-1995], montrent des exemples de tels ajustements.

En résumé :

L'objectif opérationnel d'une étude de cinétique est de pouvoir contrôler la réaction, i.e. d'établir la relation $\frac{d\alpha}{dt} = G(T, P)$ entre la vitesse de réaction et la température et la pression pour cela deux étapes présentées sur la figure 10 sont nécessaires :

- l'étape 1 consiste à établir la relation $\frac{d\alpha}{dt} = f(\phi(t), \gamma(t))$ (figure 10), c'est le résultat de la détermination d'un modèle de transformation grâce à une première série d'expériences réalisées en conditions isothermes/isobares (démarche explicitée ci-dessus),
- l'étape 2 consiste à établir les lois d'évolution de ϕ et γ en fonction de la température et la pression (figure 10) en réalisant une deuxième série d'expériences à différentes températures et différentes pressions.

Le paragraphe suivant décrit comment caractériser les lois d'évolution de ϕ et γ en fonction de la température et de la pression.

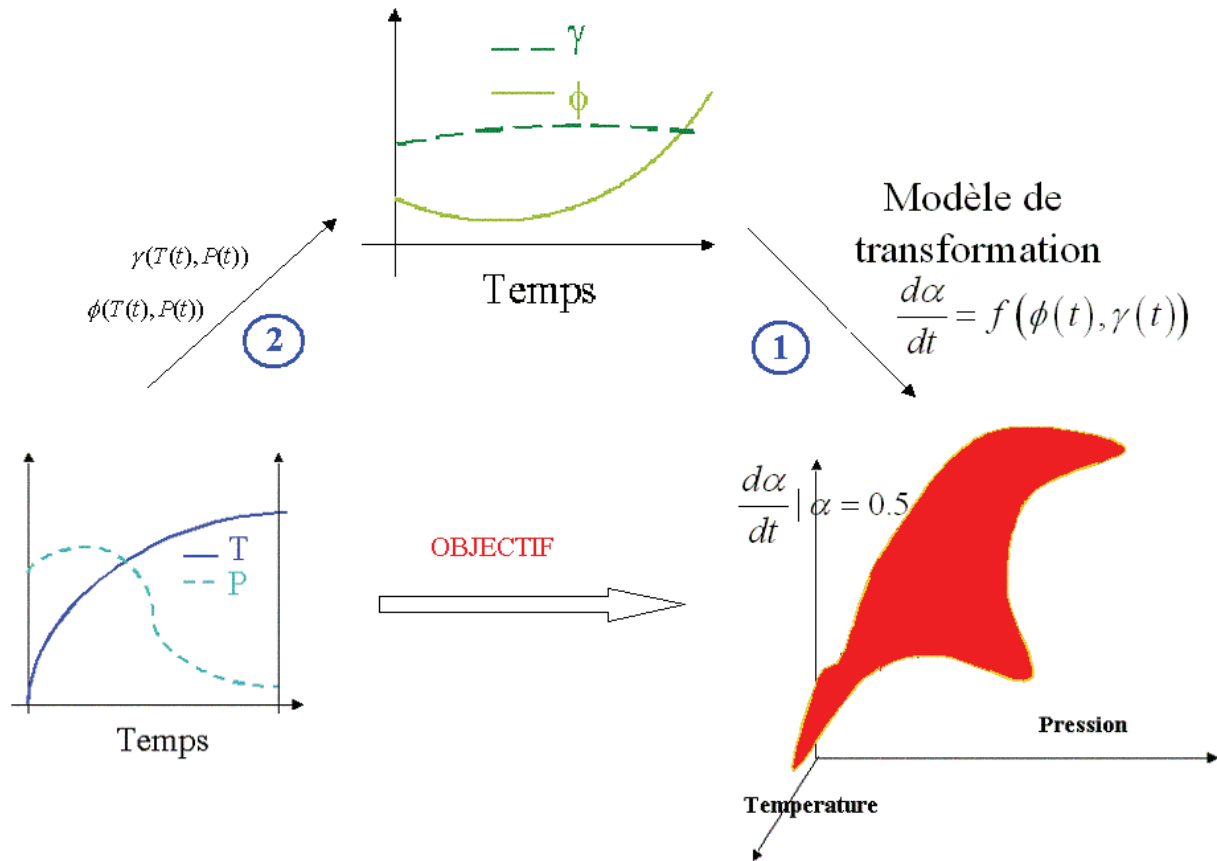


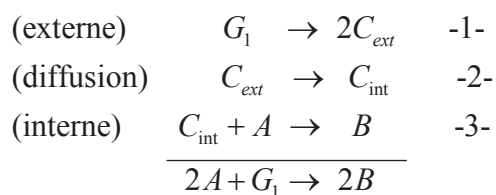
figure 10 Schéma de la démarche méthodologique en 2 étapes pour établir l'expression de la vitesse de réaction en fonction de la température et de la pression : (1) il faut déterminer le modèle de transformation et (2) le lien entre les paramètres de germination/croissance avec la température et la pression.

3.2 Lois d'évolution de la réactivité de croissance (ϕ) et de la fréquence surfacique de germination (γ) en fonction de la température et de la pression.

3.2.1 Détermination de la réactivité de croissance $\phi(T(t), P(t))$

Pour déterminer la dépendance de la réactivité de croissance en fonction des paramètres de température et de pression, on divise le mécanisme de croissance en étapes élémentaires, comme évoqué précédemment [Soustelle-1990].

Imaginons que le détail du mécanisme de croissance donne la décomposition suivante :



Cet exemple propose 3 étapes élémentaires se déroulant chacune dans des lieux différents : la première étape se situe à l'interface externe, il s'agit de la création de l'espèce C ; la deuxième étape est une étape de diffusion, l'espèce C diffuse au travers de la couche B produite ; la troisième étape est la formation de la nouvelle phase B grâce à la phase initiale A et à la présence de l'espèce C qui a diffusé.

Toutes les étapes sont supposées à l'équilibre sauf une, c'est l'étape limitante. C'est elle qui impose la vitesse de croissance et donc la forme de la loi $\phi(T(t), P(t))$. Par exemple en supposant que l'étape limitant la croissance se situe à l'interface interne, la vitesse de cette étape s'identifie alors à ϕ , ainsi :

$$\phi = k_3 [C_{int}]$$

où $[C_{int}]$ est la concentration en l'espèce C_{int} et k_3 est la constante cinétique de l'étape 3.

Pour les deux autres étapes, supposées à l'équilibre thermodynamique :

$$K_1 = \frac{[C_{ext}]^2}{P_{G_1}} \text{ et } K_2 = \frac{[C_{int}]}{[C_{ext}]}$$

où les grandeurs K_1 et K_2 sont des constantes thermodynamiques et P_{G_1} est la pression du gaz G_1 , $[C_{int}]$ et $[C_{ext}]$ étant les concentrations des espèces C_{int} et C_{ext} .

De plus on écrit que les constantes d'équilibre suivent la loi de Van't Hoff et la constante cinétique la loi d'Arrhenius, c'est-à-dire :

$$K_i = K_i^0 \exp\left(\frac{-\Delta H_i^0}{RT}\right) \text{ et } k_3 = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

où ΔH_i^0 est l'enthalpie standard de l'étape i, et K_i^0 est le terme entropique, R étant la constante des gaz parfaits et E_a est l'énergie d'activation.

L'expression de la réactivité surfacique s'écrit alors :

$$\phi(T, P) = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) K_2^0 \exp\left(\frac{-\Delta H_2^0}{RT}\right) \sqrt{K_1^0 \exp\left(\frac{-\Delta H_1^0}{RT}\right) P}$$

Pour la déshydroxylation de la kaolinite on obtient la loi suivante :

$$\phi(T, P_{H_2O}) = \frac{D_0 \sqrt{K_1^0 K_2^0 K_6^0}}{r_0} \exp \left(-\frac{E_a + \frac{\Delta H_1}{2} + \frac{\Delta H_2}{2} + \frac{\Delta H_6}{2}}{RT} \right) \left(1 - \frac{P_{H_2O}}{P_{eq}} \right)$$

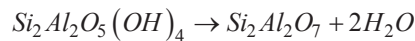
La signification des divers paramètres n'est pas explicitée ici car elle est analogue au cas d'école présenté ci-dessus.

Remarque : si plusieurs étapes se déroulent sur le même lieu réactionnel (lieu de l'étape limitante), on ne peut pas déterminer celle qui est limitante. Il existe alors plusieurs lois de dépendance entre ϕ et T et P, tout autant vraisemblables les unes que les autres. Ce sont les points expérimentaux qui permettront de discriminer les lois.

3.2.2 Détermination de la fréquence surfacique de germination $\gamma(T(t), P(t))$

En ce qui concerne l'évolution de γ en fonction de T et de P, on procède de façon similaire à la croissance en imaginant un mécanisme vraisemblable de germination et en le détaillant en étapes élémentaires. Les défauts ponctuels des solides sont les intermédiaires réactionnels qui interviennent dans ces mécanismes. Cependant, il existe à ce jour très peu de renseignements sur le phénomène de germination. L'étude de ces mécanismes est incertaine.

Par exemple, Perrin [Perrin-2003] propose un mécanisme de germination en quatre étapes pour la déshydroxylation de la kaolinite dont l'équation est la suivante :



Chacune de ces étapes peut être l'« étape limitante », la loi de γ en découle. Par exemple, si l'étape, qui correspond à la réaction entre un proton, un hydroxyde et un site d'adsorption libre pour former une molécule d'eau, deuxième étape dans le mécanisme proposé par Perrin [Perrin-2003] est celle qui limite la germination, la loi pour est alors :

$$\gamma_2 = k_{g2} \sqrt{\frac{1}{K_{g4}^{1/n} (K_{g1} K_{g4}^{1/n} + 1)}} \left(\frac{K_{g1} K_{g3} K_{g4}^{1/n}}{K_{g3} + P} \right) \left(1 - \frac{P}{K_{g1} K_{g2} K_{g3} K_{g4}^{1/n}} \right)$$

où k_{g2} est la constante cinétique de l'étape 2, K_{gi} la constante d'équilibre de l'étape i.

En résumé :

L'écriture des mécanismes réactionnels de croissance et de germination sous la forme d'étapes élémentaires, permet d'établir des lois paramétriques pour la réactivité surfacique de croissance ϕ et pour la fréquence surfacique de germination γ . Dans ce qui suit, la dépendance de ϕ et de γ en la pression et la température sera paramétrée par le vecteur ν pour ϕ : $\phi = \phi_\nu(T, P)$, et le vecteur η pour γ : $\gamma = \gamma_\eta(T, P)$. Le vecteur ν contient par exemple l'ensemble des constantes cinétiques et thermodynamiques des étapes élémentaires.

A la suite de ces deux étapes, on est en mesure de proposer les deux écritures suivantes :

- d'une part, $\frac{d\alpha}{dt} = f(\phi(t), \gamma(t))$ reliant vitesses de croissance et de germination à la vitesse de réaction,
- d'autre part, $\phi = \phi_\nu(T, P)$ et $\gamma = \gamma_\eta(T, P)$ reliant la température et la pression aux grandeurs physico-chimiques (vitesse de croissance et de germination).

Il s'agit alors de valider et estimer ces écritures.

3.3 Validation du modèle de transformation et estimation de ν et η

3.3.1 Test de pseudo-stationnarité

Pour obtenir la loi de la vitesse de croissance, on exprime la vitesse de chacune des réactions élémentaires en fonction des concentrations des espèces intermédiaires. On suppose [Soustelle-1990] alors que les systèmes sont pseudo-stationnaires, hypothèse qui traduit le fait que les concentrations des espèces intermédiaires ne varient pas au cours du temps. Cette hypothèse est importante car ainsi, la vitesse de croissance peut s'exprimer sans avoir à résoudre un lourd système d'équations différentielles.

Expérimentalement [Lalauze-1976], cette hypothèse se vérifie en comparant les courbes de vitesse obtenues par deux méthodes différentes.

3.3.2 Test du ϕE

On vérifie empiriquement [Soustelle 1997] que la vitesse de réaction a la même forme que la vitesse de croissance d'un germe.

Plus précisément qu'elle s'exprime sous la forme :

$$\frac{d\alpha}{dt}(t) = \phi(t) E(t, \phi(t), \gamma(t)) \quad (4)$$

où $E(t, \phi(t), \gamma(t))$ est entièrement déterminé par le modèle de transformation et son expression dépend naturellement des paramètres de germination et de croissance.

3.3.3 Estimation des paramètres

Les deux étapes précédentes étant réalisées, la connaissance de la réaction chimique est bien avancée. En effet on connaît :

- le modèle de transformation, c'est-à-dire le mode de croissance, le mode de germination, le lieu de l'étape limitante, le sens du développement et la caractérisation géométrique de la poudre,
- le modèle physico-chimique, c'est la description des mécanismes réactionnels de croissance et de germination à l'aide de plusieurs étapes élémentaires et donc c'est l'obtention des lois $\phi = \phi_\nu(T, P)$ et $\gamma = \gamma_\eta(T, P)$.

Il s'agit alors d'estimer les paramètres ν et η en question. Pour ce faire, il est nécessaire d'obtenir des points expérimentaux : $\phi_1, \dots, \phi_n$; $\gamma_1, \dots, \gamma_n$ correspondant respectivement aux valeurs de température et de pression suivantes : $(T_1, P_1), \dots, (T_n, P_n)$.

Estimation du vecteur ν (croissance)

L'estimation de la loi de ϕ en fonction de la température et de la pression peut être réalisée de deux façons :

- La première méthode consiste à exploiter l'écriture de la vitesse comme le produit de la réactivité de croissance et de la fonction d'espace.

Le principe est le suivant. L'expérience débute avec des conditions $(T, P) = (T_0, P_0)$. A un instant t_1 , la température est brutalement changée et fixée pour le reste de l'expérience à la valeur T_1 . Le rapport des vitesses d'avancement donne alors le rapport entre les réactivités. En effet en utilisant la continuité de la fonction d'espace on écrit :

$$\frac{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{t_1^+}}{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{t_1^-}} = \frac{\phi(T_1)E(t_1)}{\phi(T_0)E(t_1)} = \frac{\phi(T_1)}{\phi(T_0)}$$

De nouveaux sauts de température peuvent alors être réalisés soit au cours de la même expérience soit pour une expérience différente. De nouveaux rapports $\frac{\phi(T_2)}{\phi(T_0)}$ sont alors obtenus, et par conséquent une suite de valeurs de ϕ à une constante $\phi(T_0)$ près.

On procède de même pour obtenir les variations de ϕ avec la pression.

- La seconde consiste à estimer les paramètres $\phi(T_1)$, $\gamma(T_1)$ directement en ajustant le modèle numérique à l'expérience. Comme souvent quand il s'agit d'ajuster un modèle à une expérience, plusieurs jeux de paramètres conviennent (tâtonnement expérimental), il s'agit de la zone d'incertitude des paramètres. Cependant, la comparaison des deux méthodes entre elles permet de réduire considérablement les incertitudes qui reposent sur ϕ .

Estimation du vecteur η (germination)

En ce qui concerne γ , seule la deuxième méthode présentée ci-dessus est employée. L'ajustement est ici délicat : les courbes présentant la vitesse de réaction, courbes sur lesquelles s'effectuent l'ajustement ne permettent pas de discriminer les valeurs de γ . L'incertitude qui repose sur l'estimation de γ est grande.

3.3.4 Validation

Le modèle ainsi estimé est confronté à une expérience réalisée en conditions non isothermes et/ou non isobares. Si le modèle et l'expérience coïncident, l'objectif est atteint : un modèle prédictif peut être proposé.

En résumé :

On vient de voir que la démarche adoptée par le département PROCESS pour étudier une réaction de cinétique hétérogène se déroule en trois étapes qui visent à :

- déterminer un modèle donnant l'évolution de la vitesse de réaction avec les paramètres de germination et croissance,
- déterminer les lois d'évolution des paramètres de croissance et de germination avec la pression et la température,
- estimer et valider le modèle proposé.

A l'issue de cette étude, la cinétique de la réaction peut se prévoir en fonction de la pression et de la température. L'objectif est donc atteint. Cependant un certain nombre de limitations existe, ne permettant pas de résoudre tous les problèmes, de prévoir toutes les transformations gaz/solide. Certains solutions reposent sur de fortes approximations. Dans le paragraphe suivant, quelques points forts de la démarche sont relevés ainsi que ses principales limitations. Le département PROCESS a fait appel au département 3MI pour améliorer les modèles et les méthodes et repousser les limites d'utilisation de la méthodologie présentée ci-dessus.

3.4 Les atouts et les limites de la démarche

3.4.1 Les atouts

Un des principaux atouts de la démarche par rapport à ce qui est fait habituellement en cinétique hétérogène vient de sa rigueur.

Tout d'abord, le département PROCESS affiche la volonté de proposer des modèles prédictifs de la cinétique de réaction. Le modèle ne doit pas être seulement explicatif, il doit être suffisamment fiable pour pouvoir prévoir. Pour proposer un tel modèle, la géométrie de la poudre est décrite avec précision ainsi que les phénomènes de croissance et de germination. Entre autre, pour caractériser la loi d'évolution de la réactivité de croissance ϕ en fonction de la température et de la pression, on étudie précisément le processus permettant la croissance de la nouvelle phase en le détaillant en étapes élémentaires (analyse physico-chimique microscopique).

Ensuite, l'estimation des paramètres se fait par des moyens diversifiés afin de recouper les informations et de façon la moins automatique possible. Un grand soin est apporté à l'interprétation des valeurs estimées.

Enfin, toutes les étapes sont validées depuis les hypothèses qui permettent de modéliser jusqu'à l'inférence du modèle prédictif, celui-ci étant confronté aux expériences réalisées en conditions non isothermes et/ou non isobares.

En résumé, la transformation de chaque poudre est étudiée individuellement en analysant tous les phénomènes physico-chimiques qui interviennent. On ne se contente pas d'une loi de

vitesse approximative qui s'ajuste aux données mais on propose une loi de vitesse qui représente fidèlement les comportements chimiques supposés, la validation de cette loi se fait a posteriori en utilisant les données expérimentales.

3.4.2 Les limites

Les limites du modèle sont les suivantes :

- Tout d'abord, le calcul du degré d'avancement est principalement basé sur un calcul géométrique de volume. Dans les cas de germination différée et croissance isotrope, le calcul est compliqué voir inexistant pour certaines formes de grains. Par exemple dans le cas d'un grain cubique, le calcul du volume de l'intersection d'un germe et du grain dépend de la localisation du germe à la surface du grain. Il n'existe donc pas de modèle pour interpréter la transformation du carbonate de calcium dont les grains sont cubiques comme le montre la figure 2. Pour décrire la transformation de cette poudre on utilise un calcul effectué sur des grains sphériques.
- De plus, les calculs sont effectués et tabulés sans prendre en compte la distribution granulométrique. Or comme le montre la figure 2 la taille des grains est très variable.
- Enfin, les calculs sont effectués et implémentés en conditions isothermes et isobares. Ils sont simples et s'écrivent sous forme analytique. Cependant, en dépit de tous les soins apportés à la réalisation des expériences les réactions commencent souvent alors que la température et la pression ne sont pas encore stabilisés.

Les méthodes d'estimation sont également limitées car elles ne permettent pas la quantification des incertitudes qui reposent sur les paramètres du modèle, conséquences directes de la variabilité de la mesure, mais également de l'inexactitude du modèle (les hypothèses simplificatrices sont nombreuses).

Enfin, le processus de germination est mal connu. Très peu de travaux existent sur ce sujet, l'écriture des mécanismes élémentaires menant à la formation d'un germe est difficile et l'estimation des paramètres délicate.

4 Positionnement de la thèse

Ces travaux de thèse viennent directement répondre aux insuffisances soulevées au sein de la démarche adoptée par le département PROCESS. Le travail décrit ci-après concerne le modèle et son implémentation (les résultats sont présentés aux chapitres 1 et 2), les méthodes d'estimations (les résultats sont présentés au chapitre 3), et le processus de germination (les résultats sont présentés au chapitre 4).

L'objectif du chapitre 1 est de revisiter et d'assouplir les hypothèses du modèle et de donner une expression générale de la vitesse de réaction dans un cadre élargi. L'évaluation numérique de cette expression est abordée dans le chapitre 2. L'utilisation de la méthode de Monte Carlo paraît bien adaptée car elle conserve la souplesse de la nouvelle approche.

L'objectif du chapitre 3 porte sur l'estimation des paramètres du modèle et plus précisément sur la quantification des incertitudes qui reposent sur les paramètres estimés.

Le dernier chapitre de la thèse répond, quant à lui, à deux objectifs complémentaires : approfondir la compréhension du processus de germination d'une part et permettre une estimation plus robuste des paramètres de germination, ce deuxième objectif étant la conséquence des résultats du chapitre 3.

Annexe 1 : quelques exemples de modèles de transformation

1^{er} cas : germination instantanée et croissance anisotrope. Dans ce modèle on peut imaginer tous les types possibles de développement et tous les lieux possibles pour l'étape limitante.

2^{ème} cas : germination différée et croissance instantanée. La croissance étant instantanée, il n'y a plus la notion d'étape limitante, toutes les vitesses des étapes élémentaires constituant le mécanisme de croissance sont infinies. Le développement peut être interne ou externe.

3^{ème} cas : germination différée et croissance anisotrope. Le développement de la nouvelle phase peut être interne ou externe. L'étape limitante peut être à l'interface interne, externe ou une étape de diffusion.

4^{ème} cas : germination différée et croissance isotrope. Le développement peut être interne ou externe. L'étape limitante peut être à l'interface interne ou externe¹.

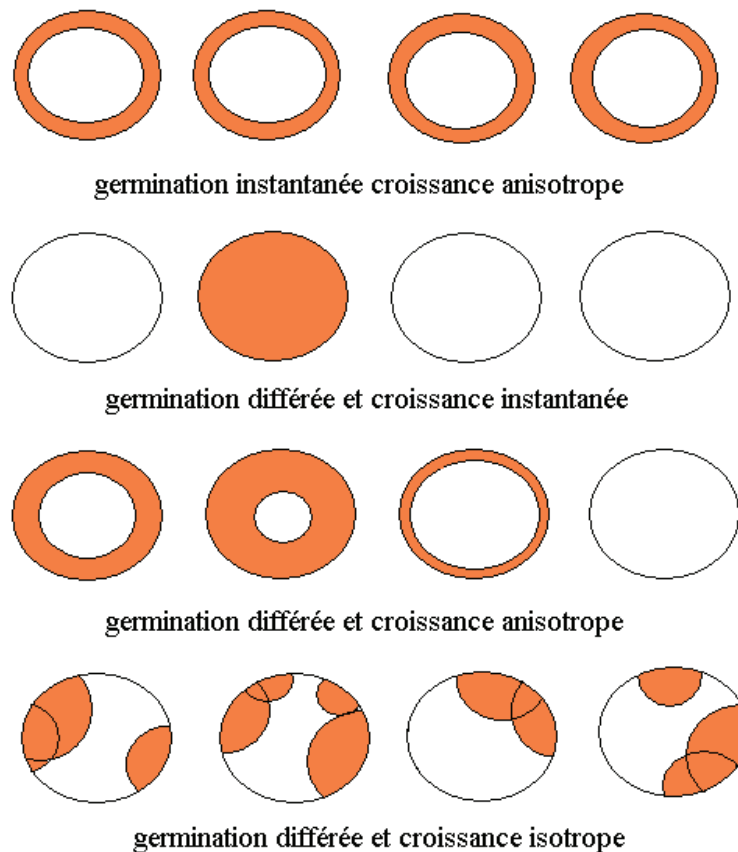


figure 1 Comparaison de différents modèles de transformation.

¹ Si l'étape limitante était une étape de diffusion, la vitesse de croissance serait infinie aux « coins du germe » car l'épaisseur de la couche est nulle en ces points. De proche en proche, la croissance serait anisotrope.

Annexe 2 : les bilans matières et thermiques ayant lieu au sein des fours

La fabrication industrielle de composés chimiques, comme la chaux par exemple, s'effectue dans des fours à haute température. On cherche le bilan de matière à l'intérieur du four où se déroule la réaction. A tout instant on veut être capable de quantifier l'avancement de la fabrication.

Pour obtenir le bilan matière on écrit les équations de conservation de la matière qui sont du type suivant, par exemple pour le gaz réactant :

$$\frac{\partial}{\partial t}(c_{G1}) = -v - \text{div}(N_{G1}) \quad (1)$$

où c_{G1} est la concentration du gaz G1 en mol m^{-3} , N_{G1} est le flux de gaz en $\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$, v est la vitesse de réaction en $\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-3}$.

Aux mouvements de matière s'ajoutent des phénomènes de transfert thermique (réaction chimique endo ou exothermique, transfert de chaleur par conduction ou convection, échange de chaleur avec l'extérieur). L'équation de la conservation de la quantité de chaleur est du type :

$$C_{vp} \frac{\partial T}{\partial t} = v(-\Delta_r H) - \text{div}(-\lambda \text{grad}(T)) \quad (2)$$

où C_{vp} est la capacité calorifique, $\Delta_r H$ est la chaleur de réaction, λ est la conductivité.

Au vu de ces équations on remarque, d'une part, que les deux bilans sont couplés et d'autre part, que la résolution de ce problème de dimension macroscopique (échelle du four) passe par l'obtention de la vitesse de la réaction (étude cinétique), c'est-à-dire par une observation microscopique de la transformation.

Chapitre 1

Le modèle stochastique

Dans certains cas de transformation chimique, le calcul de la vitesse de réaction est délicat. En particulier quand les réactions sont des transformations de poudre par germination croissance où les deux processus sont simultanés. En effet, il existe une compétition entre l'apparition des germes et leur croissance, ainsi les calculs qui en résultent sont complexes. Ceux-ci, développés à l'origine par Mampel [Mampel-1940], sont intrinsèquement dépendants de la géométrie : les seuls calculs aboutis concernent des formes géométriques simples (sphère, cylindre ...) et les situations plus complexes où la température et la pression varient avec le temps ne sont pas abordées.

Le premier objectif de cette thèse repose en grande partie sur une relecture des hypothèses de Mampel en adoptant une vision stochastique. Ce formalisme probabiliste conduit naturellement à un raisonnement différent et à une modélisation plus souple qui permet de prendre en compte les situations non isothermes non isobares et d'étudier des poudres comportant des grains de forme et taille diverses.

Ce premier chapitre se divise en cinq parties.

- La première partie présente le cadre du modèle de Mampel, ses limitations et les travaux développés dans la discipline depuis 1940.
- Dans la deuxième partie les hypothèses du modèle sont revisitées et explicitées clairement au niveau probabiliste.
- Dans la troisième partie, on développe un raisonnement, analogue à celui introduit historiquement par Kolmogorov [Kolmogorov-1937], menant aux expressions des degrés d'avancements pour un grain et pour une poudre.
- On vérifie dans la quatrième partie que les calculs ainsi développés sont cohérents avec les calculs existants.
- La dernière partie présente plusieurs élargissements du cadre de la modélisation.

Ces résultats ont été en partie présentés aux *Journées de Statistique 2003* [Helbert-2003].

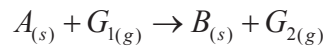
1 Analyse de l'existant

1.1 Le modèle de Mampel

Le modèle existant date de 1940 et est attribué à Mampel [Mampel-1940] car il a été le premier à publier les détails des calculs, ces calculs étant déjà effectués dans des parties annexes non publiées de Johnson et Mehl [Johnson-1939].

On se place dans le cadre physico-chimique suivant :

- L'équation de la réaction étudiée est la suivante :



- Le solide étudié $A_{(s)}$ est une poudre. La transformation de cette poudre se déroule par germination aléatoire en surface et croissance isotrope. Le sens de développement est interne et l'étape limitant la réaction se situe à l'interface interne.
- La réaction se déroule en conditions isothermes et isobares si bien que les vitesses de germination et de croissance sont constantes dans le temps.

Dans ce cadre, l'objectif est d'exprimer à tout instant le degré d'avancement de la réaction, c'est-à-dire la proportion du solide transformé.

Pour ce faire, le raisonnement est entièrement basé sur l'évolution de la transformation d'un grain moyen. Le grain est de taille r_0 , son volume est V_{r0} et sa surface est S_{r0} . Le raisonnement se divise en deux parties :

- On découpe le volume en surfaces concentriques S_ρ à la profondeur ρ , $\rho \leq r_0$, le degré d'avancement est alors $\alpha(t) = \int_0^{r_0} (1 - \omega(\rho, t)) S_\rho d\rho$ où $\omega(\rho, t)$ est la proportion moyenne de la surface S_ρ non transformée à l'instant t .
- On calcule $\omega(\rho, t)$. Ce calcul est simple si tous les points de la surface S_ρ ont la même probabilité de n'être pas atteints (ou transformés) à l'instant t .

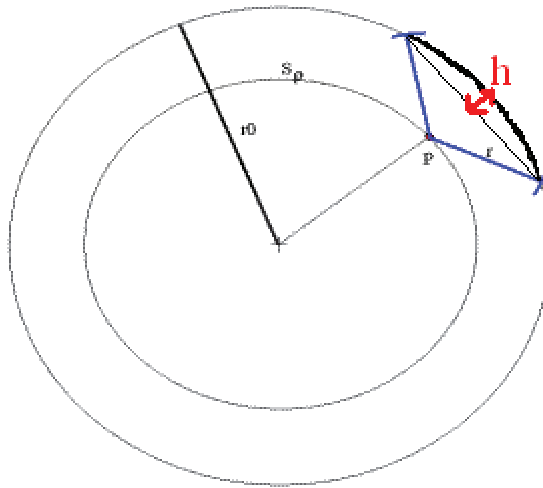


figure 1 Schéma 2D de la boule de rayon r_0 et de la calotte sphérique de hauteur h et dont l'origine P appartient à la sphère S_p .

Exemple de raisonnement dans le cas sphérique :

- $\alpha(t) = \int_0^{r_0} (1 - \omega(\rho, t)) 4\pi\rho^2 d\rho$
- $\omega(\rho, t)$ est la proportion moyenne de la surface S_p non atteinte, c'est encore la probabilité qu'un point P quelconque de S_p ne soit pas atteint à l'instant t . Or le point P n'est pas atteint à l'instant t , s'il n'est pas atteint par un germe né à la date τ pour toutes les dates $\tau \leq t$. Le calcul de cette probabilité est directement lié au calcul de la surface de la calotte sphérique de rayon r_0 et de hauteur $h = \frac{r(\tau, t)^2}{2r_0}$ où $r(\tau, t)$ est le rayon d'un germe né à τ .

Limites du cadre :

Le fait que les conditions de température et de pression soient fixes dans le temps est très restrictif et ne correspond pas à ce qui se passe en milieu industriel. Car le contrôle industriel repose en effet sur les variations de température et de pression avec le temps.

Limites du raisonnement :

On remarque que ce raisonnement repose intrinsèquement sur des considérations géométriques. D'une part, l'expression de $\alpha(t)$ utilise la propriété que le volume peut se

découper en surfaces concentriques. D'autre part, le calcul de $\omega(\rho, t)$ vient du fait que tous les points situés à la même profondeur sont équivalents par rapport au processus de germination. Il n'en est pas de même pour d'autres formes géométriques comme le cube par exemple. Tout le raisonnement est alors à revoir quand on change de forme.

1.2 Depuis Mampel ...

La question qui se pose est la suivante : existe-t-il des travaux qui ont fait évoluer le modèle de Mampel et plus généralement la modélisation de réactions solide/gaz où la transformation se déroule par germination aléatoire en surface et croissance déterministe ? Si non, existe-t-il des modèles développés au sein d'autres sciences qui peuvent s'avérer très intéressants ?

1.2.1 La germination/croissance en cinétique hétérogène

Dans le domaine de la cinétique hétérogène, à notre connaissance, aucune étude ne porte sur l'élargissement de la modélisation pour l'étude des transformations de poudre par germination aléatoire en surface et croissance interne. La raison est la suivante : les calculs existants de Mampel ne sont pas utilisés, même dans les cas simples correspondant aux hypothèses du modèle (grains sphériques, conditions isothermes et isobares). Les calculs utilisés sont ceux d'Avrami [Avrami-1939], introduits historiquement en sciences des matériaux, modèle où la germination est supposée aléatoire dans le volume (et non en surface comme dans le contexte du modèle de Mampel). Dans ce contexte de germination en volume, c'est Johnson et Mehl [Johnson-1939], puis Avrami [Avrami-1939] qui ont déposé les premières formules mathématiques démontrées pour l'évaluation de la vitesse de réaction, le raisonnement ayant été introduit historiquement par Kolmogorov [Kolmogorov-1937]. Erofeev [Erofeev-1946] a ensuite généralisé ce modèle pour un nombre important de germes. Le degré d'avancement de la réaction s'exprime alors à l'aide d'une fonction exponentielle. Du fait de sa simplicité par rapport à la complexité des calculs de Mampel, cette écriture est utilisée en cinétique hétérogène car elle s'ajuste correctement aux courbes expérimentales d'allure sigmoïdale, bien qu'elle soit utilisée en dehors de son cadre d'application.

Les seuls calculs existants pour modéliser le degré d'avancement d'une réaction hétérogène mettant en jeu des phénomènes de germination en surface et croissance isotrope sont ceux de Mampel et Johnson et Mehl.

La problématique qui nous intéresse étant à l'interface entre plusieurs sciences : les mathématiques appliquées et la cinétique hétérogène, la recherche d'information est difficile. D'une part, les modèles probabilistes similaires sont bien cachés au sein de disciplines diverses : sciences des matériaux, thermochimie, biochimie etc. D'autre part, les écrits portant sur des transformations de solides par germination/croissance comportent une information limitée sur les aspects de modélisation. Cependant, un ensemble de travaux sur les modèles de germination aléatoire présente des résultats intéressants : introduits par Eder [Eder-1996] puis repris par Micheletti, Capasso et Burger [Micheletti-2000], [Burger-2001] ces travaux donnent une modélisation stochastique de la cristallisation de polymères dans des champs de température. On développe dans le paragraphe suivant le principe de leur démarche.

1.2.2 L'approche probabiliste de Burger et al.

Le contexte :

Le matériau initial se cristallise sous l'action de la température. Des germes se créent aléatoirement à l'intérieur du volume : le germe va alors grossir, c'est le processus de formation d'un cristal. Ce cristal grossit librement dans la partie non encore transformée du matériau. Sa progression s'arrête quand il rencontre un autre cristal. La germination aléatoire est caractérisée par la vitesse de germination. La croissance est déterministe et est caractérisée par la vitesse de croissance. Ces deux quantités dépendent de la température du matériau. Dans ce contexte, la température est fonction du temps et de l'espace : à tout instant le champ de température au sein du matériau n'est pas constant. Le champ de température du matériau dépend de deux sources de chaleur : une source externe, celle du four et une interne, la chaleur latente, chaleur produite par le changement de phase du solide initial.

La problématique :

D'une part, on désire connaître l'évolution du degré de cristallisation en fonction du temps. D'autre part, on veut connaître l'évolution de la morphologie du matériau dont en dépend ses propriétés mécaniques. Ainsi on cherche à dénombrer le nombre de cristaux qui occupent le polymère à l'instant final et d'évaluer la surface de l'interface entre ces différents cristaux.

Les différences :

Tout d'abord les hypothèses sont différentes :

- La germination est aléatoire en volume, modélisée par un processus spatio-temporel de Poisson hétérogène en espace et en temps [Micheletti-2000], [Burger-2001].
- Le champ de température est spatial et il est le résultat de la résolution de l'équation de la chaleur [Eder-1996] [Burger-2002].
- La croissance, déterministe, n'est pas isotrope du fait des variations de la température en fonction de l'espace [Burger-2002].

Les grandeurs recherchées sont différentes car dans le cas de la cristallisation, on s'intéresse à la morphologie du matériau résumée en le nombre final de cristaux occupant le matériau et en la surface de l'interface entre cristaux. On recherche aussi le degré de cristallisation, grandeur similaire cette fois au degré d'avancement de notre contexte.

La démarche :

Du fait de la non homogénéité de la température, les raisonnements développés pour atteindre les grandeurs recherchées mettent principalement en œuvre des techniques de résolution d'équations aux dérivées partielles. Le raisonnement que nous proposons pour calculer le degré d'avancement de la réaction sur un grain :

- est proche de celui utilisé pour décrire le degré de cristallisation du matériau car il repose sur la même définition du volume occupé à un instant t donné, les prémices ayant été introduites par [Kolmogorov-1937],
- s'en éloigne pour les toutes les différences citées ci-dessus.

La notion de poudre comme collection de grains est absente de la problématique de cristallisation.

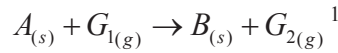
2 Les hypothèses du modèle proposé

L'objectif est ici de revisiter les hypothèses du modèle de Mampel, en les explicitant clairement au niveau probabiliste. On rejoint en cela le travail premier de Kolmogorov [Kolmogorov-1937].

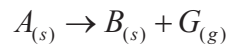
Les hypothèses de la modélisation concernent la réaction, la poudre, la germination et la croissance.

2.1 La réaction (HR)

Les transformations étudiées sont des réactions ou des décompositions thermiques. L'équation d'une réaction est de la forme :



Celle d'une décomposition thermique est :



La transformation du solide A s'effectue par germination en surface et croissance interne sous l'action de la température et la pression. La température et la pression auxquelles est soumis le solide A varient au cours du temps mais sont constantes en espace (dans le solide).

2.2 La poudre (HP)

Une poudre est composée d'une infinité de grains identiques de **forme quelconque**. Tous les grains de la poudre se transforment indépendamment les uns des autres et subissent le même processus stochastique de transformation.

Notation 1

Soit un grain de taille r_0 .

On note S_{r_0} , la surface externe du grain, interface entre la phase initiale et la phase gazeuse, V_{r_0} la partie de $\mathbb{R}^3$ qui constitue le grain, $\text{surf}(S_{r_0})$ la mesure de S_{r_0} et $\text{vol}(V_{r_0})$ la mesure de V_{r_0} .

¹ L'indice (s) indique la phase solide et l'indice (g) la phase gazeuse.

Remarque : dans la suite, afin d'alléger les expressions, on notera de façon identique le lieu géométrique S_{r_0} (resp. V_{r_0}) et sa mesure $\text{surf}(S_{r_0})$ (resp. $\text{vol}(V_{r_0})$). Le contexte permettra au lecteur de déterminer simplement s'il s'agit d'un ensemble ou de sa mesure.

2.3 La germination (HG)

On suppose que les hypothèses (HR) et (HP) sont réalisées. On définit alors le processus de germination sur un grain de taille r_0 . Il s'agit du processus d'apparition des germes dans l'espace (c'est-à-dire sur la surface extérieure du grain S_{r_0}) et dans le temps. Afin de définir le processus et d'en donner la loi, on définit l'espace sur lequel le processus est défini, suivant en cela [Ikeda-1981].

Définition 1

On appelle p , fonction ponctuelle sur S_{r_0} , toute application de D_p dans S_{r_0} où D_p est une partie finie ou dénombrable de $[0, +\infty[$.

Le résultat de l'application peut être interprété comme une suite de points $(p(t_k))_{k=1,2,\dots}$ de S_{r_0} avec $t_1 < t_2 < \dots < t_n < \dots$.

Autrement dit, il s'agit de l'application qui fait correspondre à chaque instant t_k de naissance d'un germe, $p(t_k)$ son lieu de naissance sur la surface du grain.

Une telle application définit une cartographie des germes, chaque germe étant caractérisé par le couple (instant de naissance, lieu de naissance)

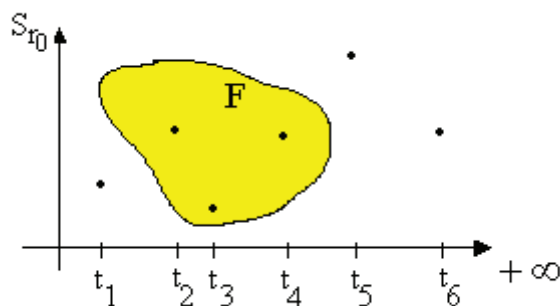


figure 2 Cartographie d'une application ponctuelle de $\{t_1, \dots, t_6\}$ dans S_{r_0} .

Définition 2

On munit l'espace d'état $[0, +\infty[\times S_{r_0}$ de sa tribu borélienne $\mathcal{F} = \mathcal{B}([0, +\infty[\times S_{r_0})$.

Il s'agit de la plus petite tribu engendrée par $\{[0, t] \times U ; t \geq 0 ; U \in \mathcal{B}(S_{r_0})\}$

Définition 3

On associe à toute fonction ponctuelle p la mesure de comptage N définie par :

$$\forall U \in \mathcal{B}(S_{r_0}), \quad \forall t \geq 0 \quad N([0, t] \times U) = \text{card}\{s \in D_p ; s \leq t, p(s) \in U\}$$

Commentaires :

La vérification que N est une mesure à valeurs dans $\mathbb{N}$ est immédiate.

$N([0, t] \times U)$ est le nombre de germes qui sont apparus sur U avant la date t .

Sur la figure 2, $N(F) = 3$.

Définition 4

Soit $\Pi_{S_{r_0}}$ l'espace de toutes les fonctions ponctuelles sur S_{r_0} et $\mathcal{B}(\Pi_{S_{r_0}})$ la plus petite tribu qui rend mesurables les fonctions :

$$p \in \Pi_{S_{r_0}} \rightarrow N(F) \quad \text{où} \quad F \in \mathcal{F}$$

Hypothèse 1

Pour $(\Omega, \mathcal{F}, P)$ un espace probabilisé, soit une application mesurable :

$$(\Omega, \mathcal{F}, P) \rightarrow (\Pi_{S_0}, \mathcal{B}(\Pi_{S_0}))$$

$$\omega \rightarrow p(\omega)$$

vérifiant :

(i) Pour tout élément F de $\mathcal{F}$, la variable aléatoire $N(F)$ est d'espérance

$$n(F) = \iint_{(t,\sigma) \in F} \gamma(t) dt d\sigma \text{ où } \gamma \text{ est une fonction continue de } [0, +\infty[\text{ dans } [0, +\infty[.$$

(ii) Si F_1 et F_2 sont deux éléments disjoints de $\mathcal{F}$ alors les variables $N(F_1)$ et $N(F_2)$ sont indépendantes.

$$(iii) \quad \forall t \geq 0, \forall S \subset S_{r_0}, \frac{P(N([t, t+h] \times S) \geq 2)}{P(N([t, t+h] \times S) = 1)} \xrightarrow{h \downarrow 0} 0$$

Le paramètre γ est appelé **la fréquence surfacique de germination**, il s'exprime en nombre de germes par unité de surface et par unité de temps. Les conditions de température et de pression varient dans le temps, donc γ est une fonction du temps.

Définition 5

On appelle processus de germination, le processus $N = (N(F))_{F \in \mathcal{F}}$ vérifiant l'Hypothèse 1.

Si $\mathcal{F}_t = \mathcal{B}([0, t] \times S_{r_0})$, où $t \geq 0$, on appelle processus de germination arrêté à l'instant t , le processus N indexé par les seules parties de la tribu $\mathcal{F}_t$, c'est-à-dire le processus $N_t = (N(F))_{F \in \mathcal{F}_t}$.

Théorème 1

Le processus $N = (N(F))_{F \in \mathcal{F}}$ est un processus spatio-temporel de Poisson d'intensité

$$n(F) = \iint_{(t,\sigma) \in F} \gamma(t) dt d\sigma \text{ où } F \in \mathcal{F}.$$

En particulier, $\forall F \in \mathcal{F}$, la variable aléatoire $N(F)$ est de loi de Poisson d'espérance

$$n(F) = \iint_{(t,\sigma) \in F} \gamma(t) dt d\sigma.$$

Preuve du Théorème 1 dans le cas où γ est constant:

Lemme 1

Soit $S \in \mathcal{B}(S_{r_0})$ fixé. On note $X_t = N([0, t] \times S)$.

X_t est de loi de Poisson d'espérance $\int_0^t \int_S \gamma d\sigma du$.

Preuve du Lemme 1 [Renyi-1961] :

Pour tout k élément de $\mathbb{N}$, et pour tout $t > 0$ on note $W_k(t) = P(N([0, t] \times S) = k)$.

Le point (iii) indique que, si t tend vers 0, on peut négliger le fait la probabilité qu'il y ait plus de deux germes qui apparaissent devant la probabilité qu'il y en ait qu'un, c'est-à-dire :

$$(1) \quad \lim_{t \rightarrow 0} \frac{1 - W_0(t) - W_1(t)}{W_1(t)} = 0,$$

ou encore,

$$(2) \quad \lim_{t \rightarrow 0} \frac{1 - W_0(t)}{W_1(t)} = 1.$$

On remarque que $W_0(0) = 1$ et que $W_k(0) = 0$ pour $k \geq 1$. Le point (ii) ainsi que le fait que $W_0(t)$ est une fonction monotone décroissante du temps impliquent que

$$W_0(t+s) = W_0(t)W_0(s)$$

on a donc

$$(3) \quad W_0(t) = \exp(-\mu t) \quad \text{avec } \mu > 0$$

Il s'agit alors de trouver l'expression de $W_k(t)$.

D'après (1) on remarque que pour tout k plus grand que 2,

$$(4) \quad \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{W_k(\Delta t)}{\Delta t} = 0$$

Comme $W_k(0) = 0$ pour $k \geq 1$, (4) peut s'écrire $W_k'(0) = 0$.

On suppose que k germes apparaissent dans $[0, t + \Delta t]$, ils peuvent se répartir de la sorte : k avant t et 0 dans $[t, t + \Delta t]$ ou $k-1$ avant t et 1 dans $[t, t + \Delta t]$ ou moins de $k-2$ avant t et au moins 2 dans $[t, t + \Delta t]$.

Ainsi, d'après (ii),

$$(5) \quad W_k(t + \Delta t) = W_k(t)W_0(\Delta t) + W_{k-1}(t)W_1(\Delta t) + R$$

où d'après (4) $R = o(\Delta t)$.

En tenant compte de (2) et de (3), on obtient :

$$(6) \quad W_k'(t) = \mu(W_{k-1}(t) - W_k(t)) \text{ pour } k \geq 1$$

Nous avons ainsi obtenu pour les $W_k(t)$ un système d'équations différentielles facile à résoudre en posant $V_k(t) = W_k(t) \exp(-\mu t)$. La résolution par récurrence donne :

$$W_k(t) = \frac{(\mu t)^k}{k!} \exp(-\mu t)$$

D'après (1) de l'Hypothèse 1, on identifie le paramètre μ à γS .

On utilise des arguments classiques pour étendre ce résultat à tout élément F de $\mathcal{F}$.

Interprétation du Théorème 1 :

Ce théorème que l'on retrouve dans [Stoyan-1987] signifie que pour toute partie mesurable F de $\mathbb{R}^+ \times S_{r_0}$, le nombre de germes qui apparaît sur F , $N(F)$, est une variable aléatoire

discrète à valeurs dans $\mathbb{N}$ tq $\forall k \in \mathbb{N}, P(N(F) = k) = \frac{(n(F))^k}{k!} \exp(-n(F))$ où

$n(F) = \iint_{(t,\sigma) \in F} \gamma(t) dt d\sigma$ est l'espérance de $N(F)$. La figure 3 donne l'allure de la distribution

pour $n(F) = 2$. L'expression $\gamma(t) dt d\sigma$ représente le nombre moyen de germes qui apparaît sur $[\sigma, \sigma + d\sigma]$ (élément infinitésimal de l'espace) pendant $[t, t + dt]$ (élément infinitésimal de temps).

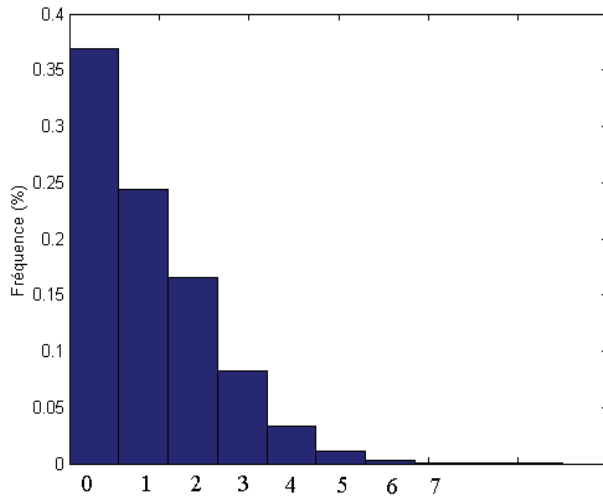


figure 3 Distribution de la loi de Poisson d'espérance pour $n(F) = 2$.

2.4 La croissance (HC)

On pose l'hypothèse suivante :

Hypothèse 2

Soit V_{mA} le volume molaire de la phase initiale.

Soit V le volume occupé à l'instant t .

On suppose qu'il existe une fonction $\phi : [0, +\infty[\rightarrow [0, +\infty[$ et une fonction $S_{\text{limitante}} : [0, +\infty[\rightarrow [0, +\infty[$ telles que :

$$\forall t \geq 0, \quad \frac{dV}{dt} = \phi(t) V_{mA} S_{\text{limitante}}(t).$$

La fonction ϕ est appelée **la réactivité surfacique de croissance** et s'exprime en moles par unité de surface et par unité de temps. Les conditions de température et de pression varient dans le temps, donc ϕ est une fonction du temps.

Cette hypothèse signifie que la croissance est limitée par une étape d'interface. $S_{\text{limitante}}$ est la mesure de la surface où se déroule l'étape limitante.

Notation 2

$\forall t \geq 0$, on pose $\Phi(t) = \int_0^t \phi(u) du$ et $\forall 0 \leq \tau \leq t$, on note $r(\tau, t)$ le rayon d'un germe né à τ .

Proposition 1

Si l'Hypothèse 2 est vérifiée et si on suppose que la croissance est interne et limitée par une réaction d'interface interne alors :

$$\forall t \geq 0, \quad \forall \tau \in [0, t], \quad r(\tau, t) = \int_{\tau}^t \phi(u) V_{mA} du = V_{mA} (\Phi(t) - \Phi(\tau))$$

Preuve :

Le sens de développement étant supposé interne on a : $\frac{dV}{dt} = S_{\text{interne}}(t) \frac{dr}{dt}$

La croissance étant limitée par une réaction d'interface interne on a $\forall t > 0, \quad S_{\text{limitante}}(t) = S_{\text{interne}}(t)$.

Ainsi, on obtient la relation suivante : $\forall t \geq 0, \quad \frac{dr}{dt} = \phi(t) V_{mA}$

2.5 Discussion sur les hypothèses

La réaction

On suppose que la transformation se déroule par germination et croissance. Cette hypothèse se vérifie expérimentalement quand on regarde des photographies de monocristaux obtenues au MEB (microscope électronique à balayage). La figure 4 montre l'apparition de germes de sulfate de lithium anhydre en surface d'un grain de sulfate de lithium monohydraté.

Dans l'hypothèse (HR) sur la réaction, on suppose que la température et la pression ne dépendent pas de l'espace. Cette hypothèse est justifiée par le fait que l'échantillon dont on étudie la transformation est de masse faible si bien qu'on peut négliger les gradients de température qui existent au cœur de la poudre.

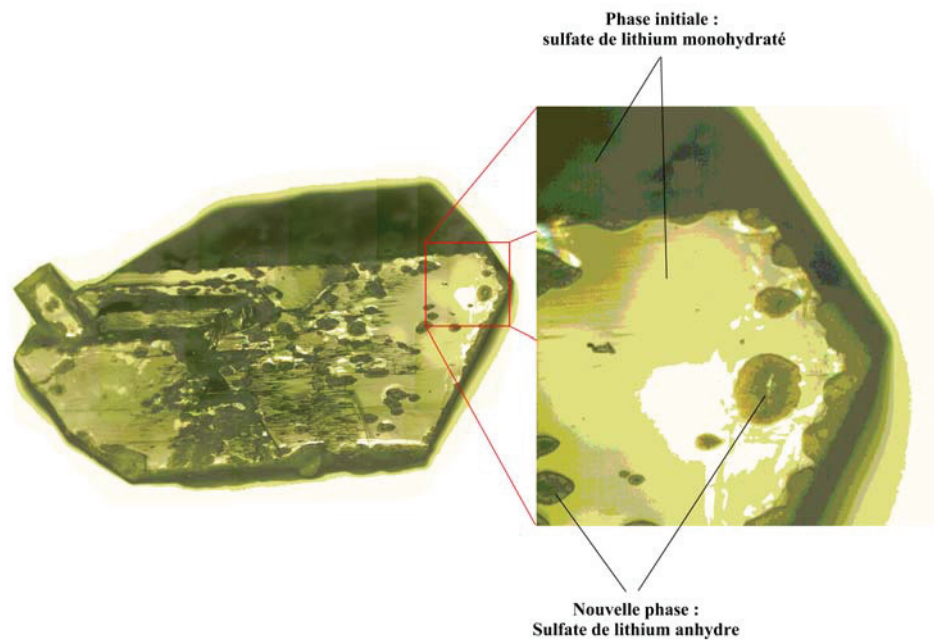


figure 4 Photographies (MEB) de germes apparaissant à la surface d'un grain. Le monocristal est composé de sulfate de lithium monohydraté et le germe est du sulfate de lithium anhydre. Les germes sont sphériques, la croissance est donc isotrope.

La poudre

L'hypothèse (HP) sur la poudre est approximative. En effet :

- Il n'y a pas une infinité de grains dans la poudre. Cependant, le nombre de grains est très grand. Il est proche de 4 000 000 dans le cas d'un échantillon de 5mg de carbonate de calcium par exemple.
- Les transformations des grains voisins ne sont pas totalement indépendantes du fait des échanges thermiques et gazeux. Cependant, l'influence de la transformation d'un grain, si elle existe, est très limitée en espace et elle est négligée à l'échelle de la poudre.
- L'hypothèse de la forme quelconque est réaliste. Par exemple, les grains de carbonate de calcium observés sur la figure 2 du chapitre 0 sont de forme cubique alors que les ceux du sulfate de lithium observés sur la figure 4 ont la forme de plaque hexagonale. Ainsi, la forme des grains diffère nettement d'une poudre à l'autre.

La germination

Interprétation du (ii) de l'Hypothèse 1 :

Soient $F_1 = [0, t_1[\times S$ et $F_2 = [t_1, t_2[\times S$ deux ensembles disjoints de $\mathcal{F}$. $N(F_1)$ représente le nombre de germes qui apparaît sur S avant l'instant t_1 et $N(F_2)$ est le nombre de germes qui apparaît sur S entre les instants t_1 et t_2 . “ $N(F_1)$ et $N(F_2)$ sont indépendants” entraîne que le nombre de germes qui se forme après t_1 ne dépend pas du nombre de germes formés avant t_1 . Chaque germe est compté. Ceci implique qu'un germe peut apparaître sur une partie de la surface déjà transformée. D'un point de vue physique, ces germes n'ont pas d'impact sur le degré d'avancement. La figure 5 représente un ce phénomène de germe fictif.

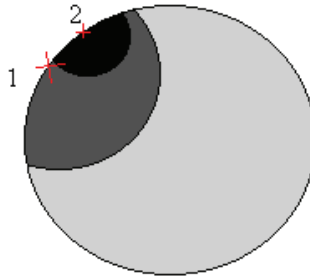


figure 5 Le grain est attaqué par deux germes. Seul le premier germe a une influence réelle sur le volume transformé, le second est fictif.

La croissance

L'hypothèse de développement interne n'est pas indispensable, les calculs restent identiques dans le cas d'un développement externe : le germe grossit vers l'extérieur créant ainsi un vide interne dû à la transformation de quelques moles de A et une excroissance externe. Cependant, ce type de développement bien qu'existant théoriquement n'a jamais été observé expérimentalement jusqu'à présent.

On fait implicitement l'hypothèse que le volume du solide qui disparaît est remplacé par le même volume du solide qui apparaît. Cependant, il se peut qu'il existe un facteur d'expansion : le volume créé est inférieur ou supérieur au volume disparu. Ce phénomène est sans conséquence quand l'étape limitante se situe à l'interface interne. Il a en revanche un impact quand l'étape limitante se situe à l'interface externe.

Résumé du paragraphe :

Les hypothèses du modèle de Mampel sont réécrites dans un cadre élargi. D'une part, les deux principes fondamentaux de la modélisation de Johnson et Mehl et Mampel ([Johnson-1939], [Mampel-1940]) sont conservés :

- La germination est stochastique, i.e. les germes apparaissent aléatoirement sur la surface du grain et dans le temps. La loi du processus est entièrement caractérisée par le paramètre scalaire γ , la fréquence surfacique de germination.
- La croissance est déterministe. La vitesse de grossissement des germes est entièrement déterminée par un paramètre scalaire ϕ , la réactivité de la croissance.

D'autre part, les assouplissements suivants sont adoptés :

- Les paramètres γ et ϕ sont des fonctions du temps.
- La forme des grains est quelconque.

Les hypothèses du modèle étant explicitées, il s'agit maintenant de développer un raisonnement permettant de donner l'expression de la vitesse de réaction en fonction du temps. Contrairement au raisonnement sur un grain moyen développé par Mampel, notre raisonnement est basé sur la description grain par grain du phénomène de germination croissance, puis sur la sommation des transformations de chaque grain.

3 Expression du degré d'avancement

Dans cette section, on suppose que les hypothèses (HR), (HP), (HG) et (HC) du paragraphe précédent sont réalisées. Il s'agit alors d'exploiter ces hypothèses afin de donner l'expression du degré d'avancement de la poudre. Pour ce faire on donne d'abord le degré d'avancement d'un grain.

3.1 Le degré d'avancement d'un seul grain

Définition 6

$$\forall \sigma \in S_{r_0}, \forall x \in V_{r_0}, \quad \forall t \geq 0, \text{ on pose } \tau(x, \sigma, t) = \begin{cases} 0 & \text{if } |x - \sigma| > V_{mA} \Phi(t) \\ \Phi^{-1} \left(\Phi(t) - \frac{|x - \sigma|}{V_{mA}} \right) & \text{sinon} \end{cases}$$

Interprétation de la Définition 6 :

$\tau(x, \sigma, t)$ est l'instant de naissance d'un germe qui s'est formé en σ et qui atteint le point x à l'instant t . Par suite, tous les germes formés en σ avant l'instant $\tau(x, \sigma, t)$ atteignent le point x avant t (cf. figure 6).

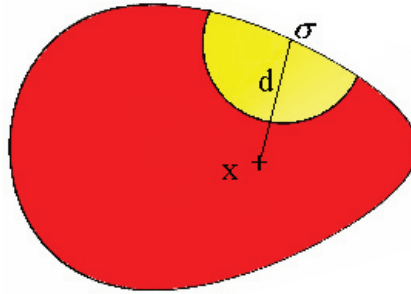


figure 6 Exemple d'un germe né en σ au temps τ tel que $\tau(x, \sigma, t) < \tau$ (ou tel que $r(\tau, t) < d$ où d est la distance entre x de σ).

Définition 7

$$\forall x \in V_{r_0}, \quad \forall t \geq 0, \text{ on pose } S_{t,x} = \left\{ (u, \sigma) \in [0, t[\times S_{r_0}, u \leq \tau(x, \sigma, t) \right\}.$$

Interprétation de la Définition 7 :

Soit un instant t donné et un point x du volume du grain, $S_{t,x}$ est l'ensemble des points de $[0, t] \times S_{r_0}$ tels que si un germe apparaît en ces points il atteint x avant l'instant t . Munis de cette définition, nous pouvons alors donner le degré d'avancement d'un grain.

Proposition 2

Soit $\beta(t)$ le degré d'avancement d'un grain à l'instant t .

$$\forall t \geq 0, \quad \beta(t) = 1 - \frac{1}{V_{r_0}} \int_{V_{r_0}} 1_{N(S_{t,x})=0} dx$$

Preuve :

$\beta(t)$ est une variable aléatoire qui représente la proportion du volume occupé par les germes à l'instant t .

On a alors :

$$\beta(t) = \frac{1}{V_{r_0}} \int_{V_{r_0}} 1_{\Omega(N_t)}(x) dx$$

où $\Omega(N_t)$ est la partie du grain occupée par les germes à l'instant t , il s'agit d'une région de l'espace qui est aléatoire et qui dépend uniquement de N_t , processus de germination jusqu'à l'instant t . Dans l'intégrale, seuls les points qui sont occupés par les germes sont comptabilisés.

L'expression de la Proposition 2 est alors obtenue en remarquant que :

$$\forall t \geq 0, \quad \forall x \in V_{r_0}, \quad 1_{\Omega(N_t)}(x) = 0 \Leftrightarrow N(S_{t,x}) = 0$$

Interprétation de la Proposition 2 :

Cette expression montre que le degré d'avancement d'un seul grain à l'instant t dépend directement du processus de germination N_t . De plus cette expression est valable pour un grain de forme quelconque et de taille r_0 quelconque.

3.2 Degré d'avancement d'une poudre de grains identiques

Proposition 3

Soit $\alpha(t)$ le degré d'avancement de la poudre.

$$\alpha(t) \stackrel{p.s.}{=} E(\beta(t))$$

Preuve :

Soit $n \geq 1$.

Considérons une poudre constituée de n grains, soient $\beta_1(t), \dots, \beta_n(t)$ les degrés d'avancement des grains à l'instant t .

D'après l'hypothèse (HP) faite sur les grains, $\beta_1(t), \dots, \beta_n(t)$ sont n variables aléatoires indépendantes et identiquement distribuées.

Soit $\alpha_n(t)$ le degré d'avancement de la poudre à l'instant t .

Comme les grains sont identiques, le degré d'avancement de la poudre est alors la moyenne des degrés d'avancement des grains :

$$\alpha_n(t) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \beta_i(t)$$

Or d'après la loi forte des grands nombres :

$$\alpha_n(t) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \beta_i(t) \xrightarrow[n \rightarrow +\infty]{p.s.} E(\beta(t))$$

Interprétation de la Proposition 3:

$\alpha(t)$ peut s'interpréter comme le degré d'avancement d'un grain moyen. On retrouve enfin le fondement du raisonnement de Mampel.

Théorème 2

Sous les hypothèses (HR), (HP), (HG) et (HC), le degré d'avancement est donné par :

$$\alpha(t) \stackrel{p.s.}{=} 1 - \frac{1}{V_{r_0}} \int_{V_{r_0}} \exp \left(- \iint_{(u,\sigma) \in S_{t,x}} \gamma(u) du d\sigma \right) dx$$

Preuve :

D'après la Proposition 3 puis la Proposition 2, on a :

$$\alpha(t) \stackrel{p.s.}{=} E(\beta(t)) \text{ puis}$$

$$\alpha(t) = E\left(1 - \frac{1}{V_{r_0}} \int_{V_{r_0}} 1_{N(S_{t,x})=0} dx\right), \text{ soit}$$

$$(1) \quad \alpha(t) = 1 - \frac{1}{V_{r_0}} \int_{V_{r_0}} P(N(S_{t,x})=0) dx$$

Dans l'expression (1) $N(S_{t,x})$ représente le nombre de germes à apparaître sur $S_{t,x}$, il est de loi de Poisson d'espérance :

$$n(S_{t,x}) = \iint_{(u,\sigma) \in S_{t,x}} \gamma(u) dud\sigma \text{ et donc:}$$

$$(2) \quad P(N(S_{t,x})=0) = \exp\left(- \iint_{(u,\sigma) \in S_{t,x}} \gamma(u) dud\sigma\right)$$

Enfin, la preuve est achevée en intégrant l'expression de (2) dans (1).

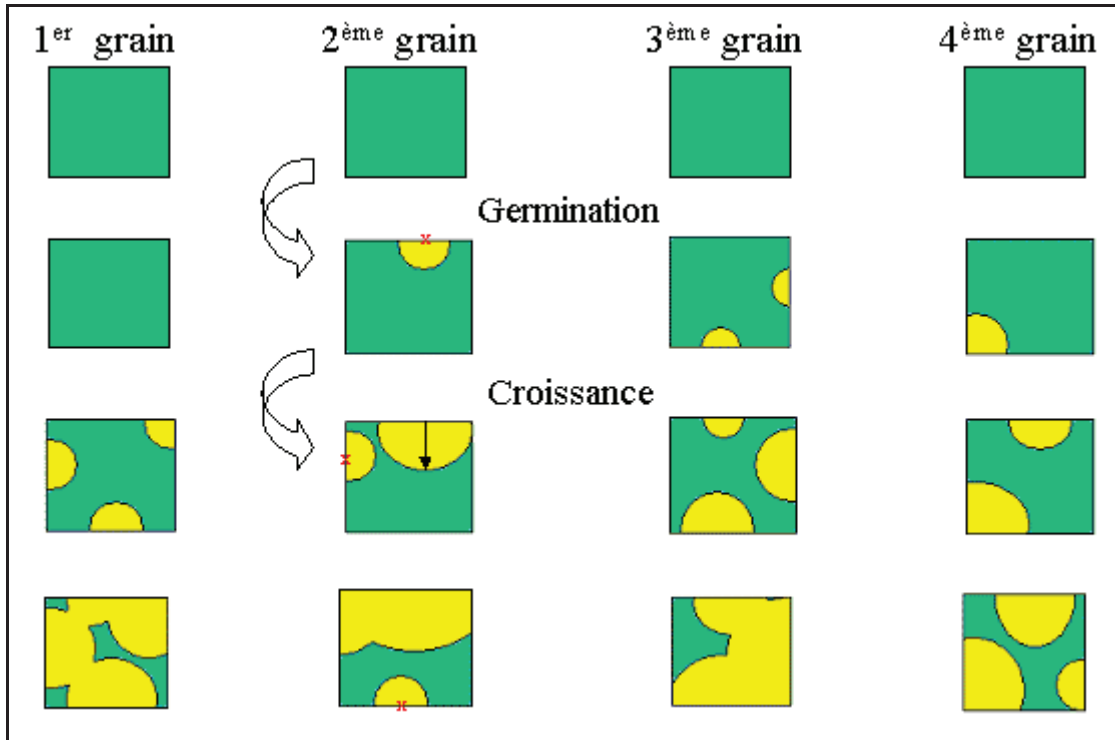


figure 7 Schéma de l'évolution temporelle de 4 grains. En début de transformation les grains ne sont pas transformés. Les germes apparaissent en surface et grossissent jusqu'à l'occupation totale du grain.

Résumé du paragraphe :

Le raisonnement proposé ci-dessus repose sur une description stochastique du comportement individuel d'un grain. Le comportement collectif est alors la moyenne infinie des comportements individuels. Or ceux-ci étant identiques et indépendants, le degré d'avancement de la réaction est l'espérance du degré d'avancement d'un grain. Ce raisonnement est schématisé sur la figure 7. Cette approche stochastique permet de donner l'expression du degré d'avancement dans un cadre élargi de la modélisation de Mampel : les paramètres ϕ et γ sont alors des fonctions du temps, et les grains sont de forme quelconque.

Il convient de montrer que le développement de l'expression du degré d'avancement obtenue par cette approche mène au même résultat que celui de Mampel, dans le cas de grains sphériques et quand les paramètres ϕ et γ sont constants.

4 Equivalence avec le modèle existant

Ce paragraphe vise à montrer que l'approche développée ci-dessus est en accord avec les calculs de Mampel ([Delmon-1969]).

Hypothèse 3

On reprend les hypothèses introduites au paragraphe 2 en ajoutant que :

- (HR) Les conditions de température et de pression sont constantes dans le temps.
- (HP) Les grains sont tous identiques et sphériques de rayon r_0 .
- (HG) La fréquence surfacique de germination γ est constante.
- (HC) La réactivité surfacique de croissance ϕ est constante.

Proposition 4

Sous les hypothèses du Théorème 2 et l'Hypothèse 3, l'expression du degré d'avancement de la poudre devient :

$$\alpha(t) = 1 - \frac{1}{V_{r_0}} \int_{V_{r_0}} \exp \left(-\gamma \int_{S_0} \tau(x, \sigma, t) d\sigma \right) dx$$

Interprétation de la Proposition 5 :

Les vitesses de germination et de croissance sont supposées être des scalaires car ils dépendent directement de la température et de la pression qui sont constantes dans le temps. L'expression du degré d'avancement, bien que plus simple que celui du Théorème 2 est encore très générale vis à vis de la forme.

Afin de retrouver les calculs développés par Mampel, on fait les remarques suivantes, spécifiques à la forme :

1°) L'expression $\exp \left(-\gamma \int_{S_0} \int_0^{\tau(x, \sigma, t)} du d\sigma \right)$ ne dépend que de la distance de x au centre de la

sphère, i.e. $\forall (x, x') \in V_{r_0}^2, \|x\| = \|x'\| \Rightarrow \chi(x) = \chi(x')$ où $\chi(x) = \exp \left(-\gamma \int_{S_0} \tau(x, \sigma, t) d\sigma \right)$.

2°) L'intégrale sur le volume peut donc être remplacée par une intégrale dans une seule

direction, i.e.
$$\int_{V_{r_0}} \exp \left(-\gamma \int_{S_{\dot{\rho}}} \tau(x, \sigma, t) d\sigma \right) dx = 4\pi \int_0^{r_0} \exp \left(-\gamma \int_{S_{\dot{\rho}}} \int_0^{\tau(\dot{\rho}, \sigma, t)} du d\sigma \right) \rho^2 d\rho \quad \text{où } \dot{\rho}$$

représente le point $(\rho, 0, 0)$ en coordonnées sphériques.

De ces remarques on en déduit par application du théorème de Tonelli la

Proposition 6

$$\alpha(t) \stackrel{p.s.}{=} 1 - \frac{3}{r_0^3} \int_0^{r_0} \exp \left(-\gamma \int_0^t \int_{S_{\dot{\rho}, u}} d\sigma du \right) \rho^2 d\rho$$

où $S_{\dot{\rho}, u}$ est l'ensemble des points de la surface des grains tels que un germe né en un point de cet ensemble à l'instant u atteindra $\dot{\rho}$ avant t .

Contrairement à l'expression de la Proposition 4, celle de la Proposition 6 est spécifique à la forme sphérique des grains.

Pour évaluer la mesure de cet ensemble $S_{\dot{\rho}, u}$ les cas suivants sont différenciés :

(i) $\phi V_{mA}(t-u) \leq (r_0 - \rho) \Rightarrow S_{\dot{\rho}, u} = 0$

(ii) $(\phi V_{mA}(t-u) \geq (r_0 - \rho)) \& (\phi V_{mA}(t-u) \leq r_0) \Rightarrow S_{\dot{\rho}, u} \in [0, 2\pi r_0^2]$

(iii) $(\phi V_{mA}(t-u) \geq r_0) \& (\phi V_{mA}(t-u) \leq (r_0 + \rho)) \Rightarrow S_{\dot{\rho}, u} \in [2\pi r_0^2, 4\pi r_0^2]$

(iv) $\phi V_{mA}(t-u) \geq (r_0 + \rho) \Rightarrow S_{\dot{\rho}, u} = 4\pi r_0^2$

Le cas (ii) $S_{\dot{\rho}, u}$ correspond à une calotte sphérique usuelle dont un exemple est représenté sur la figure 8.

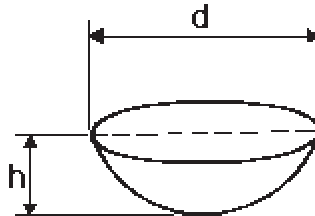


figure 8 Représentation d'une calotte sphérique de hauteur h et de diamètre d .

En développant les calculs, on retrouve ici les mêmes formules analytiques que celles introduites par Mampel ([Delmon-1969]), c'est-à-dire :

Notation 3

On pose $A = \frac{\gamma 4 \pi r_0^3}{\phi V_{mA}}$ et $\theta = \frac{\phi V_{mA} t}{r_0}$

Interprétation de la Notation 3 :

Il s'agit de nombres sans dimension utilisés dans l'implémentation des calculs de Mampel.

- Le nombre A contient le rapport entre la vitesse de germination et la vitesse de croissance.
- Le nombre θ représente le temps adimensionnel. Il est relatif à la vitesse de croissance.

En utilisant ces deux nombres les expressions du degré d'avancement sont :

1^{er} cas : $\phi V_{mA} t \leq r_0$

Dans ce premier cas, $\theta \leq 1$ et le degré d'avancement s'exprime comme ci-dessous :

$$\alpha(\theta) = 1 - (1-\theta)^3 - 3 \int_0^\theta (1-\varphi)^2 \exp\left(-\frac{A}{12} \frac{\theta^3 - 3\varphi^2\theta + 2\varphi^3}{1-\varphi}\right) d\varphi$$

2^{ème} cas : $r_0 < \phi V_{mA} t \leq 2r_0$

Dans ce deuxième cas, $1 \leq \theta < 2$ et le degré d'avancement s'exprime comme ci-dessous :

$$\alpha(\theta) = 1 - 3 \int_0^{2-\theta} (1-\varphi)^2 \exp\left(-\frac{A}{12} \frac{\theta^3 - 3\varphi^2\theta + 2\varphi^3}{1-\varphi}\right) d\varphi - 3 \exp(-A\theta) \int_{2-\theta}^1 (1-\varphi)^2 \exp\left(-\frac{A}{3} (\varphi^2 - 2\varphi + 4)\right) d\varphi$$

3^{ème} cas : $2r_0 \leq \phi V_{mA} t$

Dans ce troisième cas, $\theta \geq 2$ et le degré d'avancement s'exprime comme ci-dessous :

$$\alpha(\theta) = 1 - 3 \exp(-A\theta) \int_0^1 (1-\varphi)^2 \exp\left(-\frac{A}{3} (\varphi^2 - 2\varphi + 4)\right) d\varphi$$

Résumé du paragraphe :

La nouvelle approche développée dans ce chapitre donne, dans le cas particulier de grains sphériques et dans des conditions de température et de pression constantes dans le temps, la même expression du degré d'avancement que celle introduite historiquement par Mampel. Elle présente, en plus, de nombreux avantages que ne possède pas l'approche historique.

5 Avantages de l'approche proposée

L'interprétation des hypothèses du modèle de Mampel d'un point de vue probabiliste et le raisonnement amenant au calcul du degré d'avancement de la poudre permettent de lever deux principales limitations :

- D'une part les calculs faits jusqu'à présent ne permettaient pas d'envisager des formes telles que les cubes, les cylindres finis, les parallélépipèdes, voir même des formes de type « plaquette hexagonale » comme le montre la figure 4.
- D'autre part, l'expression du degré d'avancement en fonction du temps est générale et le fait que les paramètres de croissance et de germination dépendent du temps ne rajoute aucune difficulté au raisonnement.

Le paragraphe suivant présente quelles hypothèses on peut assouplir davantage de façon à élargir le cadre d'application du modèle.

6 Extension du modèle

Certaines hypothèses peuvent être assouplies afin que le modèle soit applicable à :

- une polydispersion des tailles,
- une polydispersion des formes,
- des gradients spatiaux de température et de pression,
- une croissance limitée par une surface externe : cas des grains sphériques.

6.1 Adaptabilité à une distribution de tailles

Soit R une variable aléatoire à valeurs dans $\mathbb{R}^+$ de loi μ_R . Cette distribution peut être obtenue expérimentalement par un granulomètre.

Soit G une poudre constituée d'une infinité de grains de forme identique, homothétiques d'un facteur taille R . Les tailles des grains sont supposées être des variables aléatoires indépendantes et identiquement distribuées.

Soit V_R le volume d'un grain de taille R .

Soit S_R la surface d'un grain de taille R .

Soit $\beta_R(t)$ le degré d'avancement d'un grain de taille R à l'instant t . $\beta_R(t)$ est une variable aléatoire dépendant du processus de germination et de la taille du grain.

Soit $\alpha(t)$ le degré d'avancement de la poudre G à l'instant t .

Proposition 7

$$\alpha(t) \stackrel{p.s.}{=} \frac{1}{E(V_R)} E(V_R \cdot \beta_R(t))$$

Preuve :

Soit $n \geq 1$.

Soient $R_1, \dots, R_n$ des variables aléatoires indépendantes et identiquement distribuées.

Soient $\beta_{R_1}(t), \dots, \beta_{R_n}(t)$ les degrés d'avancement des grains de taille $R_1, \dots, R_n$ à l'instant t . Les variables aléatoires $\beta_{R_1}(t), \dots, \beta_{R_n}(t)$ sont indépendantes et identiquement distribuées.

Soit $\alpha_n(t)$ le degré d'avancement de la poudre à l'instant t .

Par définition le degré d'avancement de la poudre à n grains s'exprime comme le rapport entre le volume transformé à l'instant t $\sum_{i=1}^n V_{R_i} \beta_{R_i}(t)$ et le volume total des grains de la poudre

$\sum_{i=1}^n V_{R_i}$. On a alors :

$$\alpha_n(t) = \frac{\sum_{i=1}^n V_{R_i} \beta_{R_i}(t)}{\sum_{i=1}^n V_{R_i}}, \text{ soit}$$

$$\alpha_n(t) = \frac{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n V_{R_i} \beta_{R_i}(t)}{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n V_{R_i}}.$$

La preuve de la Proposition 7 s'obtient en appliquant la loi forte des grands nombres au numérateur, i.e.

$$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n V_{R_i} \beta_{R_i}(t) \xrightarrow{p.s.} E(V_R \beta_R(t)),$$

et au dénominateur :

$$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n V_{R_i} \xrightarrow{p.s.} E(V_R).$$

En adoptant alors le même raisonnement que pour la Proposition 4 on obtient :

Proposition 8

$$\alpha(t) \stackrel{p.s.}{=} \frac{1}{\int V_r d\mu_R(r)} \left(\int \left(V_r - \int_{V_r} \exp \left(- \int_{S_{t,x}} \gamma(t) dt d\sigma \right) dx \right) d\mu_R(r) \right)$$

On retiendra que le modèle présenté dans ce chapitre est valable en conditions non isothermes, non isobares, qu'il s'affranchit de la géométrie et qu'il s'adapte à une poudre dont la taille des grains est variable. La figure 2 du chapitre 0 montre bien la dispersion de la taille des grains.

6.2 Adaptabilité à une variabilité des formes au sein de la poudre

De façon similaire au raisonnement développé pour la taille, chaque grain peut avoir sa propre forme. On remplace alors l'intégrale sur la taille $\int_{\mathbb{R}^+} V_r d\mu_r(r)$ par une intégrale sur la forme

$\int_G V_g d\mu(g)$. Le forme g d'un grain est une variable aléatoire discrète à valeur dans l'ensemble

G . Les formes des grains sont supposées indépendantes et identiquement distribuées.

Le modèle peut prendre en compte une poudre constituée de grains de forme différente, sous les deux conditions, la première théorique et la deuxième relative aux expériences :

- Les formes sont indépendantes et identiquement distribuées,
- On sait caractériser les formes par la loi μ .

6.3 Inhomogénéité en espace

Les modifications des hypothèses sont les suivantes :

- Les grains sont supposés distribués uniformément.
- La fréquence surfacique de germination est une fonction de la position du grain dans le creuset, plus précisément de la position de son centre de gravité. La fréquence surfacique de germination, notée γ_g , est aléatoire.
- La réactivité de la croissance est une fonction de la position du centre de gravité du grain au sein du creuset. La réactivité de la croissance, notée ϕ_g , est aléatoire.
- La poudre est constituée de grains identiques de volume V et de surface S , et on conserve le caractère indépendant et identiquement distribué.

Remarques :

- Conditionnellement à la position du point g , les paramètres γ_g et ϕ_g sont des paramètres déterministes ne dépendant que du temps.
- En fait, par la remarque précédente, on suppose que la vitesse de croissance et la vitesse de germination sont des fonctions de l'espace à l'échelle du creuset mais qu'elles ne dépendent pas de l'espace à l'échelle du grain. Comment cette hypothèse se justifie t'elle ? D'une part, il existe un gradient de température au sein du creuset : le cœur du lit réactionnel étant à une température moins élevée que les bords [Genin-2004]. Ces gradients peuvent être négligés, entre autres dans

le cas d'un échantillon de faible épaisseur (cas des paragraphes 2 et 3) en fonction du degré de précision exigé sur la modélisation.

- Chaque grain évolue de façon identique et indépendante. Les expressions données au paragraphe 2 restent presque identiques.

Proposition 9

Soit $C = [0, a] \times [0, b] \times [0, c] \subset \mathbb{R}^3$ le creuset au sein duquel la poudre est positionnée.

Soit g une variable aléatoire uniforme dans C , représentant le centre de gravité du grain.

$$\beta_g(t) = 1 - \frac{1}{V} \int_{V_g} 1_{N_g(S_{t,x})=0} dx \quad \text{où}$$

$$(i) \quad \forall F \in \mathcal{B}([0, +\infty[\times S_g), \quad N_g(F) \stackrel{L}{\sim} P(n_g(F)), \quad \text{où} \quad n_g(F) = \int_F \gamma_g(t) dt d\sigma$$

$$(ii) \quad \forall x \in V_g, \quad \forall t \geq 0, \quad S_{t,x} = \{(u, \sigma) \in [0, t] \times S_g, u \leq \tau(x, \sigma, t)\}$$

$$(iii) \quad \forall \sigma \in S_g, \forall x \in V_g, \quad \forall t \geq 0, \quad \left\{ \begin{array}{l} \tau_g(x, \sigma, t) = 0 \text{ if } |x - \sigma| > V_{mA} \int_0^t \phi_g(u) du \\ V_{mA} \int_{\tau_g(x, \sigma, t)}^t \phi_g(u) du = |x - \sigma| \text{ sinon} \end{array} \right.$$

Interprétation de la Proposition 9 :

La variable $\beta_g(t)$ est doublement aléatoire car elle dépendant directement du processus stochastique de germination dont l'intensité est elle même aléatoire et dépend de la position du point dans le creuset (cf. le point (i)). Dans ce cas, la loi de croissance des germes est également aléatoire, elle dépend également de la position du grain dans le creuset (iii). Les quantités $S_{t,x}$ et $\tau_g(x, \sigma, t)$.

Le degré d'avancement de la poudre s'exprime alors :

Proposition 10

$$\alpha(t) \stackrel{p.s.}{=} E(\beta_g(t))$$

Preuve : raisonnement collectif analogue aux raisonnements déjà développés dans ce chapitre.

Interprétation de la Proposition 10 :

Par rapport à l'expression de la Proposition 3, l'espérance s'effectue sur un aléa supplémentaire qui est la position du grain dans le creuset.

Proposition 11

$$\alpha(t) \stackrel{p.s.}{=} \frac{1}{abc} \int_{g_0 \in C} \left(1 - \frac{1}{V} \int_{V_{g_0}} \exp \left(- \int_{(u,\sigma) \in S_{t,x}} \gamma_{g_0}(u) du d\sigma \right) dx \right) dg_0$$

Preuve :

L'expression de la Proposition 11 s'obtient en écrivant que $E(\beta_g(t)) = E(E(\beta_g(t) | g))$.

$E(\beta_g(t) | g)$ est alors une variable aléatoire dépendant d'un processus de germination dont l'intensité est déterministe et d'un processus de croissance déterministe.

6.4 Croissance limitée par une réaction en surface externe

Dans le cas de grains sphériques de rayon r_0 , quand la croissance est limitée par une réaction à l'interface externe, la loi à l'instant t du rayon d'un germe né à τ , noté $r(\tau, t)$, est donnée par :

Proposition 12

$$\forall t \geq 0, \quad \forall \tau \in [0, t], \quad r(\tau, t) = 2r_0 \left[1 - \sqrt{1 - \frac{V_{mA}(\Phi(t) - \Phi(\tau))}{2r_0}} \right]$$

où Φ est définie au sein de la Notation 2.

Preuve :

On rappelle la définition de la réactivité de la croissance présentée au sein de l'Hypothèse 2 :

$$(3) \quad \forall t \geq 0, \quad \frac{dV}{dt} = \phi(t) V_{mA} S_{\text{limitante}}$$

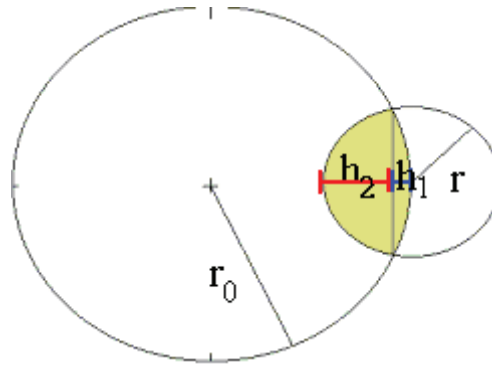


figure 9 Intersection d'un germe de rayon r avec un grain de rayon r_0 , h_2 est la hauteur de la calotte sphérique appartenant au germe, h_1 est la hauteur de la calotte sphérique appartenant au grain.

Dans le cas d'un grain sphérique, en adoptant les notations présentées sur la figure 9, on a les relations suivantes :

- $\forall t \geq 0, \quad \frac{dV}{dt} = S_{\text{interne}} \frac{dr}{dt}$ où $S_{\text{interne}} = 2\pi r h_2$
- $\phi(t) V_{mA} S_{\text{limitante}} = \phi(t) V_{mA} S_{\text{externe}}$ où $S_{\text{externe}} = 2\pi r_0 h_1$
- $h_1 = \frac{r^2}{2r_0}$ et $h_2 = r - h_1$

En utilisant la relation (3) on obtient le résultat de la Proposition 12.

Résumé du paragraphe :

Le raisonnement développé pour caractériser de degré d'avancement d'une réaction chimique se déroulant par germination/croissance est très souple et il s'étend simplement à des cas complexes qui peuvent être des cas où :

- les grains sont de taille voire de forme diverse,
- il existe un gradient de température spatial au sein même du creuset,
- la croissance est limitée par une réaction se déroulant à l'interface externe.

En résumé du chapitre :

On vient de donner une nouvelle approche de la transformation des poudres par germination et croissance. Elle est basée sur une description du comportement individuel de chaque grain. Le comportement de la poudre est alors la mutualisation des comportements individuels. Ce faisant, l'expression du degré d'avancement de la poudre est alors très générale, il s'agit de l'espérance du degré d'avancement d'un grain. Cette expression est valable pour toute forme de grain et en conditions non isothermes non isobares. Elle permet de lever les limitations du modèle existant, limitations explicitées au paragraphe 1.1.

Cependant, par delà la formule, il faut pouvoir en donner une évaluation numérique. Or il s'agit ici d'évaluer des intégrales de grande dimension qui s'expriment naturellement sous la forme d'espérance mathématique. C'est pourquoi le chapitre suivant présente la simulation par la méthode de Monte Carlo : le principe, l'amélioration de l'algorithme et quelques exemples.

Chapitre 2

L'évaluation numérique par la méthode de Monte Carlo

Afin de maîtriser ce qui se passe au sein d'un réacteur industriel, il est nécessaire de modéliser la réaction chimique et de pouvoir évaluer à tout instant le degré d'avancement de la réaction. Cependant évaluer le degré d'avancement est parfois complexe quand la transformation s'effectue de façon non déterministe par germination et croissance. Le modèle présenté au chapitre précédent permet de donner une expression du degré d'avancement dans des cas de transformation bien particuliers qu'on ne savait pas modéliser jusqu'à présent. Le degré d'avancement s'exprime alors comme une espérance mathématique, la méthode de Monte Carlo peut être utilisée pour l'évaluer numériquement.

Ce chapitre se divise en 3 parties :

- La première partie présente le principe de la méthode. Il s'agit d'une méthode extrêmement flexible et générique, qui permet d'évaluer le degré d'avancement dans des situations complexes : forme géométrique quelconque, distribution de la taille des grains, conditions de température et de pression variant dans le temps...mais cette flexibilité se paye par un temps de calcul assez important. Ce coût pouvant devenir prohibitif pour certaines applications.
- C'est la raison pour laquelle la deuxième partie concerne l'accélération de la simulation. En effet il est possible d'accélérer la simulation en diminuant la variance de l'estimateur par la méthode de Monte Carlo. Cette deuxième partie présente diverses techniques, comme des techniques d'« importance Sampling » ou de variables de contrôle, qui, bien adaptées au cas étudié, permettent de réduire considérablement la variance de l'estimateur.
- La dernière partie donne des exemples de simulations dans des cas complexes où une expression analytique du type de celles vues au chapitre précédent n'existe pas.

Une partie des résultats de ce chapitre a été publiée dans *Chemical Engineering Science* [Helbert-2004].

1 L'implémentation par la méthode de Monte Carlo

Dans tout ce qui suit, nous considérons que les hypothèses (HR), (HP), (HG), (HC) du chapitre précédent sont vérifiées.

1.1 Qu'est ce que la méthode de Monte Carlo ?

La méthode de Monte Carlo permet l'évaluation numérique d'expressions qui s'écrivent sous la forme $E(\psi(X))$ où X est un vecteur aléatoire de loi connue [Hammersley-1964].

D'un point de vue théorique [Breiman-1992], elle repose sur :

La loi forte des grands nombres

Soit $(Y_n)_{n \geq 1}$ une suite de variables aléatoires indépendantes, de même loi, intégrables et d'espérance m . Alors,

$$m = \lim_{n \rightarrow +\infty}^{p.s.} \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Y_i \right)$$

Par suite, l'estimateur $\hat{m} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Y_i$ est convergent.

Remarquons que l'estimateur $\hat{m}$ ainsi défini est non biaisé.

D'un point de vue numérique, la méthode de Monte Carlo repose sur le principe de simulation de variables aléatoires. Les algorithmes de simulation sont de deux catégories [Ripley-1987], [Fishman-1996] :

- des algorithmes visant à l'obtention de suite de nombres se comportant comme des réalisations de variables aléatoires uniformes sur $[0,1]$,
- des algorithmes transformant les variables précédentes en des variables aléatoires de loi fixée.

1.2 Pourquoi le choix d'une telle méthode ?

Dans le cas présent, l'expression dont nous cherchons une évaluation, i.e. le degré d'avancement de la réaction à un instant t , $\alpha(t)$, s'exprime comme l'espérance du degré d'avancement d'un grain $\beta(t)$, cf. proposition 3 du chapitre 1. La méthode de Monte Carlo peut alors être utilisée si on sait obtenir par simulation des réalisations indépendantes des variables $\beta(t)$.

Définition 1

Soit $t > 0$, en reprenant la notation N_t introduite dans la définition 5 du chapitre 1, on définit la fonction ψ telle que :

$$\psi(N_t) = \frac{1}{V_{r_0}} \int_{V_{r_0}} 1_{\Omega(N_t)}(x) dx \quad \text{et donc} \quad \beta(t) = \psi(N_t).$$

Interprétation de la Définition 1 :

Comme remarqué au chapitre précédent, le degré d'avancement d'un grain est une variable aléatoire qui dépend directement du processus de germination. La définition 5 du chapitre 1 donne un sens à l'écriture N_t pour un processus spatio-temporel. Il s'agit du processus de germination arrêté à l'instant t sur toute la surface S_{r_0} du grain. Ainsi, on rappelle que

$$N_t = (N(F))_{F \in \mathcal{F}_t} \quad N(F) \text{ étant de loi de Poisson d'espérance } n(F) = \iint_{(u, \sigma) \in F} \gamma(u) du d\sigma, \text{ où}$$

$F \in \mathcal{F}_t$, notations introduites au chapitre 1.

On pose la condition suivante :

Hypothèse 1

En reprenant la définition 5 du chapitre 1, on suppose que $N_t^1, \dots, N_t^n$ sont n processus de germination sur $[0, t] \times S_{r_0}$ indépendants et identiquement distribués.

Cette hypothèse fournit par application immédiate de la loi forte des grands nombres la proposition suivante :

Proposition 1

Soit $t > 0$.

Soient $\beta_1(t), \dots, \beta_n(t)$ des variables aléatoires définies $\forall i \in [1, n]$ par $\beta_i(t) = \psi(N_t^i)$, où ψ est définie dans la Définition 1.

D'après l'Hypothèse 1 :

$$\frac{\beta_1(t) + \dots + \beta_n(t)}{n} \xrightarrow{p.s.} \alpha(t)$$

Pour simuler la variable aléatoire $\beta(t)$ caractérisant le degré d'avancement à l'instant t d'un grain fixé, 2 étapes sont nécessaires :

- Tout d'abord, on simule le processus N_t . Ce qui est facile à obtenir en remarquant que les intervalles séparant deux dates apparitions des germes sont des lois exponentielles [Stoyan-1987] et que les lieux de naissance sont des réalisations indépendantes de loi uniforme sur S_{r_0} , indépendantes des lois d'apparition. On appelle $(N_t(\omega))_{t \geq 0}$ le processus ainsi simulé.
- Ensuite, on évalue la fonction ψ sur ce processus, c'est-à-dire il s'agit d'évaluer :

$$\psi(N_t(\omega)) = \frac{1}{V_{r_0}} \int_{V_{r_0}} 1_{\Omega(N_t(\omega))}(x) dx$$

où $\Omega(N_t(\omega))$ est la partie du grain occupée par les germes à l'instant t . Le processus étant réalisé cette partie est entièrement déterminée. Cependant étant donné les recouvrements de germes (intersections multiples), cette partie est complexe et son volume n'est pas connu. Pour évaluer numériquement cette intégrale, on peut à nouveau utiliser une méthode de Monte Carlo en réécrivant l'expression sous la forme $\psi(N_t(\omega)) = E(1_{\Omega(N_t(\omega))}(X))$ où X est une variable aléatoire uniforme dans le volume du grain.

Proposition 2

Soit $t > 0$,

Soient X une variable aléatoire uniforme dans V_{r_0} , N_t un processus spatio-temporel défini au chapitre 1 (définition 5) et X et N_t indépendants, alors :

$$\alpha(t) \stackrel{p.s.}{=} E(E(1_{\Omega(N_t)}(X) | N_t))$$

Preuve :

Comme $\alpha(t) \stackrel{p.s.}{=} E(\beta(t))$, on montre ce résultat en écrivant que $\beta(t) = \psi(N_t) = E(1_{\Omega(N_t)}(X)|N_t)$.

Corollaire 1

Soit $t > 0$.

Soient $X_1^1, \dots, X_m^1, \dots, X_1^n, \dots, X_m^n$ des variables aléatoires indépendantes et uniformes dans V_{r_0} .

On pose $\forall t > 0$, $\hat{\alpha}_1(t) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{m} \sum_{j=1}^m 1_{\Omega(N_t^i)}(X_j^i) \right)$.

Sous l'Hypothèse 1, $\hat{\alpha}_1(t)$ est un estimateur non biaisé de $\alpha(t)$.

Notation : pour simplifier la lecture, on indexera les espérances pour exprimer la variable aléatoire par rapport à laquelle on calcule l'espérance. Par exemple, $E_X(f(X, Y)) = \int f(x, Y) d\mu_X(x)$ et $E_{X,Y}(f(X, Y)) = \int f(x, y) d\mu_{X,Y}(x, y)$ où μ_X est la loi de X et $\mu_{X,Y}$ celle du couple.

Preuve :

On note X le vecteur $(X_j)_{1 \leq j \leq m}$

$$\begin{aligned} \text{Ainsi, } \forall t > 0, \quad E(\hat{\alpha}_1(t)) &= \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{m} \sum_{j=1}^m E(1_{\Omega(N_t^i)}(X_j^{(i)})) \right) \\ &= E_{N_t, X} \left(\frac{1}{m} \sum_{j=1}^m 1_{\Omega(N_t)}(X_j) \right) \\ &= E_{N_t} \left(\frac{1}{m} \sum_{j=1}^m E_X(1_{\Omega(N_t)}(X_j)|N_t) \right) \\ &= E_{N_t} (E_X(1_{\Omega(N_t)}(X)|N_t)) \end{aligned}$$

La preuve de ce corollaire s'achève en utilisant la Proposition 2.

Interprétation du Corollaire 1 :

L'estimateur $\hat{\alpha}_1(t)$ transcrit directement la réalité car il s'agit de l'estimateur de l'expression de la Proposition 2.

Interprétation de l'expression $E_{N_t}(E_X(1_{\Omega(N_t)}(X)|N_t))$ de la Proposition 2 :

$E_{N_t}(\dots)$ correspond à l'espérance sous le processus de Poisson, on va donc considérer n réalisations du processus de germination, c'est-à-dire n grains dont on va calculer l'avancement. L'avancement de la population sera alors la moyenne des avancements des n grains. Cette espérance se traduit par la moyenne suivante $\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\dots)$ au sein de l'estimateur $\hat{\alpha}_1(t)$.

$E_X(\dots|N_t)$ correspond au calcul du degré d'avancement pour un grain, le processus de germination étant réalisé. On est alors en statique : la configuration des germes (positions, rayons) est connue et on cherche la proportion du volume occupé par ces germes. Elle correspond à la moyenne, sur m points tirés uniformément dans la boule, de la fonction indicatrice $1_{\Omega(N_t^i)}$ où $\Omega(N_t^i)$ est la partie du grain i occupée par les germes issus du processus de germination N_t^i . Cette espérance se traduit, au sein de l'expression de $\hat{\alpha}_1(t)$, par la moyenne des n variables suivantes : $\frac{1}{m} \sum_{j=1}^m 1_{\Omega(N_t^1)}(X_j^1), \dots, \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m 1_{\Omega(N_t^n)}(X_j^n)$

Commentaires de la figure 1 qui présente des exemples de simulations de $\hat{\alpha}_1(t)$:

Soit $t_1 < t_2 \dots < t_k \dots < t_K$ la suite des instants sur lesquels on évalue l'estimateur $\hat{\alpha}_1$

Les courbes sont lisses car les simulations de $\hat{\alpha}_1(t_k)$ et $\hat{\alpha}_1(t_{k+1})$ sont fortement corrélées. En effet :

- les réalisations des processus de germination utilisées pour le calcul de $\hat{\alpha}_1(t_k)$ sont conservées pour le calcul de $\hat{\alpha}_1(t_{k+1})$,
- les réalisations des vecteurs X utilisées pour le calcul de $\hat{\alpha}_1(t_k)$ sont conservées pour le calcul de $\hat{\alpha}_1(t_{k+1})$.

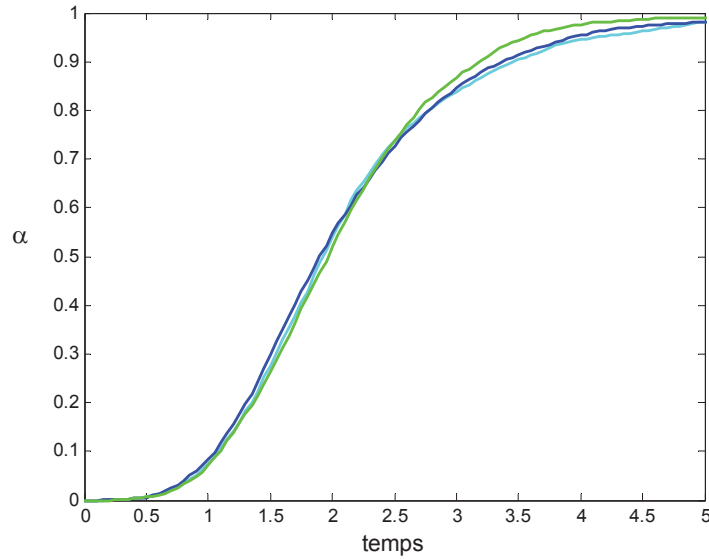


figure 1 Trois exemples de simulation du degré d'avancement par l'estimateur $\hat{\alpha}_1(t)$ en fonction du temps (s), pour un nombre $n=100$, pour une valeur de $A = 1$ (la définition de A est introduite dans la Notation 3 du chapitre 1), $\phi V_{m\Lambda}=1$ et $r_0=1$.

Cependant, par delà l'estimateur naturel $\hat{\alpha}_1(t)$ du Corollaire 1 on peut construire un autre estimateur de variance plus petite en réécrivant la définition $\alpha(t)$.

Proposition 3

Sous la même hypothèse que celle de la Proposition 2 :

$$\alpha(t) \stackrel{p.s.}{=} E\left(1_{\Omega(N_t)}(X)\right)$$

Preuve :

La preuve de la Proposition 3 est conséquence immédiate de la Proposition 2.

Corollaire 2

Soit $t > 0$

Soient $X_1, \dots, X_n$ des variables aléatoires indépendantes et uniformes dans V_{r_0} .

On pose $\hat{\alpha}_2(t) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n 1_{\Omega(N_t^i)}(X_i)$.

Sous l'Hypothèse 1, $\hat{\alpha}_2(t)$ est convergent.

De plus, $\hat{\alpha}_2(t)$ est un estimateur non biaisé de $\alpha(t)$.

Interprétation de la Proposition 3 :

Cette écriture regroupe les deux variabilités sous la même espérance : la variabilité concernant le processus de Poisson et la variabilité concernant la variable uniforme dans le volume du grain. Cela permet l'obtention d'un meilleur estimateur, comme on peut s'y attendre et les calculs de variance vont le démontrer.

Avant cela, remarquons que d'un point de vue simulation, pour obtenir une réalisation de l'estimateur $\hat{\alpha}_2(t)$, on simule n fois la variable $1_{\Omega(N_t)}(X)$. Or pour obtenir une réalisation de la variable $1_{\Omega(N_t)}(X)$, il faut réaliser une fois le processus de germination, simuler une variable uniformément dans le volume et associer 1 à la fonction $1_{\Omega(N_t)}(X)$ si ce point est atteint par l'un des germes et 0 sinon.

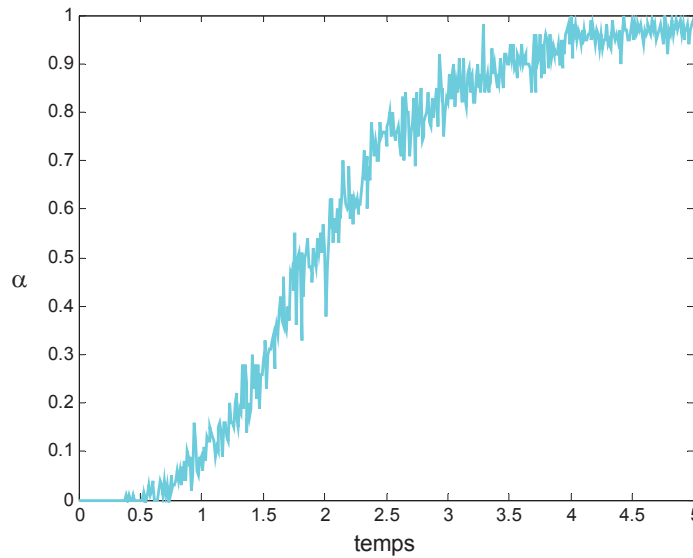


figure 2 Exemple de simulation du degré d'avancement par l'estimateur $\hat{\alpha}_2(t)$ en fonction du temps (s), pour un nombre $n=100$, pour une valeur de $A = 1$, $\phi V_{m\Lambda}=1$ et $r_0=1$.

Remarques sur les deux séries temporelles présentées sur la figure 1 et sur la figure 2 :

Les figures précédentes montrent des comportements très différents. Le premier estimateur étant directement relié au processus physique, il apparaît naturel de simuler n processus temporels $N_t^1, \dots, N_t^n$ représentant les réalisations des processus de germination sur chacun des n grains. Ainsi, les variables aléatoires $\hat{\alpha}_1(t)$ et $\hat{\alpha}_1(t + \Delta t)$ sont étroitement corrélées car

$\forall i \in [1, n], N_{t+dt}^i = N_t^i + \Delta N_t^i$. Ceci explique le caractère relativement régulier des courbes simulées (cf. figure 1).

Le deuxième estimateur n'ayant pas de sens physique, il apparaît moins naturel de conserver l'historique du processus de germination : les processus $N_t^1, \dots, N_t^n$ et $N_{t+dt}^1, \dots, N_{t+dt}^n$ sont indépendants. Les variables aléatoires $\hat{\alpha}_2(t)$ et $\hat{\alpha}_2(t + \Delta t)$ sont alors indépendantes. La courbe de la figure 2 montre un bruit de type bruit blanc, bien que hétéroscédastique (preuve de la Proposition 4).

Remarques sur l'utilisation de ces estimateurs pour l'inférence, sujet abordé au chapitre 3 :

Le premier estimateur est évalué à l'aide de n réalisations du processus de germination, conservées de l'instant initial jusqu'à l'instant final. Cet échantillon peut ne pas être représentatif du déroulement de la réaction : il peut s'agir du cas favorable où les germes sont nés à des dates précoces, le degré d'avancement est alors surestimé. Bien que non biaisé, l'estimateur $\hat{\alpha}_1(t)$ peut donner une courbe de valeurs supérieures à la courbe alpha sur de longues plages de temps.

Ce phénomène ne peut se produire dans le cas du deuxième estimateur, celui-ci étant évalué à l'aide de processus de germination indépendants à chaque pas de temps. Sur l'ensemble des pas de temps, le degré d'avancement est calculé sur un échantillon de processus de germination de taille beaucoup plus importante que pour le premier estimateur, ainsi l'inférence sera plus précise.

Du point de vue de la précision des estimateurs, la comparaison des deux estimateurs non biaisés peut s'effectuer simplement en terme de variance :

Proposition 4

$$\forall t > 0, \text{Var}(\hat{\alpha}_2(t)) \leq \text{Var}(\hat{\alpha}_1(t))$$

Preuve :

$$\begin{aligned} \text{Var}(\hat{\alpha}_1(t)) &= \frac{1}{n} \text{Var}_{N,X} \left(\frac{1}{m} \sum_{j=1}^m 1_{\Omega(N_t)}(X_j^i) \right) \\ &= \frac{1}{n} \left[E_{N_t} \left(\text{Var}_X \left(\frac{1}{m} \sum_{j=1}^m 1_{\Omega(N_t)}(X_j) | N_t \right) \right) + \text{Var}_{N_t} \left(E_X \left(\frac{1}{m} \sum_{j=1}^m 1_{\Omega(N_t)}(X_j) | N_t \right) \right) \right] \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{n} \left[E_{N_t} \left(\frac{1}{m} \text{Var}_X \left(1_{\Omega(N_t)}(X_j) | N_t \right) \right) + \text{Var}_{N_t}(\psi(N_t)) \right]$$

$$= \frac{1}{n} \left[\frac{1}{m} E_{N_t}(\psi(N_t)(1-\psi(N_t))) + \text{Var}_{N_t}(\psi(N_t)) \right]$$

Or $\text{Var}_{N_t}(\psi(N_t)) = E_{N_t}(\psi(N_t)(1-\psi(N_t))) + \alpha(t)(1-\alpha(t))$

Donc $\text{Var}(\hat{\alpha}_1(t)) = \frac{1}{n} \left[\left(\frac{1}{m} - 1 \right) E_{N_t}(\psi(N_t)(1-\psi(N_t))) + \alpha(t)(1-\alpha(t)) \right]$

En utilisant que la fonction $x \rightarrow x(1-x)$ est concave on écrit que :

$$\int \psi(N_t)(1-\psi(N_t)) d\mu_{N_t} \geq \left(\int \psi(N_t) d\mu_{N_t} \right) \left(\int (1-\psi(N_t)) d\mu_{N_t} \right)$$

i.e. $E_{N_t}(\psi(N_t)(1-\psi(N_t))) \geq \alpha(t)(1-\alpha(t))$

Donc $\text{Var}(\hat{\alpha}_1(t)) \geq \frac{1}{n \times m} \alpha(t)(1-\alpha(t))$

L'évaluation de $\hat{\alpha}_1(t)$ nécessite $n \times m$ simulations. Le calcul de la variance de $\hat{\alpha}_2(t)$ dans le

cas du même nombre de simulations, i.e. dans le cas où $\hat{\alpha}_2(t) = \frac{1}{n \times m} \sum_{i=1}^{n \times m} 1_{\Omega(N_t^i)}(X_i)$, est bien

connu puisqu'il s'agit de celui de l'estimation de l'espérance d'une variable aléatoire de Bernouilli. Nous le reproduisons néanmoins à titre de comparaison.

$$\text{Var}(\hat{\alpha}_2(t)) = \frac{1}{n \times m} \text{Var}_{N,X}(1_{\Omega(N_t)}(X))$$

$$= \frac{1}{n \times m} \left[E_{N,X}(1_{\Omega(N_t)}(X)^2) - E_{N,X}(1_{\Omega(N_t)}(X))^2 \right]$$

$$= \frac{1}{n \times m} \alpha(t)(1-\alpha(t))$$

$$\leq \text{Var}(\hat{\alpha}_1(t))$$

Dans la suite, l'estimateur $(\hat{\alpha}_2(t))_{t>0}$ sera retenu car :

- $\forall t > 0$, $\hat{\alpha}_2(t)$ converge plus vite vers $\alpha(t)$ que $\hat{\alpha}_1(t)$.
- Le courbe obtenue oscille autour de la courbe objectif $t \rightarrow \alpha(t)$, contrairement à la précédente qui peut être systématiquement au dessous ou au dessus de la courbe objectif.

Tout cela aboutit à l' :

Algorithme initial de Monte Carlo :

L'algorithme est directement lié à la forme de l'estimateur :

On boucle sur les pas de temps $t_{k+1} = t_k + \Delta t$ tant que $\hat{\alpha}_2(t_k)$ est loin de 1

$$\hat{\alpha}_2(t_{k+1}) = 0$$

On boucle sur les n grains

- Simulation d'un processus de Poisson $N_{t_{k+1}}$, i.e. :

✓ Simulation d'un nombre de germes, $NT_{t_{k+1}}$, c'est-à-dire d'une variable aléatoire de loi de Poisson d'espérance $\int_{S_{r0}} \left(\int_0^{t_{k+1}} \gamma(u) du \right) d\sigma$

✓ Simulation de $NT_{t_{k+1}}$ variables aléatoires uniformes sur S_{r0}

✓ Simulation de $NT_{t_{k+1}}$ dates d'apparition dont la loi est fonction de γ .

- Simulation d'une variable X uniforme dans V_{r0}

Mise à jour de l'estimation : $\hat{\alpha}_2(t_{k+1}) = \hat{\alpha}_2(t_k) + \frac{1}{n} 1_{\Omega(N_{t_{k+1}})}(X)$ où $\Omega(N_{t_{k+1}})$ est la partie du grain occupée par les germes du processus $N_{t_{k+1}}$

Fin de la boucle sur les grains

Fin de la boucle sur les pas de temps

Les détails sur la simulation aléatoire d'un processus de Poisson, la simulation uniforme dans le volume, sur l'évaluation de la fonction indicatrice, sur l'arrêt de la simulation sont indiqués en annexe [Ripley-87].

Commentaires sur l'algorithme :

La structure de l'algorithme est identique pour toutes les formes de grain :

BOUCLE temps

BOUCLE grains

CŒUR

FIN BOUCLE grains

FIN BOUCLE temps

La géométrie n'intervient qu'au sein du cœur de l'algorithme et se factorise dans 3 fonctions : le nombre de germes, la position de ces germes, la position du point X.

1.3 Avantages et inconvénients de cette méthode

1.3.1 Les avantages

Cette méthode permet de conserver la souplesse de l'écriture du degré d'avancement donnée au chapitre 1.

Tout d'abord, l'expression du degré d'avancement de la poudre donné au chapitre 1 peut être évaluée dans les deux cas suivants :

Les grains sont de forme quelconque

Il s'agit de pouvoir simuler le processus de germination sur des grains de **forme quelconque**. Le principe de simulation d'une variable uniforme dans la boule, dans le cylindre, dans le parallélépipède et même pour des plaquettes hexagonales est présenté en annexe.

Les paramètres de germination et de croissance sont des fonctions du temps

Il s'agit de pouvoir évaluer le degré d'avancement en considérant que les paramètres γ et ϕ sont des fonctions du temps. C'est-à-dire il faut d'une part, simuler un processus de Poisson non stationnaire. Ceci est réalisable en utilisant les algorithmes existants [Stoyan-1987]. Et il faut, d'autre part, prendre en compte l'évolution de la vitesse de croissance des germes en fonction du temps, en considérant que la loi du rayon d'un germe est donnée par l'expression de la proposition 1 du chapitre 1.

Ensuite, cette méthode permet de prendre en compte facilement les extensions du modèle.

Pour ce qui est de **l'adaptabilité à la taille**, il suffit d'ajouter en amont de la simulation du couple (N_t, X) la variable R de loi μ_R et de simuler (N_t, X) conditionnellement à la réalisation de R obtenue comme le montre l'expression de la Proposition 5.

Proposition 5

Soit R une variable aléatoire de loi μ_R .

Soit V_R et S_R les volume et surface du grain.

Soit N_t le processus de Poisson défini (définition 5 du chapitre 1) sur $[0, t] \times S_R$.

Soit X une variable aléatoire uniforme dans V_R

$$\alpha_R(t) \stackrel{p.s.}{=} \frac{1}{E(V_R)} E\left(V_R E\left(1_{\Omega(N_t)}(X) | R\right)\right)$$

Preuve :

L'expression de la proposition 7 du chapitre 1 indique que $\alpha_R(t) \stackrel{p.s.}{=} \frac{1}{E(V_R)} E(V_R \cdot \beta_R(t))$. En conditionnant par rapport à R , $\alpha_R(t) \stackrel{p.s.}{=} \frac{1}{E(V_R)} E(V_R E(\beta_R(t)|R))$, et en utilisant l'expression de la Proposition 3, $E(\beta_R(t)|R) = E(1_{\Omega(N_t)}(X)|R)$, l'expression de la Proposition 5 est obtenue.

Commentaires :

D'un point de vue pratique, on ne fait pas du Monte Carlo sur les grains d'une même taille puis ensuite la moyenne sur les tailles, on calcule $\alpha_R(t)$ en effectuant du Monte Carlo directement sur les triplets suivants : la taille R , le processus N_t sur $[0, t] \times S_R$ et la variable X dans V_R . On a ajouté une dimension au problème, sans changer la convergence de l'algorithme.

De même que pour la taille des grains, simultanément au reste on peut simuler la forme du grain afin de tenir compte de la **dispersion des formes**.

Dans le cas du modèle de Mampel où **la croissance est limitée par une réaction à l'interface externe**, les lois stochastiques ne sont pas modifiées, seule la loi déterministe de la croissance change, l'estimateur par la méthode de Monte Carlo est alors le même.

Des exemples de simulations sont donnés dans la troisième partie de ce chapitre.

1.3.2 Inconvénient

Le principal inconvénient de la méthode de Monte Carlo est sa lenteur. En effet, la convergence de l'estimateur s'effectue en $\frac{1}{\sqrt{n}}$. Il faut donc un grand nombre de simulations pour que le calcul soit précis.

En reprenant la notation introduite dans le corollaire 2, pour tout instant t , $\hat{\alpha}_2(t)$ est la moyenne de l'échantillon $1_{\Omega(N_t^1)}(X_1), \dots, 1_{\Omega(N_t^n)}(X_n)$, et $\hat{s}_2(t)$, telle que

$\hat{s}_2^2(t) = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n \left(1_{\Omega(N_i)}(X_i) - \hat{\alpha}_2(t) \right)^2$, est l'estimation usuelle de sa variance. L'intervalle

$\left[\hat{\alpha}_2(t) - t_{\alpha/2} \frac{\hat{s}_2(t)}{\sqrt{n-1}}, \hat{\alpha}_2(t) + t_{\alpha/2} \frac{\hat{s}_2(t)}{\sqrt{n-1}} \right]$ est un intervalle de confiance asymptotique de

$\alpha(t)$ à 95%, où $t_{\alpha/2}$ le quantile d'ordre $1 - \frac{\alpha}{2}$ de la loi de Student à n-1 degrés de liberté. La

longueur de cet intervalle, proportionnelle à $\frac{1}{\sqrt{n-1}}$ est un indicateur de la précision du calcul.

La longueur de l'intervalle diminue donc quand la taille augmente. Ainsi, si on veut gagner en précision sur le calcul de $\alpha(t)$, n doit augmenter ce qui implique un temps de calcul plus grand, car en effet :

- une l'évaluation de $\hat{\alpha}_2(t)$ avec n = 100 demande 15 secondes,
- une l'évaluation de $\hat{\alpha}_2(t)$ avec n = 200 demande 30 secondes,
- une l'évaluation de $\hat{\alpha}_2(t)$ avec n = 300 demande 45 secondes.

Les calculs ont été effectués sous Matlab, sur un Pentium III.

On comprend donc que ce temps calcul peut être un frein, en particulier si on veut inférer un modèle. En effet, dans ce cas, il s'agit d'estimer les paramètres du modèle, donc répéter un grand nombre de fois le calcul de $\hat{\alpha}_2(t)$ sur des jeux de paramètres différents.

Résumé du paragraphe :

La méthode de Monte Carlo permet d'estimer le degré d'avancement de la réaction à tout instant t, le modèle étant celui présenté au chapitre précédent. La force de cette méthode est qu'elle conserve la souplesse du modèle par rapport à la forme du grain, et permet de prendre en compte des paramètres γ et ϕ dépendant du temps. Cette méthode est donc extrêmement souple, cette souplesse s'obtenant par un temps calcul élevé. On remarquera cependant que ce temps de calcul est indépendant de la complexité du problème à résoudre. En effet, quelque que soit la dimension du problème (moyenne sur le temps, la surface mais aussi la taille, la forme etc...) la vitesse de convergence de l'algorithme reste inchangée.

L'objectif du paragraphe suivant est d'accélérer la simulation afin de rendre exploitable cette méthode dans un contexte d'optimisation.

2 La réduction de la variance

Ce paragraphe est divisé en 3 parties :

- La première partie rappelle le principe des méthodes usuelles de réduction de variance. Seules les méthodes suivantes : la stratification, les variables de contrôle et importance sampling¹ sont ici présentées.
- La deuxième partie décrit l'adaptation de deux de ces méthodes, les variables de contrôle et importance sampling, pour réduire la variance de l'estimateur de $\alpha(t)$, pour $t > 0$.
- La dernière partie présente les résultats concernant l'accélération de la simulation, pour différents jeux de paramètres.

2.1 Rappel du principe des méthodes

Hypothèse 2

Soient $Y_1, \dots, Y_n$ n variables aléatoires indépendantes et identiquement distribuées de densité f_Y . On note F_Y sa fonction de répartition.

On note $m = E(Y)$ et $\sigma^2 = Var(Y)$

Proposition 6

On pose $T_{crude} = \frac{Y_1 + \dots + Y_n}{n}$.

T_{crude} est l'estimateur usuel non biaisé de m et sous l'Hypothèse 2, on a :

$$E\left((T_{crude} - m)^2\right) = Var(T_{crude}) = \frac{\sigma^2}{n}.$$

Commentaires sur la Proposition 6 :

Soit $0 < \alpha < \frac{1}{2}$. Soit $t_{\alpha/2}$ le quantile d'ordre $1 - \frac{\alpha}{2}$ de la loi de Student à $n-1$ degrés de liberté.

¹ Le terme anglais d'« importance sampling » étant beaucoup plus utilisé que sa traduction en français « échantillonnage préférentiel », il sera adopté.

L'intervalle $\left[T_{crude} - t_{\alpha/2} \frac{s}{\sqrt{n-1}}, T_{crude} + t_{\alpha/2} \frac{s}{\sqrt{n-1}} \right]$ est un intervalle de confiance asymptotique pour m de niveau $1-\alpha$, où s^2 est l'estimateur usuel de la variance [Saporta-1990].

On remarque donc que, quand n est assez grand, la longueur de l'intervalle est proportionnelle à $\frac{s}{\sqrt{n-1}}$. Ainsi, pour un nombre fixé n de simulations, la précision escomptée sur l'estimation de m est sensiblement égale à $t_{\alpha/2} \frac{s}{\sqrt{n-1}}$. Ainsi donc si on veut augmenter la précision pour un nombre n fixé ou encore diminuer le nombre n pour une précision fixée, il faut agir sur s^2 , c'est-à-dire diminuer la variance de la variable sur laquelle on fait du Monte Carlo.

L'objectif des **méthodes de réduction de variance** est alors de modifier l'estimateur T_{crude} en utilisant des variables aléatoires de variance plus faible.

Dans ce paragraphe, on rappelle le principe des deux méthodes que l'on a utilisées (l'ensemble des démonstrations des résultats se trouve dans [Hammersley-1964]). Ensuite, dans le paragraphe suivant, on présente comment les méthodes ont été adaptées au problème du calcul du degré d'avancement d'une réaction de cinétique hétérogène.

Les variables de contrôle :

Proposition 7

Soit Z une variable aléatoire telle que $Cov(Y, Z) \neq 0$

Soit m_Z l'espérance de la variable Z . On suppose m_Z connue.

Soient $(Y_1, Z_1), \dots, (Y_n, Z_n)$ n couples aléatoires indépendants de loi $\mu_{Y,Z}$

L'estimateur $T_{Controle} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (Y_i - \beta Z_i) + \beta m_Z$ est un estimateur non biaisé de $E(Y)$.

De plus, pour certaines valeurs de β , la variance de $T_{Controle}$ est plus faible que celle de T_{Crude} .

Le paramètre β^* minimisant la variance de $T_{Controle}$ est donné par $\beta^* = \frac{Cov(Y, Z)}{Var(Z)}$.

$$Var(T_{Controle})_{\beta=\beta^*} = \frac{1}{n} \left(Var(Y) - \frac{Cov^2(Y, Z)}{Var(Z)} \right) < \frac{1}{n} Var(Y) = Var(T_{Crude})$$

Interprétation de la Proposition 7 :

L'espérance de la variable aléatoire Y est calculée en évaluant simultanément une variable aléatoire Z qui lui est fortement corrélée et dont l'espérance est connue. La variabilité de Y autour de Z est alors plus faible que la variabilité de Y . La convergence est donc plus rapide. Evidemment, on estime le paramètre β^* à partir de l'échantillon car le calcul de

$$\beta^* = \frac{\text{Cov}(Y, Z)}{\text{Var}(Z)} \text{ est plus difficile que celui de } E(Y).$$

Importance sampling :

Proposition 8

Soient $Z_1, \dots, Z_n$ n variables aléatoires indépendantes et de loi de densité f_Z .

$$\text{Soit } T_{IS} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{Z_i f_Y(Z_i)}{f_Z(Z_i)} \right).$$

T_{IS} est un estimateur non biaisé de $m = E(Y)$.

$$\text{Var}(T_{IS}) = \frac{1}{n} \int \left(\frac{y f_Y(y)}{f_Z(y)} - m \right)^2 f_Z(y) dy$$

Interprétation de la Proposition 8 :

On peut remarquer que si $f_Z(y)$ était choisie proportionnellement à $y f_Y(y)$, on aurait d'une part le coefficient de proportionnalité égal à $1/m$ car f_Z est une densité, et d'autre part un estimateur T_{IS} de variance nulle. On ne peut choisir f_Z de la sorte car m est inconnu. L'idée de cette méthode [Owen-2000] est de choisir la densité f_Z telle que $f_Z(y)$ soit le plus proche possible de $y f_Y(y)$.

A ces méthodes de Monte Carlo s'ajoute des méthodes de Quasi Monte Carlo. L'une d'elles, basées sur les suites de Halton est présentée en annexe [Niederreiter-1992].

Ayant présenté trois principes théoriques différents qui permettent de réduire la variance de l'estimateur initial par la méthode de Monte Carlo, il convient maintenant d'adapter judicieusement ces méthodes à l'estimation du degré d'avancement.

2.2 Adaptation des méthodes

Définition 2

Soit $t > 0$.

Soient X une variable aléatoire uniforme dans V_{r_0} et N_t un processus spatio-temporel défini au chapitre 1 (définition 5), on définit la fonction Ψ telle que :

$$\Psi(N_t, X) = 1_{\Omega(N_t)}(X).$$

Interprétation de la Définition 2 :

Dans cette définition, $\Omega(N_t)$ représente la partie du grain V_{r_0} occupée par les germes à l'instant t . La fonction Ψ est nulle sauf quand le point X appartient à $\Omega(N_t)$, elle prend alors la valeur 1.

Sous les hypothèses de la Définition 2, l'estimateur $\hat{\alpha}_2(t)$ introduit dans le Corollaire 2 est alors l'estimateur usuel de $E(\Psi(N_t, X))$. Il s'agit de l'estimateur initial du degré d'avancement que l'on appellera « **Crude Monte Carlo** ».

Objectif :

Dans ce contexte on cherche à modifier l'estimateur $\hat{\alpha}_2(t)$ en utilisant les techniques de réduction de variance présentées ci-dessus.

Deux familles de méthodes basées sur le principe des variables de contrôle sont considérées :

- Les variables de contrôles utilisées dans la première famille reposent essentiellement sur le processus de germination : les variables utilisées étant différentes suivant le rapport $\frac{\gamma}{\phi}$.
- La variable de la deuxième famille concerne la forme du grain.

On présente aussi un procédé de simulation adapté au contexte, basé sur le principe de l'importance sampling.

Les résultats en terme d'accélération de la simulation sont détaillés dans le paragraphe suivant.

Notation 1

On notera $NT_t = N([0, t] \times S_{r_0})$ le nombre total de germes à s'être formés sur toute la surface

du grain S_{r_0} jusqu'à l'instant t . $NT_t \sim P\left(n([0, t] \times S_{r_0})\right)$ où $n([0, t] \times S_{r_0}) = \int_{S_{r_0}} \int_0^t \gamma(u) du d\sigma$.

On notera $\{(\tau_1, \sigma_1), \dots, (\tau_{NT_t}, \sigma_{NT_t})\} \subset [0, t] \times S_{r_0}$ les endroits et les dates de naissance de chacun des germes tels que $\tau_1 < \dots < \tau_{NT_t}$.

Les lois de ces variables sont données par le processus de Poisson :

- uniformes sur la surface S_{r_0} pour σ_j pour $j \in [1, NT_t]$,
- exponentielles pour les variables $\tau_1, \tau_j - \tau_{j-1}$ pour $j \in [2, NT_t]$.

On peut ainsi définir Ω_j le volume du grain occupé par le $j^{\text{ème}}$ germe, $j \in [1, NT_t]$:

$$\Omega_j = V_{r_0} \cap B(\sigma_j, r_j) \text{ où } r_j = \int_{\tau_j}^t \phi(u) V_{MA} du, \text{ i.e. } \Omega_j = \left\{ x \in V_{r_0} \mid \|x - \sigma_j\| \leq r_j \right\}.$$

Le volume total du grain occupé par les germes $\Omega(N_t)$ est alors : $\Omega(N_t) = \bigcup_{j=1}^{NT_t} \Omega_j$.

2.2.1 Variables de contrôle sur le processus de Poisson

Le principe est d'utiliser des variables aléatoires corrélées avec la fonction $\Psi(N_t, X)$ dont l'espérance est aisément calculable.

Les variables utilisées sont les suivantes :

- $\psi_1(X, N_t) = 1_{NT_t > 0}$, cette fonction indique si le grain a commencé ou non son processus de transformation. Elle est utile quand la croissance est très rapide devant la germination, le premier germe suffit à lui seul pour occuper tout le grain. Le calcul de l'espérance est simple, quelque soit la forme du grain :

$$E(\psi_1(X, N_t)) = E(1_{NT_t > 0}) = 1 - e^{-n([0, t] \times S_{r_0})}$$

- $\psi_2(X, N_t) = NT_t$, cette fonction donne le nombre de germes à être apparus sur le grain avant la date t . Elle peut être un bon indicateur de l'état d'avancement de la réaction. En effet, on s'attend à ce que plus le nombre de germes est élevé et plus

l'avancement est grand. Pour toute forme de grains, l'espérance de cette fonction se calcule :

$$E(\psi_2(X, N_t)) = E(NT_t) = n([0, t] \times S_{r_0})$$

D'autres variables ont été étudiées, il s'agit par exemple de :

- $\psi_3(X, N_t) = 1_{C_1}(X)$ où $C_1 = \begin{cases} V_{r_0} \setminus V_{r_1} & \text{où } r_1 = r_0 - r(\tau_1, t) \text{ si } r(\tau_1, t) \leq r_0 \\ V_{r_0} & \text{sinon} \end{cases}$. Dans le

cas où $r(\tau_1, t) > r_0$, cette fonction est constante égale à 1, elle n'apporte donc aucune information. Sinon, elle teste si le point X appartient à la partie $V_{r_0} \setminus V_{r_1}$ du grain. Il s'agit du volume V_{r_0} privé de son cœur V_{r_1} qui lui est homothétique. Par construction cette fonction est nulle sur V_{r_1} . $\Psi(X, N_t)$ est aussi nulle sur V_{r_1} , le plus gros germe né à la date τ_1 n'ayant pas encore atteint cette zone. La fonction $\psi_3(X, N_t)$ est un bon indicateur dans le cas où la croissance est lente devant la germination. Elle est utilisée pour des rapports $\frac{\gamma}{\phi}$ grands, elle est donc complémentaire des fonctions présentées ci-dessus. L'espérance de cette fonction se réduit à un calcul d'une intégrale à une dimension sur le rayon du premier germe. Le calcul du volume de la couronne extérieure est un calcul géométrique simple qui s'effectue pour n'importe quelle forme de grain.

L'espérance de cette fonction est alors :

$$E(\psi_3(X, N_t)) = \int_0^t C(\tau) \left(S_{r_0} \int_0^\tau \gamma(u) du \right) \exp \left(-S_{r_0} \int_0^\tau \gamma(u) du \right) d\tau$$

- $\psi_4(X, N_t) = \sum_{j=1}^{NT_t} 1_{\Omega_j}(X)$, cette fonction totalise le nombre de germes auxquels appartient le point X.
- $\psi_5(X, N_t) = 1_{\Omega_1}(X)$, cette fonction indique si le point X appartient au plus gros germe Ω_1 , celui apparu en premier.
- $\psi_6(X, N_t) = 1_{S(N_t)}(P)$, où $S(N_t) = \Omega(N_t) \cap S_{r_0}$ est la partie de la surface occupée par les germes. Cette fonction donne l'encombrement surfacique du grain en regardant si le projeté P du point X sur la surface externe appartient aux germes.

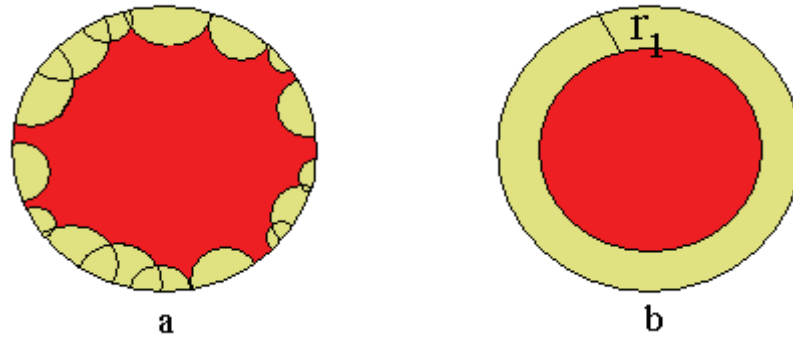


figure 3 Evolution de deux grains soumis à des modes de croissance différents : les germes du grain **a** grossissent de façon isotrope, ceux du grain **b** de façon anisotrope. Le rayon du plus gros germe est $r_1 = \int_{\tau_1}^t \phi(u) V_{mA} du$.

Bien que ces variables soient fortement corrélées à la fonction étudiée $1_{\Omega(N_t)}(X)$ elles n'ont pas été conservées car :

- l'utilisation de la fonction $\psi_3(X, N_t)$ est redondante avec la méthode d'importance sampling présentée ci-dessous,
- les espérances des autres fonctions ne sont pas calculables facilement car elles dépendent trop de la géométrie. On développe en annexe le calcul de l'espérance de la fonction $\psi_4(X, N_t)$ et dans quelle mesure le calcul est complexe

Par delà ces variables basées sur le processus de germination/croissance, on propose une variable de contrôle basée sur la forme du grain. En effet, dans le cas sphérique le calcul de l'espérance de $1_{\Omega(N_t)}(X)$ est connu. Ce calcul peut être utilisé pour évaluer l'espérance de $1_{\Omega(N_t)}(X)$ pour d'autres formes de grain.

2.2.2 Variable de contrôle sur la forme du grain

Cette méthode exploite l'aspect géométrique de la fonction $\Psi(X, N_t)$, elle a été développée dans le cas de grains cubiques, rencontré expérimentalement (cf. figure 2 du chapitre 0). Ce qui existe et est facile à évaluer est le degré d'avancement d'une poudre à grains sphériques. Les bonnes propriétés de la sphère (invariance par rotation) facilitent le calcul de l'espérance

de $1_{\Omega(N_t)}(X)$. Cependant l'évaluation se complique quand les grains sont de forme un peu particulière comme des cubes par exemple. Dans ces derniers cas la méthode de Monte Carlo est utilisée. L'idée de cette variable de contrôle est de se servir du processus de germination croissance simulé sur la sphère comme référence pour le processus simulé sur une autre forme comme le cube par exemple. Simulés simultanément et judicieusement, les deux processus seront alors très corrélés. Le premier processus étant évaluable, le deuxième, étroitement lié au premier, sera évalué d'autant plus facilement. La suite du paragraphe montre comment mettre en pratique cette idée dans le cas du cube.

Comment effectuer la simulation de façon à ce que les variables aléatoires $1_{\Omega(N_t)}(X)_{CUBE}$ et $1_{\Omega(N_t)}(X)_{SPHERE}$ soient fortement corrélées ?

Cette problématique soulève les différentes questions suivantes :

- (i) Soient $a > 0$ et $r_0 > 0$ les paramètres géométriques du cube et de la sphère respectivement. Le paramètre a représente la longueur de la demi-arrête du cube, r_0 représente le rayon de la sphère. La première question est alors : comment choisir r_0 pour une meilleure concordance entre les processus, a étant fixé ?
- (ii) Soient les processus $(N_t)_{CUBE}$ et $(N_t)_{SPHERE}$ définis par :

$$\forall F_{CUBE} \in \mathcal{B}([0, t] \times S_a), n(F_{CUBE}) = \int_0^t \int_{S_a} \gamma(u) du d\sigma$$

$$\text{et } \forall F_{SPHERE} \in \mathcal{B}([0, t] \times S_{r_0}), n(F_{SPHERE}) = \int_0^t \int_{S_{r_0}} \gamma(u) du d\sigma$$

La deuxième question est alors comment simuler $(N_t)_{CUBE}$ et $(N_t)_{SPHERE}$ de façon la plus corrélée possible ?

- (iii) Soient X_{CUBE} un point de V_a et X_{SPHERE} un point de V_{r_0} . La troisième question est alors : comment simuler de façon corrélée X_{CUBE} uniformément dans le cube et X_{SPHERE} uniformément dans la sphère ?

Plusieurs choix sont possibles pour répondre à la première question, c'est-à-dire pour trouver le bon lien géométrique entre a et r_0 :

- faire coïncider les volumes : $(2a)^3 = \frac{4}{3}\pi r_0^3$,
- faire coïncider les surfaces : $6(2a)^2 = 4\pi r_0^2$,
- faire coïncider le rapport Volume sur Surface : $a = r_0$.

Ce choix est arbitraire. Pour la suite la concordance des surfaces a été utilisée, c'est à dire la relation suivante entre a et r_0 : $6(2a)^2 = 4\pi r_0^2$ soit $a = \sqrt{\frac{\pi}{6}}r_0$. Le paragraphe 2.4 aborde plus en détail l'impact de ce choix sur l'évaluation de la variable de contrôle.

Ce premier problème résolu, c'est-à-dire les paramètres a et r_0 étant fixés, la question à résoudre est comment simuler de façon corrélée uniformément dans le volume du cube et dans le volume de la sphère, ainsi que sur les surfaces du cube et de la sphère. On explicitera dans la suite comment l'approche développée pour répondre à la question des volumes, résout le problème des surfaces. Pour une meilleure lisibilité des expressions, on notera le cube $V_{CUBE}(a)$ et la sphère $V_{SPHERE}(r_0)$.

Le principe de la réponse à ce problème repose dans la construction d'une fonction **continue**

$$G: \begin{aligned} [0,1]^3 &\rightarrow V_{SPHERE}(r_0) \times V_{CUBE}(a) \\ (u,v,w) &\rightarrow (X_{SPHERE}, X_{CUBE}) \end{aligned}$$

telle que si u, v, w sont des variables aléatoires indépendantes et uniformes dans $[0,1]$ alors X_{SPHERE} est uniforme dans $V_{SPHERE}(r_0)$, X_{CUBE} est uniforme dans $V_{CUBE}(a)$ et X_{SPHERE} et X_{CUBE} fortement corrélés.

Pour construire cette fonction G , la sphère est divisée en six parties de même volume et de même surface, qui correspondent aux six pyramides inscrites dans le cube (cf. figure 4).

Les notations suivantes introduisent les fonctions angulaires définissant, en coordonnées sphériques, les limites des 6 zones.

Notation 2

Soient deux fonctions $\theta_1 : \left[-\frac{\pi}{4}, \frac{7\pi}{4}\right] \rightarrow [0, \pi]$ et $\theta_2 : \left[-\frac{\pi}{4}, \frac{7\pi}{4}\right] \rightarrow [0, \pi]$ telles que :

$$\begin{cases} \text{si : } \varphi \in \left[\frac{\pi}{4}; \frac{3\pi}{4}\right] & \theta_1(\varphi) = \arctan\left(\frac{1}{\sin(\varphi)}\right) & \theta_2(\varphi) = \pi - \arctan\left(\frac{1}{\sin(\varphi)}\right) \\ \text{si : } \varphi \in \left[\frac{3\pi}{4}; \frac{5\pi}{4}\right] & \theta_1(\varphi) = \arctan\left(\frac{1}{\sin(\varphi - \pi/2)}\right) & \theta_2(\varphi) = \pi - \arctan\left(\frac{1}{\sin(\varphi - \pi/2)}\right) \\ \text{si : } \varphi \in \left[\frac{5\pi}{4}; \frac{7\pi}{4}\right] & \theta_1(\varphi) = \arctan\left(\frac{1}{\sin(\varphi - \pi)}\right) & \theta_2(\varphi) = \pi - \arctan\left(\frac{1}{\sin(\varphi - \pi)}\right) \\ \text{si : } \varphi \in \left[-\frac{\pi}{4}; \frac{\pi}{4}\right] & \theta_1(\varphi) = \arctan\left(\frac{1}{\sin(\varphi + \pi/2)}\right) & \theta_2(\varphi) = \pi - \arctan\left(\frac{1}{\sin(\varphi + \pi/2)}\right) \end{cases}$$

Ces deux fonctions sont bijectives de $\left[-\frac{\pi}{4}, \frac{7\pi}{4}\right]$ dans $[0, \pi]$.

Notation 3

La sphère est partitionnée en 6 zones définies en coordonnées sphériques par :

$$\forall i \in [1, 4], \quad S_i = \left\{ \varphi \in \left[(i-1)\frac{\pi}{2} + \frac{\pi}{4}; i\frac{\pi}{2} + \frac{\pi}{4} \right] \quad \theta \in [\theta_1(\varphi); \theta_2(\varphi)] \quad r \leq r_0 \right\}$$

$$S_5 = \left\{ \varphi \in \left[-\frac{\pi}{4}; \frac{7\pi}{4}\right], \theta \in [0; \theta_1(\varphi)], r \leq r_0 \right\} \text{ et } S_6 = \left\{ \varphi \in \left[-\frac{\pi}{4}; \frac{7\pi}{4}\right], \theta \in [\theta_2(\varphi); \pi], r \leq r_0 \right\}$$

On a alors $V_{SPHERE} = \bigcup_{i=1}^6 S_i$ et les zones sont de volume identique.

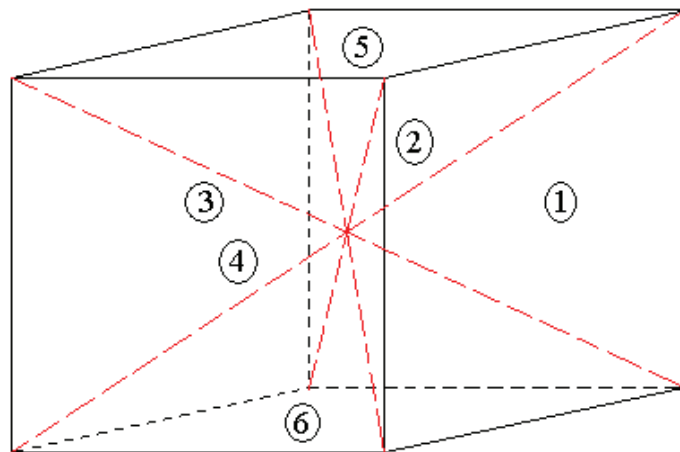


figure 4 Découpage du cube en 6 zones de surfaces extérieures et de volumes identiques.

Définition 3

On définit la fonction suivante :

$$G_1 : [0,1]^3 \rightarrow V_{SPHERE}(r_0)$$

$$(u, v, w) \rightarrow X_{SPHERE} \begin{pmatrix} x_s = r \cos(\varphi) \sin(\theta) \\ y_s = r \sin(\varphi) \sin(\theta) \\ z_s = r \cos(\theta) \end{pmatrix} \text{ où } \begin{cases} \varphi = 2\pi u - \pi/4 \\ \theta = \arccos(1-2v) \\ r = r_0 \sqrt[3]{w} \end{cases}$$

Proposition 9

La fonction G_1 est continue et si u, v, w sont des variables aléatoires indépendantes et uniformes dans $[0,1]$ alors X_{SPHERE} est uniforme dans $V_{SPHERE}(r_0)$.

La preuve est immédiate.

Remarques :

On peut remarquer que sous les hypothèses de la Proposition 9,

- la variable φ est uniforme dans $\left[-\frac{\pi}{4}, \frac{7\pi}{4}\right]$,
- la variable r est une variable à valeurs dans $[0, r_0]$ de fonction de répartition

$$F_R(r) = \frac{r^3}{r_0^3},$$
- la variable $\cos(\theta)$ est uniforme dans $[-1, 1]$.

Définition 4

On définit la fonction :

$$G_2 : [0,1]^3 \rightarrow V_{CUBE}(a)$$

$$(u, v, w) \rightarrow X_{CUBE} \begin{pmatrix} x_c \\ y_c \\ z_c \end{pmatrix}$$

telle que, en utilisant la Notation 3 :

$$\text{Si } G_1(u, v, w) \in S_1 \text{ alors } \begin{cases} x_c = r'(1 - 2u') \\ y_c = r' \\ z_c = r'(1 - 2v') \end{cases} \text{ avec } \begin{cases} u' = \frac{\varphi - \pi/4}{\pi/2} \\ r' = a\sqrt[3]{w} \\ v' = \frac{\cos(\theta) - \cos(\theta_1(\varphi))}{\cos(\theta_2(\varphi)) - \cos(\theta_1(\varphi))} \end{cases}$$

$$\text{Si } \begin{cases} X_{SPHERE} \in S_5 \\ \varphi \in \left[\frac{\pi}{4}, \frac{3\pi}{4}\right] \end{cases} \text{ alors } \begin{cases} x_c = r'\sqrt{v'}(1 - 2u') \\ y_c = r'\sqrt{v'} \\ z_c = r' \end{cases} \text{ avec } \begin{cases} u' = \frac{\varphi - \pi/4}{\pi/2} \\ r' = a\sqrt[3]{w} \\ v' = \frac{1 - \cos(\theta)}{1 - \cos(\theta_1(\varphi))} \end{cases}$$

$$\text{Si } \begin{cases} X_{SPHERE} \in S_5 \\ \varphi \in \left[\frac{3\pi}{4}, \frac{5\pi}{4}\right] \end{cases} \text{ alors } \begin{cases} x_c = -r'\sqrt{v'} \\ y_c = r'\sqrt{v'}(1 - 2u') \\ z_c = r' \end{cases} \text{ avec } \begin{cases} u' = \frac{\varphi - 3\pi/4}{\pi/2} \\ r' = a\sqrt[3]{w} \\ v' = \frac{1 - \cos(\theta)}{1 - \cos(\theta_1(\varphi))} \end{cases}$$

Le raisonnement est identique si φ appartient à $\left[\frac{5\pi}{4}, \frac{7\pi}{4}\right]$ ou à $\left[\frac{-\pi}{4}, \frac{\pi}{4}\right]$.

Proposition 10

La fonction G_2 est continue et si u, v, w sont des variables aléatoires indépendantes et uniformes dans $[0,1]$ alors X_{CUBE} est uniforme dans $V_{CUBE}(a)$.

Preuve :

La preuve théorique est laborieuse et repose sur le calcul du jacobien de la fonction G_2 .

Les idées sous-jacentes à ce résultat sont les suivantes.

Considérons que le triplet (u, v, w) soit tel que $G_1(u, v, w) \in S_1$, alors montrons que $G_2(u, v, w)$ est uniforme dans la pyramide de hauteur a et de base carrée de côté $2a$.

Remarquons (Proposition 6) que $G_2(u, v, w)$ s'écrit $G_2(u, v, w) = y_C S(u, v, w)$ où

$S \begin{pmatrix} 1-2u' \\ 1 \\ 1-2v' \end{pmatrix}$ est un point de la plaque « élémentaire » parallèle à la base de la pyramide.

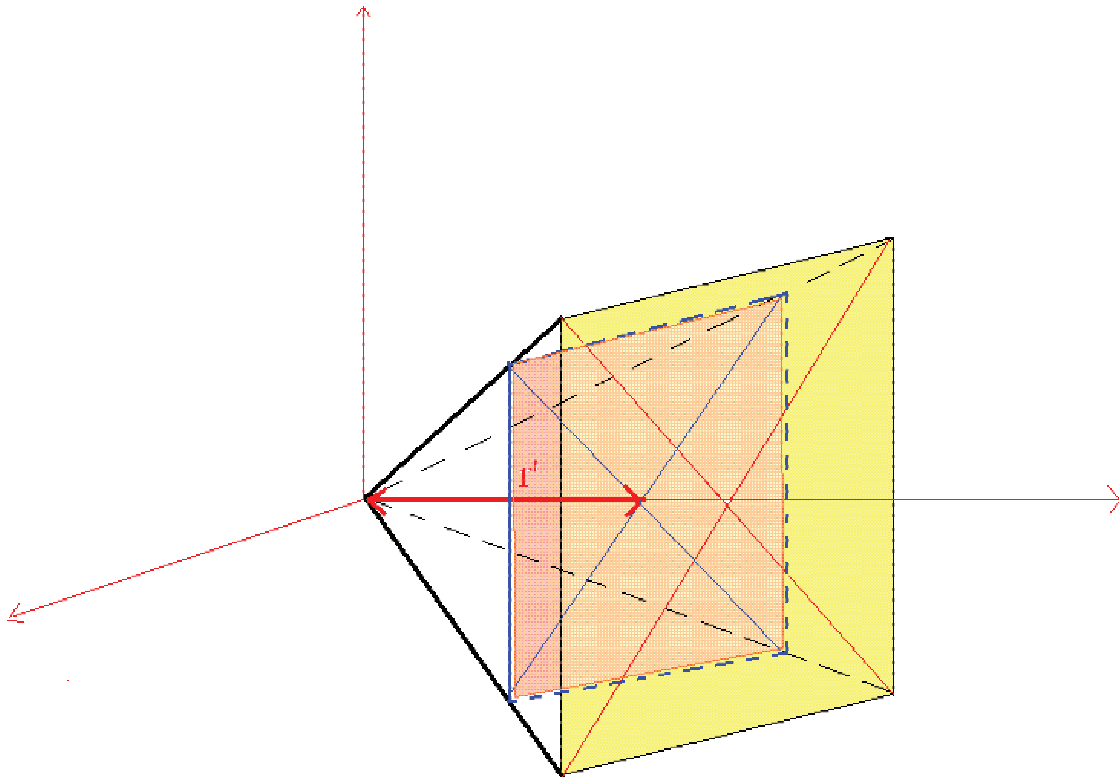


figure 5 Schéma de la zone 1 du cube et d'une plaque carrée de côté $2r'$ située à la profondeur r' dans la pyramide.

Montrons maintenant que la loi de y_C est celle de la hauteur de la pyramide et que S est uniforme dans le carré d'arrête 2.

Loi de y_C

Soit un point P uniforme dans la pyramide de hauteur a , la hauteur R' de ce point dans la pyramide est de fonction de répartition $F_{R'}$ où $\forall r' \in [0, a], F_{R'}(r') = \frac{r'^3}{a^3}$.

Or w étant uniforme dans $[0,1]$, $y_C = a\sqrt[3]{w} = F_R^{-1}(w)$ est de loi celle de la hauteur de la pyramide.

Loi de $1-2u'$ sachant que $\varphi \in [\pi/4; 3\pi/4]$:

La variable $1-2u'$ étant une transformation affine de φ , elle est uniforme dans $[-1,1]$.

Loi de $1-2v'$ sachant que $\varphi \in [\pi/4; 3\pi/4]$ et que $\theta \in [\theta_1(\varphi), \theta_2(\varphi)]$:

D'après les remarques faites sur la Proposition 9, la variable $\cos\theta$ est uniforme dans $[\cos(\theta_2(\varphi)), \cos(\theta_1(\varphi))]$, par suite $v' = \frac{\cos(\theta) - \cos(\theta_1(\varphi))}{\cos(\theta_2(\varphi)) - \cos(\theta_1(\varphi))}$ est uniforme dans $[0,1]$ et $1-2v'$ est uniforme dans $[-1,1]$.

Nous présentons ci-dessous une vérification de la Proposition 10 par simulation. Le tracé de 5000 points simulés dans le cube par le procédé en question peut être observé sur la figure 6. La figure 7 représente, sous la forme d'un tracé des quantiles théorique de la loi uniforme dans $[0,1]$ contre les quantiles empiriques de chaque composante des points simulés, on remarque que les points sont répartis uniformément suivant toutes les directions.

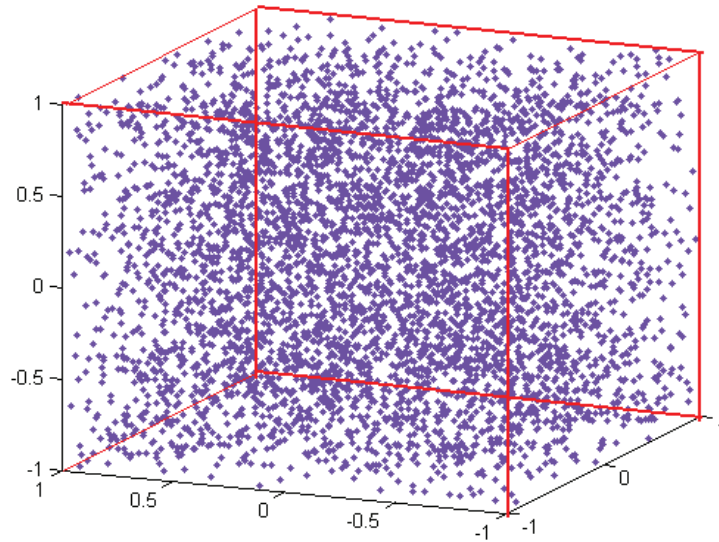


figure 6 Tracer en 3D de 5000 points simulés indépendamment et uniformément dans le cube par le procédé présenté dans la Définition 4.

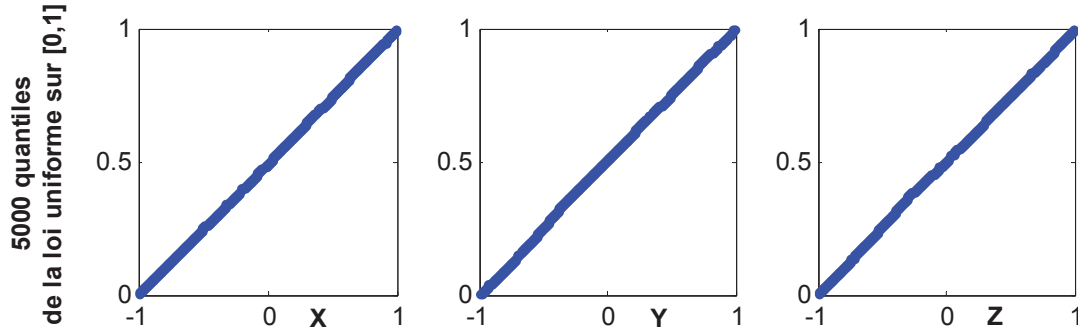


figure 7 Tracé des quantiles théoriques contre les quantiles empiriques des 3 composantes des points simulés dans le cube de demi-arrête 1. Les points sont obtenus par le principe décrit dans la Définition 4. L'uniformité des points se retrouve par l'alignement des points avec la bissectrice.

En ce qui concerne la continuité de la fonction G_2 , on regarde uniquement la continuité en

$$\varphi = \frac{3\pi}{4} \text{ c'est-à-dire entre les zones } S_1 \text{ et } S_2.$$

Soit (u, v, w) tel que $G_1(u, v, w) \in S_1 \cap S_2$, on notera $X_{SPHERE} = G_1(u, v, w)$.

$$X_{SPHERE} \in S_1 \Rightarrow \begin{cases} x_c = r'(1-2u') \\ y_c = r' \\ z_c = r'(1-2v') \end{cases} \text{ avec } \begin{cases} u' = \frac{\varphi - \frac{\pi}{4}}{\frac{\pi}{2}} \\ r' = a\sqrt[3]{w} \\ v' = \frac{\cos(\theta) - \cos(\theta_1(\varphi))}{\cos(\theta_2(\varphi)) - \cos(\theta_1(\varphi))} \end{cases}$$

$$\text{Or } \varphi = \frac{3\pi}{4} \Rightarrow u' = 1 \Rightarrow x_c = -r'$$

$$X_{SPHERE} \in S_2 \Rightarrow \begin{cases} x_c = -r' \\ y_c = r'(1-2u') \\ z_c = r'(1-2v') \end{cases} \text{ avec } \begin{cases} u' = \frac{\varphi - \frac{3\pi}{4}}{\frac{\pi}{2}} \\ r' = a\sqrt[3]{w} \\ v' = \frac{\cos(\theta) - \cos(\theta_1(\varphi))}{\cos(\theta_2(\varphi)) - \cos(\theta_1(\varphi))} \end{cases}$$

$$\varphi = \frac{3\pi}{4} \Rightarrow u' = -1 \Rightarrow y_c = r'$$

Les deux zones définissent le même point X_{CUBE} .

En les autres triplets (u, v, w) on vérifie de même la continuité de G_2 ,

Définition 5

En reprenant les notations et définitions précédentes, on définit

$$G: [0,1]^3 \rightarrow V_{SPHERE}(r_0) \times V_{CUBE}(a) \\ (u, v, w) \rightarrow (X_{SPHERE}, X_{CUBE})$$

telle que $X_{SPHERE} = G_1(u, v, w)$ et $X_{CUBE} = G_2(u, v, w)$.

Commentaires sur la Définition 5 :

Du fait des propriétés de la fonction G_1 donnée dans la Proposition 9 et des propriétés de la fonction G_2 donnée dans la Proposition 10 ; la fonction G définie dans la Définition 5 est continue et si u, v, w sont des variables aléatoires indépendantes et uniformes dans $[0,1]$ alors X_{SPHERE} est uniforme dans $V_{SPHERE}(r_0)$, X_{CUBE} est uniforme dans $V_{CUBE}(a)$ et X_{SPHERE} et X_{CUBE} sont fortement corrélés.

La Définition 5 donne un procédé de simulation qui transforme simultanément 3 variables aléatoires uniformes dans $[0,1]$ en un point uniforme dans la boule et un point uniforme dans le cube.

Un autre procédé de simulation aurait pu être :

$$(u, v, w) \rightarrow (X_{SPHERE}, X_{CUBE}) \text{ où } X_{SPHERE} \begin{pmatrix} x_s = r \cos(\varphi) \sin(\theta) \\ y_s = r \sin(\varphi) \sin(\theta) \\ z_s = r \cos(\theta) \end{pmatrix} \text{ et } X_{CUBE} \begin{pmatrix} x_c = a(-1+2u) \\ y_c = a(-1+2v) \\ z_c = a(-1+2w) \end{pmatrix} \\ \text{avec } \varphi = 2\pi u - \frac{\pi}{4}, \theta = \arccos(1-2v), r = r_0 \sqrt[3]{w}$$

Les deux points ainsi simulés sont effectivement uniformes dans la boule et dans le cube, ils sont corrélés car ils dépendent des mêmes aléas mais la corrélation n'est pas optimum, il n'y a pas de cohérence sphère/cube. En effet, le triplet $(u, v, 0)$ donne le centre de la sphère et un point sur une face du cube. Ces deux points ne jouent pas le même rôle au sein de leur volume respectif.

On vient donc de proposer des variables de contrôle sur le processus de germination/croissance et une variable de contrôle basée sur la forme du grain, on utilise les calculs connus relatifs à la sphère pour évaluer plus rapidement le degré d'avancement pour d'autres formes comme le cube par exemple. A ces deux types de variables on ajoute une

méthode d'importance sampling adaptée au calcul du degré d'avancement. La question qui se pose est alors la suivante : dans le contexte de cette étude, comment modifier la simulation pour accélérer la convergence de l'estimateur ?

2.2.3 Importance sampling

La méthode d'importance sampling [Owen-2000] repose sur une simulation « intelligente » du processus dont on veut calculer l'espérance.

Ici, on veut évaluer l'espérance de $1_{\Omega(N_t)}(X)$, des modifications peuvent être effectuées sur :

- la simulation du processus de germination N_t introduit au chapitre 1 (définition 5).
- la simulation du point X uniforme dans le volume du grain V_{r_0} .

L'intégrale à calculer est $E(1_{\Omega(N_t)}(X)) = \int_{V_{r_0}} E(1_{\Omega(N_t)}(x)) \frac{dx}{V_{r_0}}$ et dans ce contexte, on a développé une méthode d'importance sampling uniquement sur la variable X .

Proposition 11

$$\forall t < \Phi^{-1}\left(\frac{r_0}{V_{mA}}\right), \quad \exists r \in [0, r_0], \quad \forall x \in V_r, \quad 1_{\Omega(N_t)}(x) = 0$$

$$r = r_0 - \Phi(t)V_{mA}$$

Interprétation de la Proposition 11 :

Cette proposition indique qu'au début de réaction, pour certains instants $t < \Phi^{-1}\left(\frac{r_0}{V_{mA}}\right)$, il existe une zone à l'intérieur du grain où il ne se passe rien. En effet, le rayon d'un germe né en surface à l'instant 0 et qui grossit jusqu'à l'instant t , est inférieur à la profondeur totale du grain, r_0 . Ainsi, il existe une zone non encore transformée au cœur du grain, cette zone est connue de façon déterministe. Il est inutile de simuler des points dans cette zone, car le résultat est connu sans incertitude. Cette zone est schématisée pour un grain cubique et un grain sphérique sur la figure 8. La simulation d'un point dans cette zone intérieure est donc inutile. L'idée est alors de simuler le point X uniquement dans la bande périphérique.



figure 8 Schématisation à l'instant t de deux grains, dont le cœur n'est pas atteint.

Notation 4

Soit $t > 0$.

On note $r_{\min} = \max(r_0 - \Phi(t)V_{mA}, 0)$.

Le rayon $r_{\min}$ permet de définir la zone $V_{r_{\min}}$ au cœur du grain, que les germes ne peuvent atteindre. La zone du grain qui est partiellement occupée par les germes est la bande périphérique, ou encore la couronne extérieure : $V_{r_0} \setminus V_{r_{\min}}$.

Définition 6

En utilisant la Notation 4, on définit la fonction F_R telle que :

$$F_R : [r_{\min}, r_0] \rightarrow [0, 1]$$

$$r \rightarrow F_R(r) = \frac{r^3 - r_{\min}^3}{r_0^3 - r_{\min}^3}$$

F_R est une fonction de répartition, celle de la loi que l'on notera μ_R .

Hypothèse 3

On suppose que $R_1, \dots, R_n$ sont n variables aléatoires indépendantes de loi μ_R (Définition 6).

On suppose que $\sigma(r_1)_{|R_1=r_1}, \dots, \sigma(r_n)_{|R_n=r_n}$ sont des points aléatoires indépendants de loi uniforme sur les surfaces $S_{r_1}, \dots, S_{r_n}$ respectivement.

Commentaires :

Soit $r \in [r_{\min}, r_0]$, si le point $\sigma(r)$ est uniforme sur la sphère de centre 0 et de rayon r alors il

s'écrit $\sigma(r) \begin{pmatrix} r \cos \varphi \sin \theta \\ r \sin \varphi \sin \theta \\ r \cos \theta \end{pmatrix}$ où φ est uniforme dans $[0, 2\pi]$ et θ de densité définie par

$$\forall \theta \in [0, \pi], f_{\theta}(\theta) = \frac{\sin \theta}{2}.$$

Proposition 12

Soient $X_1, \dots, X_n$ n points de V_{r_0} tels que $X_1 = \sigma(R_1), \dots, X_n = \sigma(R_n)$.

Sous l'Hypothèse 3, $X_1, \dots, X_n$ sont n variables aléatoires indépendantes et uniformes dans

$$V_{r_0} \setminus V_{r_{\min}}.$$

Preuve :

Soit ψ une fonction définie sur $V_{r_0} \setminus V_{r_{\min}}$.

On peut alors écrire les équations suivantes en reconnaissant le Jacobien du difféomorphisme qui associe les coordonnées cartésiennes aux coordonnées sphériques :

$$\begin{aligned} E(\psi(\sigma(R))) &= E(E(\psi(\sigma(R))|R)) \\ &= \int_{r_{\min}}^{r_0} E(\psi(\sigma(R))|R=r) \frac{3r^2}{r_0^2 - r_{\min}^2} dr \\ &= \int_{r_{\min}}^{r_0} \left[\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \psi(r \cos \varphi \sin \theta, r \sin \varphi \sin \theta, r \cos \theta) \frac{\sin \theta d\theta d\varphi}{2} \frac{1}{2\pi} \right] \frac{3r^2}{r_0^2 - r_{\min}^2} dr \\ &= \iiint_{V_{r_0} \setminus V_{r_{\min}}} \psi(x, y, z) \frac{dx dy dz}{\frac{4}{3} \pi (r_0^2 - r_{\min}^2)} \end{aligned}$$

Le point $X = \sigma(R)$ est donc de loi uniforme dans $V_{r_0} \setminus V_{r_{\min}}$.

Proposition 13

En reprenant les notations introduites ci-dessus, on pose

$$T = \left(1 - \left(\frac{r_{\min}}{r_0} \right)^3 \right) \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(1_{\Omega(N_i^i)}(\sigma(R_i)) \right)$$

Sous l'Hypothèse 1 et l'Hypothèse 3, T est un estimateur non biaisé de $\alpha(t)$.

Preuve :

$$\begin{aligned}
 E(T) &= \left(1 - (r_{\min}/r_0)^3\right) E\left(1_{\Omega(N_t)}(\sigma(R))\right) \\
 &= \left(1 - (r_{\min}/r_0)^3\right) E\left(E\left(1_{\Omega(N_t)}(\sigma(R))\right) | R\right) \\
 &= \left(1 - (r_{\min}/r_0)^3\right) \int_{r_{\min}}^{r_0} \left(\int_{S_r} E\left(1_{\Omega(N_t)}(\sigma)\right) \frac{d\sigma}{S_r} \right) \frac{3r^2}{\left(1 - (r_{\min}/r_0)^3\right) r_0^3} dr \\
 &= \int_0^{r_0} \left(\int_{S_r} E\left(1_{\Omega(N_t)}(\sigma)\right) \frac{d\sigma}{S_r} \right) 3r^2 \frac{dr}{r_0^3} \\
 &= E\left(1_{\Omega(N_t)}(X)\right)
 \end{aligned}$$

Interprétation de la Proposition 13 :

D'un point de vue simulation :

- Il n'y a pas de modification de la simulation du processus de germination,
- En ce qui concerne le point X, il est simulé uniformément dans la bande périphérique : $X = R \cdot \sigma(R)$. Pour cela on procède en deux temps :
 - i. On simule d'abord R de loi μ_R en inversant sa fonction de répartition,
 - ii. On simule σ uniformément sur S_R , surface homothétique à S_{r_0} située à la profondeur R.

En résumé :

Dans ce chapitre, différentes méthodes de réduction de variance sont présentées. Elles sont adaptées au contexte, elles permettent donc de réduire la variance de $\hat{\alpha}_2(t)$ et par conséquent d'accélérer la simulation. Il s'agit, d'une part, de variables de contrôle basées sur le processus de germination/croissance et de variables de contrôle basées sur la forme des grains. D'autre part, la technique d'importance sampling est utilisée et repose sur la modification de la simulation uniforme du point X dans le volume en ne simulant que dans la partie intéressante du grain, là où, d'un point de vue chimique, il y a présence de la nouvelle phase. Il convient maintenant d'observer le résultat de l'implémentation de ces méthodes sur la variance de l'estimateur ou bien, en corollaire, sur le nombre de simulations à réaliser pour ne pas dépasser une variance fixée.

2.3 Résultats

Les résultats sont obtenus dans le cadre restreint suivant :

- les paramètres γ et ϕ sont constants et résumés dans le rapport $A = \frac{4\pi r_0^3 \gamma}{\phi V_{mA}}$,
- les grains sont tous identiques de forme cubique de demi-arrête $r_0 = 1$, le volume est noté V_{r_0} et la surface S_{r_0} ,
- la sphère de référence pour la variable de contrôle présentée dans la Définition 5 est de rayon $r_0' = \sqrt{\frac{6}{\pi}} r_0$.

Notation 5

En utilisant les notations introduites dans ce chapitre et dans le chapitre précédent, on pose

$$m_{VC1} = E\left(1_{\Omega(N_t)}(X)_{SPHERE}\right) \text{ dont le calcul est explicité au chapitre 1}$$

$$m_{VC2} = E\left(1_{NT_t > 0}\right) = 1 - \exp\left(-S_{r_0} \int_0^t \gamma(u) du\right)$$

$$m_{VC3} = E\left(NT_t\right) = S_{r_0} \int_0^t \gamma(u) du$$

Proposition 14

En utilisant les notations précédentes, on pose

$$\lambda = \left(1 - \left(\frac{r_{\min}}{r_0}\right)^3\right)$$

$$\begin{aligned} \hat{\alpha}_3(t) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\lambda 1_{\Omega(N_t^i)}(X_i) - \left(\beta_1 \lambda 1_{\Omega(N_t^i)}(X_i)_{SPHERE} + \beta_2 1_{NT_t^i > 0} + \beta_3 NT_t^i \right) \right) \\ + \beta_1 m_{VC1} + \beta_2 m_{VC2} + \beta_3 m_{VC3} \end{aligned}$$

Les paramètres $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ sont tels qu'ils minimisent $Var(\hat{\alpha}_3(t))$, c'est-à-dire ce sont les coefficients de la régression linéaire de la variable $1_{\Omega(N_t)}(X)$ sur $(1_{\Omega(N_t)}(X)_{SPHERE}, 1_{NT_t > 0}, NT_t)$.

$\hat{\alpha}_3(t)$ est un estimateur convergent de $\alpha(t)$

Preuve :

La preuve est immédiate dans la mesure où la variable de contrôle utilisée n'est autre qu'une combinaison des variables déjà présentées ci-dessus et la méthode d'importance sampling est celle de la Proposition 13.

Remarquons que l'estimateur est toujours un peu biaisé mais reste convergent car les paramètres $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ convergent vers les paramètres optimaux.

Interprétation de la Proposition 14 :

La variable de contrôle $\beta_1 \lambda 1_{\Omega(N_t)}(X)_{SPHERE} + \beta_2 1_{NT_t > 0} + \beta_3 NT_t$ utilisée pour concevoir l'estimateur optimisé n'est autre qu'une combinaison linéaire des variables de contrôle présentées ci-dessus. La part de variance de $1_{\Omega(N_t)}(X)$ expliquée par cette combinaison linéaire est plus grande que celle expliquée par chacune des variables considérées seules.

L'évolution temporelle des deux estimateurs $\hat{\alpha}_2(t)$ et $\hat{\alpha}_3(t)$ est présentée sur la figure 9 dans

le cas où le paramètre $A = \frac{4\pi r_0^3 \gamma}{\phi V_{mA}} = 1$ (A est défini au chapitre 1). Dans ce cas les vitesses de germination et de croissance sont identiques. Cette figure donne l'évolution en fonction de $theta = \frac{\phi V_{mA} t}{r_0}$, le temps adimensionné. Pour obtenir l'évolution des courbes en fonction du

temps réel, il suffit de dilater l'échelle des abscisses d'un facteur proportionnel au facteur

$$\frac{r_0}{\phi V_{mA}}.$$

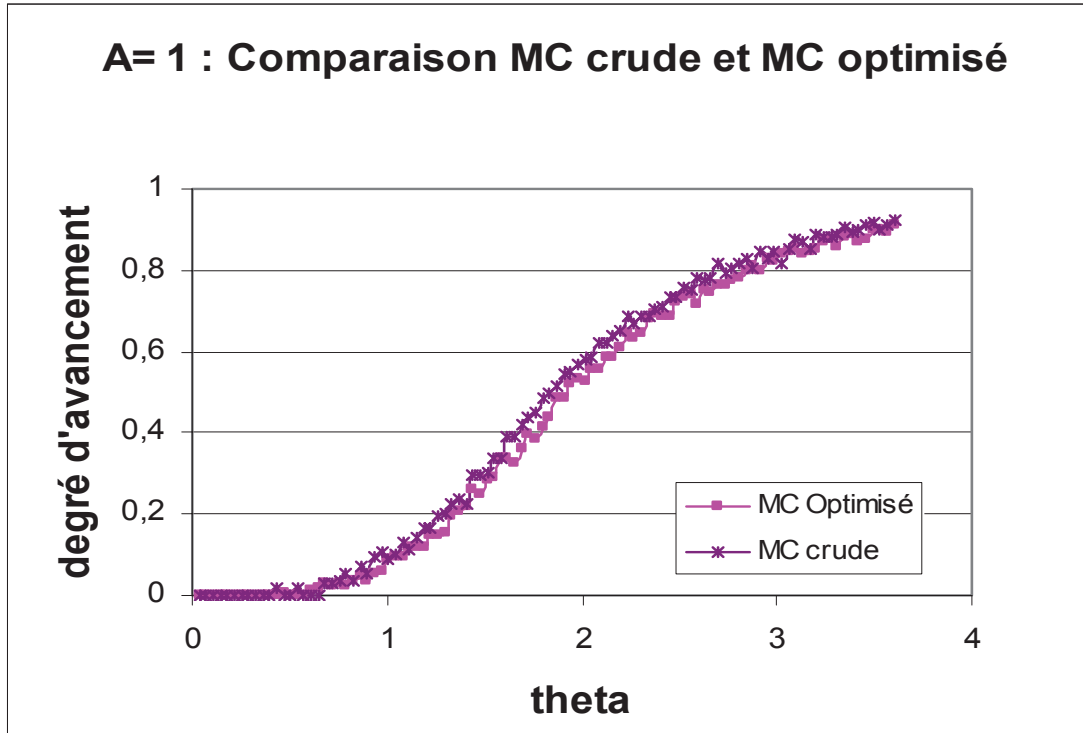


figure 9 Comparaison entre les estimateurs $\hat{\alpha}_2(t)$ et $\hat{\alpha}_3(t)$ pour $A = 1$ et pour une précision de 0,02 sur le calcul de $\alpha(t)$.

La figure 10 donne quant à elle l'évolution du nombre de simulations nécessaire à chaque pas de temps pour que la précision sur le degré d'avancement soit respectée.

Remarques :

- Pour $A = \frac{4\pi r_0^3 \gamma}{\phi V_{mA}} = 1$, les vitesses de germination et de croissance sont identiques

car le paramètre A peut s'écrire $A = \frac{4\pi r_0^2 \gamma}{\phi V_{mA} / r_0}$ où on retrouve la vitesse de

germination au numérateur $vitesse_germination = 4\pi r_0^2 \gamma$ (en s^{-1}) et la vitesse de

croissance au dénominateur $vitesse_croissance = \phi V_{mA} / r_0$ (en s^{-1}).

- On appelle **simulation**, une réalisation informatique du couple (N_t, X) .
- Les estimateurs ne comprennent pas un nombre n fixé de simulations mais un nombre ajustable de telle sorte à ce que la précision soit satisfaite. D'après la Proposition 6, ce nombre est proportionnel à la variance de l'estimateur.

L'estimateur $\hat{\alpha}_3$ étant conçu avec une variance plus faible, le nombre de simulations nécessaire pour cet estimateur est attendu inférieur à celui nécessaire pour $\hat{\alpha}_2$, et par conséquent le temps d'évaluation global de la courbe est réduit.

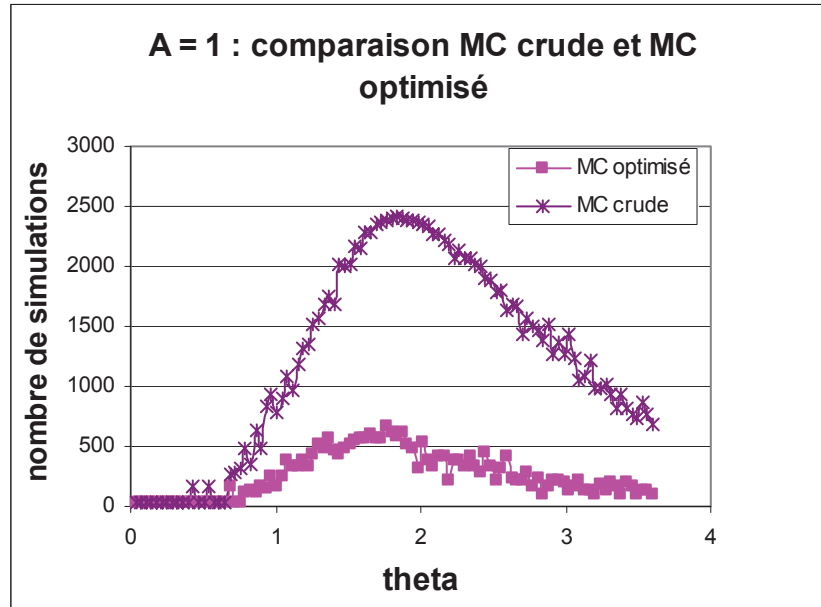


figure 10 Evolution du nombre de simulations nécessaires pour que les estimateurs $\hat{\alpha}_2(t)$ et $\hat{\alpha}_3(t)$ convergent vers $\alpha(t)$ pour une précision donnée égale à 0,02.

Commentaires :

Les deux courbes donnant l'évolution du degré d'avancement en fonction du temps adimensionné sont superposées : il s'agit bien de deux estimateurs de la même grandeur α . Il s'agit de deux courbes allant de 0 en début de réaction quand rien n'est transformé à 1 en fin de réaction quand tout est transformé.

Les courbes donnant l'évolution du nombre de simulations en fonction du temps ont la même allure : il s'agit de courbe en cloche. Elles indiquent que la variabilité des estimateurs est forte en milieu de réaction et faible en début et en fin de réaction. En effet, en début de réaction il n'y a pas grande variabilité d'un grain à l'autre, leur degré d'avancement est faible (le raisonnement est similaire en fin de réaction). En milieu de réaction au contraire, les degrés d'avancement peuvent être bien différents suivant les grains, certains grains n'ont pas encore commencé leur transformation d'autres au contraire ont déjà presque terminé. Ce résultat avait déjà été obtenu lors du calcul de la variance de T_{crude} .

De plus, quelque soit l'instant considéré, le nombre de simulation est toujours plus faible pour l'estimateur optimisé que pour l'estimateur simple.

L'objectif est donc atteint. Le temps calcul est réduit si on utilise l'estimateur optimisé.

	Germination lente devant la Croissance A=0,1	Compétition entre la Germination et la Croissance A=1	Germination rapide devant la Croissance A=10
précision = 0,05	8,07	3,81	1,86
précision = 0,02	8,12	4,7	2,29

Tableau 1 Rapport entre le nombre de simulations nécessaires pour l'estimateur initial et le nombre de simulations nécessaires pour l'estimateur optimisé, pour deux précisions différentes : 0,05 et 0,02.

Interprétation du Tableau 1 :

Ce tableau présente les rapports entre le nombre de simulations nécessaire pour l'estimateur simple et le nombre de simulations nécessaire pour l'estimateur optimisé, pour deux précisions différentes : 0,05 et 0,02 et pour 3 valeurs de A : 0,1 - 1 - 10.

Commentaires :

Ce tableau indique le gain obtenu en utilisant l'estimateur optimisé par rapport à l'estimateur initial. Ce gain est quantifié par le rapport entre le nombre total de simulations nécessaire au calcul de $(\hat{\alpha}_2(t))_{t>0}$ et le nombre total de simulations nécessaire au calcul de $(\hat{\alpha}_3(t))_{t>0}$. Le nombre total de simulations est le cumul des simulations sur l'ensemble des pas de temps. Ce gain est obtenu pour 3 valeurs de A et pour 2 précisions.

Les valeurs de A correspondent aux cas suivants :

- la valeur A = 0,1 implique que la germination est plus lente que la croissance,
- la valeur A = 1, implique l'équilibre entre les vitesses de germination et de croissance,
- la valeur A = 10, implique que la germination est plus rapide que la croissance.

Les valeurs de la précision correspondent à :

- le cas $\varepsilon = 0,05$ implique que $\alpha(t) \in [\hat{\alpha}(t) - 0,05, \hat{\alpha}(t) + 0,05]$, cette précision n'est pas exigeante,

- le cas $\varepsilon = 0,02$ implique que $\alpha(t) \in [\hat{\alpha}(t) - 0,02, \hat{\alpha}(t) + 0,02]$, cette précision est plus contraignante que la précision précédente.

Les résultats sont les suivants :

- Quelque soit la valeur de A, quelque soit la précision, $\hat{\alpha}_3$ est plus rapide que $\hat{\alpha}_2$.
- Quelque soit le paramètre A le gain est sensiblement identique d'une précision à l'autre.
- Quelque soit la précision :
 - i. Le gain est important quand $A = 0,1$, c'est-à-dire quand la croissance est prépondérante devant la germination. En effet on gagne un facteur 8 en utilisant $\hat{\alpha}_3$ au lieu de $\hat{\alpha}_2$. Ce gain s'explique par l'utilisation de variables de contrôle adaptées à cette valeur pour A. Les résultats sont bons.
 - ii. Quand $A = 1$, on gagne facteur 4. L'utilisation de l'estimateur optimisé est fructueuse.
 - iii. Quand $A = 10$, on note en revanche que le gain ne dépasse pas 2,3. En effet, bien que la méthode d'importance sampling soit adaptée à cette valeur de A, les variables de contrôle quant à elles, ne sont pas assez efficaces pour que le gain soit conséquent.

Remarque : pour un pas de temps donné, le nombre de simulations est incrémenté tant que la variance de l'estimateur est supérieure à une valeur « seuil » dépendant de la précision demandée. Afin d'initialiser l'algorithme il faut pouvoir évaluer une première fois la variance de l'estimateur, il faut donc fixer un nombre minimum de simulations du couple (N_t, X) . Ce nombre est fixé arbitrairement, ici il est égal à 30. Le problème de la valeur de ce nombre est ici soulevé. Peut être que cette valeur 30 est elle trop grande (la variance de l'estimateur est alors déjà largement inférieure à la valeur « seuil ») ou bien peut être que cette valeur est trop petite pour que l'estimation de la variance soit fiable. En tout cas, ce nombre minimum implique que le gain ne peut pas augmenter indéfiniment. Le fait qu'entre les deux précisions, les rapports ne soient pas tout à fait identiques vient de ce nombre, qui est de temps en temps mal calibré.

Résumé du paragraphe :

L'objectif est atteint dans la mesure où l'utilisation des méthodes de réduction de variance permet de réduire le nombre de simulations nécessaire à l'estimateur $\hat{\alpha}_2(t)$ donnant le degré d'avancement en fonction du temps, et donc d'accélérer globalement la simulation. Les méthodes utilisées sont les variables de contrôle et importance sampling adaptées au contexte de transformation chimique se déroulant par germination / croissance.

Cependant, la réduction du temps de calcul dépend du paramètre A fixé. Les résultats sont très bons quand A est faible, ce temps étant divisé par un facteur huit pour $A = 0,1$. Ils sont légèrement moins bons quand A est fort, le temps étant divisé par un facteur 2.

2.4 Perspectives

Les résultats sont encourageants mais encore peu satisfaisants sur certaines plages de variation des paramètres γ et ϕ et ils peuvent certainement être améliorés. Trois perspectives de travail sont alors envisageables.

La première concerne la variable de contrôle relative à la forme du grain. L'ensemble des résultats précédents est obtenu en fixant le rayon de la sphère r_0 et la demi-arrête du cube a tels que les surfaces coïncident, c'est-à-dire tels que $a = \sqrt{\frac{\pi}{6}} r_0$. Or les autres choix (correspondance des volumes $a = \sqrt[3]{\frac{\pi}{6}} r_0$ ou des rapports volume/surface $a = r_0$) sont peut-être plus judicieux car ils correspondent peut-être mieux à certaines plages de variation de γ et de ϕ . En effet, quand le rapport $\frac{\gamma}{\phi}$ est fort, c'est la croissance qui limite la progression, ainsi le choix sur l'adéquation des volumes est peut-être le plus judicieux. En revanche, quand le rapport $\frac{\gamma}{\phi}$ est faible, c'est la germination qui limite la progression, et il devient alors important de faire correspondre les surfaces. La question qui se pose alors est la suivante : les résultats sont-ils modifiés si on considère un couple (a, r_0) différent de celui choisi par défaut

$\left(\sqrt{\frac{\pi}{6}}r_0, r_0\right)$? Y a-t-il une amélioration de la convergence quand le paramètre A est fort ? Une première piste de réponse se trouve en annexe.

La deuxième perspective concerne une autre variable de contrôle portant sur la forme du germe. En effet, l'espérance de la fonction $1_{\Omega(N_i)}(X)$ se calcule facilement dans le cas sphérique car les formes géométriques manipulées possèdent de bonnes propriétés (invariance par rotation) qui rendent les calculs possibles. Dans le cas de forme plus complexe comme le cube, deux difficultés sont rencontrées :

- d'une part, le cube possède des coins et des arêtes : les germes nés à la même date en deux points quelconques de la surface ne sont pas équivalents par rapport au volume qu'ils occupent dans le grain,
- d'autre part, les germes étant sphériques, les intersections boule/cube sont difficiles.

Suite à la deuxième difficulté, une variable de contrôle basée sur la forme du germe pourrait être envisagée. Les germes grossiraient alors de façon homothétique à la forme du grain et non plus de façon isotrope, i.e. sphérique car la vitesse de croissance est identique dans toutes les directions. Dans un grain cubique, les germes seraient alors cubiques.

Une dernière perspective concerne l'amélioration du procédé de simulation introduit dans la méthode d'importance sampling. Deux modifications sont envisageables.

Tout d'abord, la profondeur de la couronne extérieure peut être affinée conditionnellement à la connaissance de l'instant de naissance du premier germe (supposé nul par défaut). Le rayon $r_{\min}$ défini ci-dessus (Notation 4) est alors modifié en tenant compte de la date de formation du

premier germe τ_1 : $r_{\min}(\tau_1) = r_0 - V_{mA} \int_{\tau_1}^t \phi(u) du$. R prend alors ses valeurs dans $[r_{\min}(\tau_1), r_0]$.

L'estimateur est alors :

$$T = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(1_{\Omega(N_i)} \left(\sigma \left(R_i(\tau_1^i) \right) \right) \left(1 - \left(\frac{r_{\min}(\tau_1^i)}{r_0} \right)^3 \right) \right)$$

La simulation uniforme peut également être modifiée en simulant préférentiellement près de la surface extérieure là où se forment les nouveaux germes.

3 Exemples de simulations

Dans cette partie, on présente successivement des simulations par la méthode de Monte Carlo réalisées sur des grains sphériques avec les paramètres réalistes suivants :

$$\left\{ \begin{array}{l} \gamma = 3 \times 10^6 \quad m^2 s^{-1} \\ \phi = 10^{-4} \quad mol m^2 s^{-1} \\ V_{mA} = 3.7 \times 10^{-5} \quad m^3 mol^{-1} \\ r_0 = 5 \times 10^{-6} \quad m \end{array} \right.$$

Ces paramètres correspondent à la décomposition thermique du carbonate de calcium.

Pour ce jeu de paramètres, le paramètre adimensionné $A_0 = \frac{4\pi r_0^3 \gamma}{\phi V_{mA}}$ (grandeur caractéristique des réactions en conditions isothermes et isobares) est égal à 1,2736.

Ce jeu de paramètres apporte toutes les informations nécessaires :

- sur la réaction : les hypothèses du chapitre 1 sont conservées,
- sur la germination : le processus de Poisson est entièrement caractérisé par le paramètre γ ,
- sur la croissance entièrement caractérisée par ϕ ,
- sur la poudre constituée de grains sphériques de même taille quantifiée par r_0 .

Dans la suite du paragraphe, on étudie la modification de ces simulations :

- en changeant la précision désirée sur le degré d'avancement,
- en faisant varier la valeur de A ,
- en faisant varier la forme du grain : le degré d'avancement obtenu pour des cubes est comparé avec celui obtenu pour des sphères,
- en considérant une distribution granulométrique dans la poudre,
- quand l'étape qui limite la croissance se déroule à l'interface externe,
- en faisant varier les paramètres γ et ϕ au cours de la transformation.

3.1 Courbes à différentes précisions

Dans ce paragraphe, on compare l'évolution d'une courbe obtenue avec une précision $\varepsilon = 0,05$ sur le degré d'avancement (figure 11) avec celle d'une courbe obtenue avec une précision $\varepsilon = 0,02$ (figure 12).

Les figures présentent les quatre courbes suivantes :

- La simulation par la méthode de Monte Carlo est la seule courbe non lisse du schéma, le calcul du degré d'avancement étant évalué de façon indépendante d'un pas de temps à l'autre. C'est parce qu'il n'y a pas de corrélation entre les évaluations à deux pas de temps successifs que la courbe n'est pas lisse.
- Le calcul de $\alpha(t) = E(1_{\Omega(N_t)}(X))$ par une méthode d'intégration numérique classique est présenté sur le schéma par une courbe lisse, encadrée par les deux mêmes courbes translatées de plus ε et de moins ε . Ce calcul est faisable (cf chapitre 1) car la géométrie sphérique entraîne une simplification extrême des expressions allant jusqu'au calcul analytique de certaines intégrales.
- Les deux courbes $t \rightarrow \alpha(t) + 0.05$ et $t \rightarrow \alpha(t) - 0.05$ permettent de représenter visuellement la zone d'incertitude où on doit trouver le résultat numérique de la simulation.

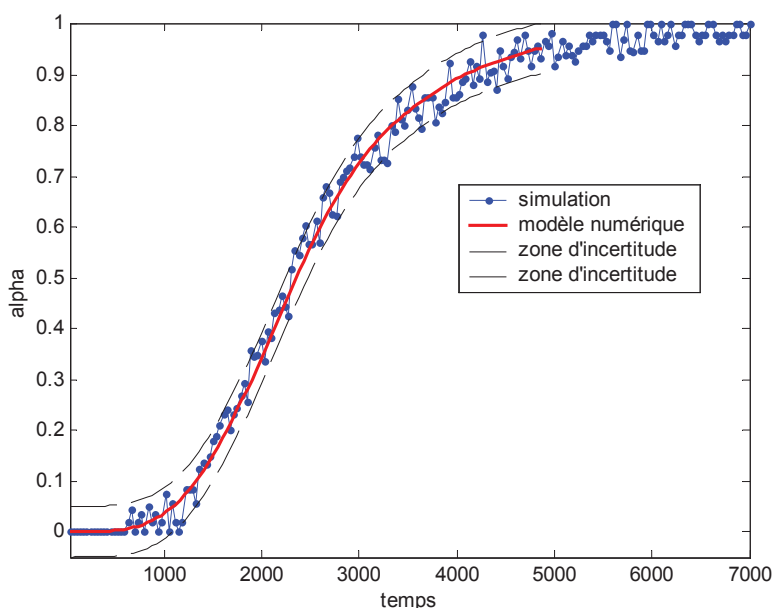


figure 11 Simulation du degré d'avancement pour une précision de 0,05.

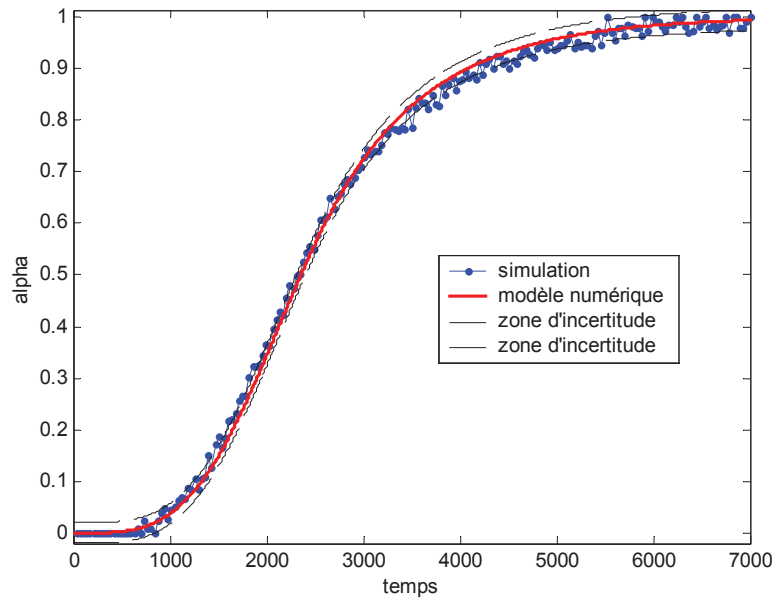


figure 12 Simulation du degré d'avancement pour une précision de 0,02.

Quelque soit la précision imposée sur l'évaluation par la méthode de Monte Carlo, cette précision est respectée, le nombre de simulations nécessaire à chaque pas de temps est alors incrémenté en conséquence.

3.2 Courbes obtenues pour différentes valeurs de A

Dans ce paragraphe et sur la figure 13, on compare les simulations par la méthode de Monte Carlo pour trois valeurs de A différentes :

- les simulations de la première ligne sont obtenues pour $A = 0,1 \cdot A_0$,
- celles de la deuxième ligne sont obtenues pour $A = A_0$,
- celles de la dernière ligne sont obtenues pour $A = 10 \cdot A_0$.

La colonne de gauche présente la comparaison entre le degré d'avancement simulé par la méthode de Monte Carlo et le degré d'avancement calculé de façon analytique. La superposition des courbes permet de valider le procédé de simulation. Elle permet aussi de vérifier que la modification des paramètres de la simulation, variation du paramètre A, entraîne une modification du degré d'avancement.

La colonne de droite donne la dérivée de α analytique en fonction du temps. Les dérivées sont données à titre indicatif pour permettre de mieux visualiser la différence entre les trois

courbes. Quand le paramètre A augmente, le maximum de la dérivée (point d'inflexion sur le degré d'avancement) se déplace des temps faibles vers les temps forts.

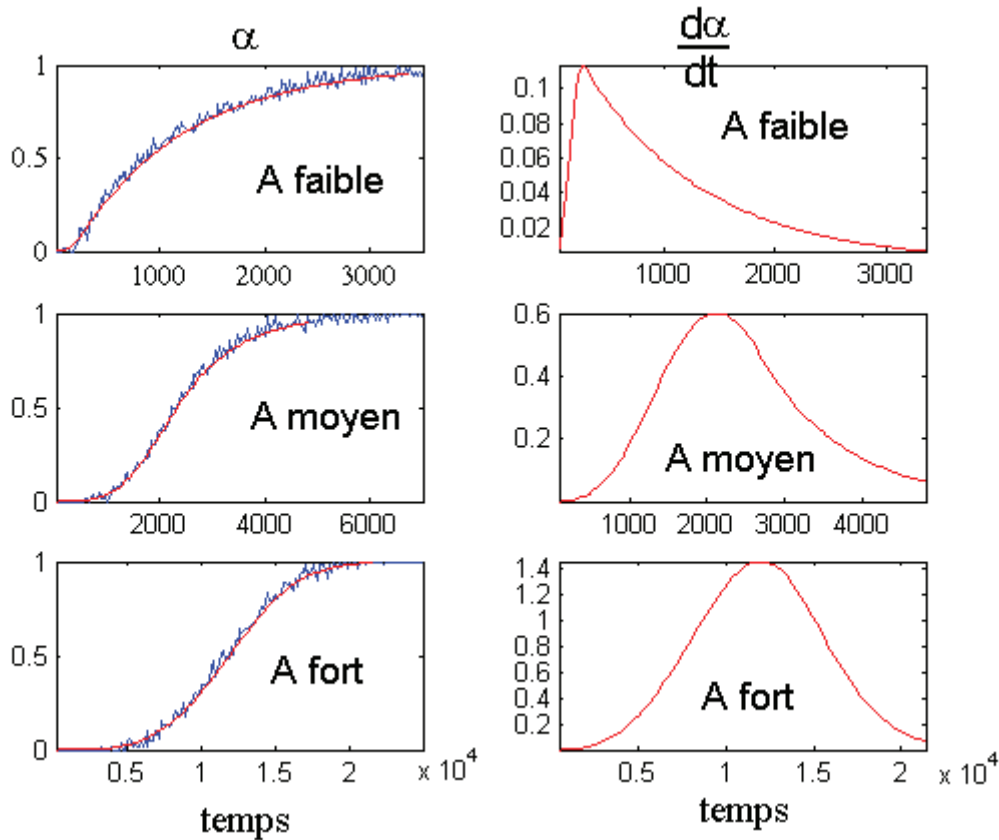


figure 13 Comparaison des simulations pour trois valeurs de A (0.1, 1 et 10). La colonne de gauche présente l'évolution du degré d'avancement en fonction du temps, degré d'avancement calculé de deux façons différentes : de façon analytique d'une part, et par la méthode de Monte Carlo d'autre part. La colonne de droite donne la dérivée de α analytique en fonction du temps.

3.3 Courbes obtenues pour deux géométries différentes

Grâce à l'évaluation numérique du modèle de Mampel par la méthode de Monte Carlo on peut envisager des formes géométriques de grains autres que les sphères ou les cylindres utilisés jusqu'alors. On présente ici la comparaison entre les degrés d'avancement de poudres constituées l'une de grains sphériques de rayon r_0 et l'autre de grains cubiques de demi-arrête a . Pour une comparaison réaliste on considère des poudres ayant la même surface spécifique notée S_{BET} et la même densité notée ρ . La surface spécifique est une surface par unité de masse. Ainsi les grains étant supposés de taille identique on a :

$$S_{BET} = \frac{4\pi r_0^2}{\frac{4}{3}\pi r_0^3 \rho} = \frac{6(2a)^2}{(2a)^3 \rho}$$

On remarque que l'identité des surfaces spécifiques implique l'égalité des paramètres des formes, i.e. $a = r_0$.

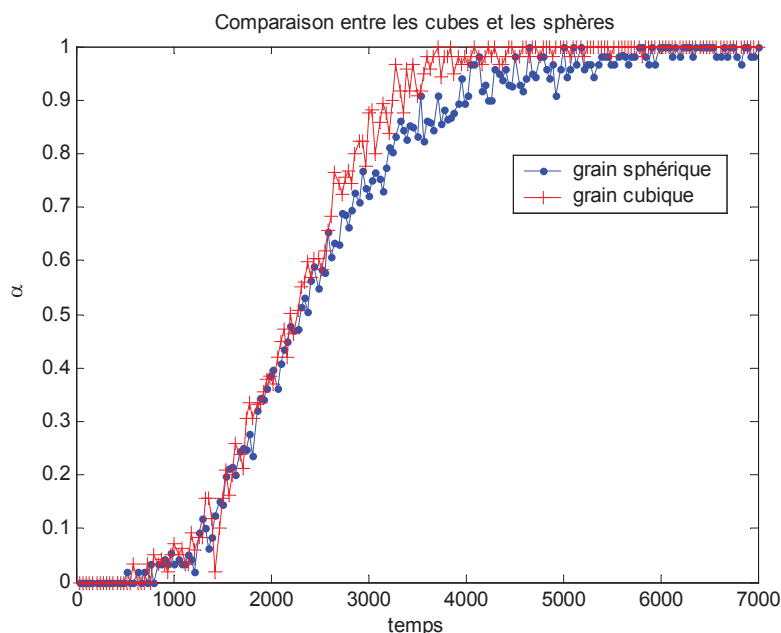


figure 14 Comparaison entre les deux degrés d'avancement pour des poudres à grains sphériques (point bleu) et pour des poudres à grains cubiques (+ rouge).

La figure 14 présente les simulations du degré d'avancement pour des poudres à grains sphériques et pour des poudres à grains cubiques. Et on peut y observer que les courbes s'écartent nettement en fin de réaction. Cet écart a une influence non négligeable sur l'estimation des paramètres. Ainsi pour une estimation satisfaisante, il faut considérer une forme géométrique correcte. Dans ce contexte, du fait de la complexité des formes, les formules analytiques du type de celle présentée dans le théorème 2 du chapitre 1,

$$\alpha(t) \stackrel{p.s.}{=} 1 - \frac{1}{V_{r_0}} \int_{V_{r_0}} \exp \left(- \iint_{(u,\sigma) \in S_{t,x}} \gamma(u) du d\sigma \right) dx, \text{ ne sont pas exploitables.}$$

La simulation par la méthode de Monte Carlo devient incontournable.

3.4 Courbes avec différentes granulométries

La simulation par la méthode de Monte Carlo permet de prendre en compte aisément une distribution granulométrique. Il est ainsi possible de comparer le degré d'avancement d'une poudre constituée de grains de même taille, la taille étant la taille moyenne, avec celui d'une poudre constituée de grains de tailles différentes provenant de la distribution empirique observée. Cette distribution est mesurée par un granulomètre et elle est représentée sur l'histogramme de la figure 15.

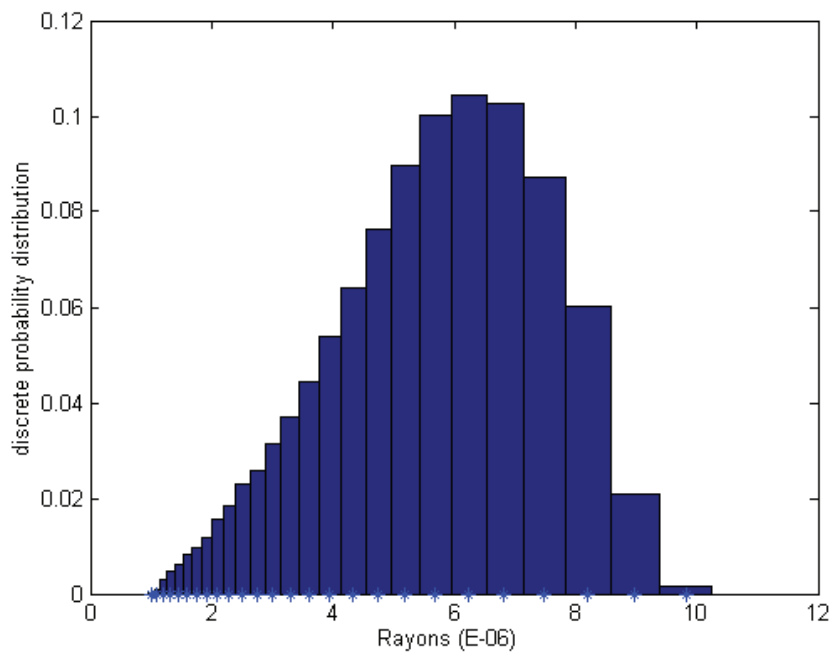


figure 15 Distribution empirique des rayons des grains du carbonate de calcium. Distribution obtenue par un granulomètre.

La comparaison de ces deux courbes est présentée sur la figure 16. On remarque sur cette figure que les deux courbes sont bien différentes. On obtient des résultats similaires si on considère une taille correspondant à un volume moyen, ou une taille correspondant à une surface moyenne.

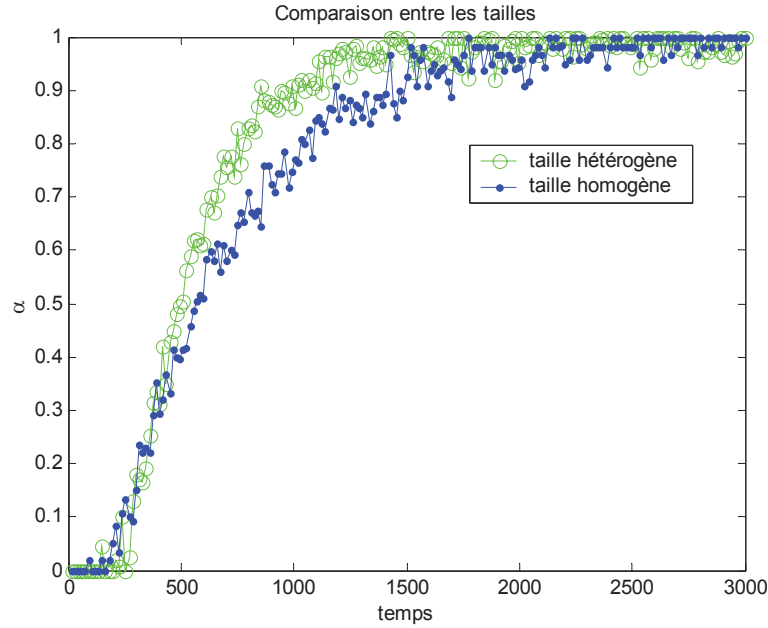


figure 16 Comparaison entre le degré d'avancement d'une poudre dont les grains ont tous la même taille (point bleu) et celui d'une poudre dont les grains sont de taille différente (rond vert).

Comme le montre cet exemple de simulation, la différence entre les courbes est forte et l'impact sur l'estimation des paramètres du modèle ne sera pas négligeable. Il est donc important de pouvoir prendre en compte la distribution granulométrique, la simulation par la méthode de Monte Carlo le permet aisément.

3.5 Croissance limitée par une réaction à l'interface externe

Dans toutes les simulations précédentes, l'étape limitante se déroule à l'interface interne, la loi de la croissance, donnée par la proposition 1 du chapitre 1, est : $\forall t \geq 0, \forall \tau \in [0, t], r(\tau, t) = V_{mA}(\Phi(t) - \Phi(\tau))$ où $r(\tau, t)$ du rayon d'un germe né à l'instant τ en fonction du temps.

Quand la réaction limitante se déroule à l'interface externe, la loi de la croissance est modifiée en l'expression suivante :

$$\forall t \geq 0, \forall \tau \in [0, t], r(\tau, t) = 2r_0 \left[1 - \sqrt{1 - \frac{V_{mA}(\Phi(t) - \Phi(\tau))}{2r_0}} \right]$$

Observons alors quel est l'impact de la modification de cette loi de croissance sur l'évolution du degré d'avancement en fonction du temps.

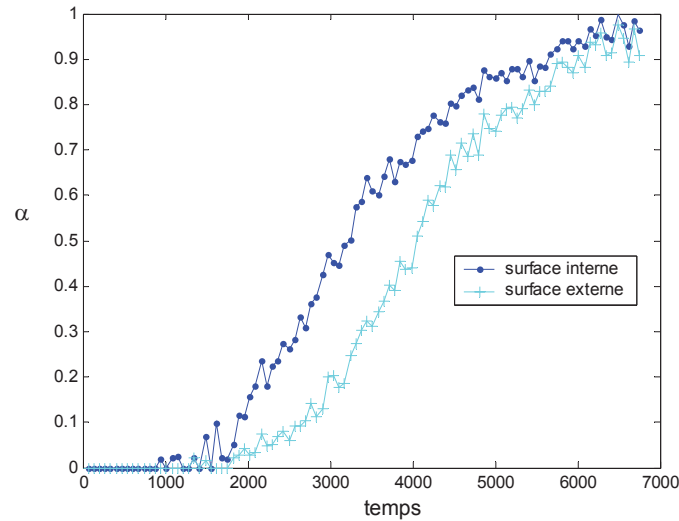


figure 17 Evolution temporelle du degré d'avancement pour $A = 1,2736$, lorsque la croissance est limitée par une réaction à l'interface interne, points bleu foncé, et lorsqu'elle est limitée par une réaction d'interface externe, croix bleu cyan.

La figure 17 présente les simulations du degré d'avancement en fonction du temps pour les deux lois de croissance présentées ci-dessus, en utilisant le jeu de paramètres introduit au début du paragraphe 3.

On observe sur cette figure, un net écart entre les deux courbes dès le début de la réaction. Quand la croissance est limitée par une réaction à l'interface externe, la réaction démarre beaucoup plus lentement que pour une étape limitante à l'interface interne. En revanche, en fin de réaction, la réaction s'accélère. Les comportements cinétiques de ces deux réactions sont bien différents.

Remarques : quand le paramètre A prend des valeurs plus grandes, la différence entre les courbes est largement accentuée (figure 18). En effet dans ce cas, la vitesse de germination est grande devant la vitesse de croissance. On tend alors vers une croissance anisotrope où l'aire de la surface interne est nettement plus petite (effet limitant moins grand) que celle de la surface externe.

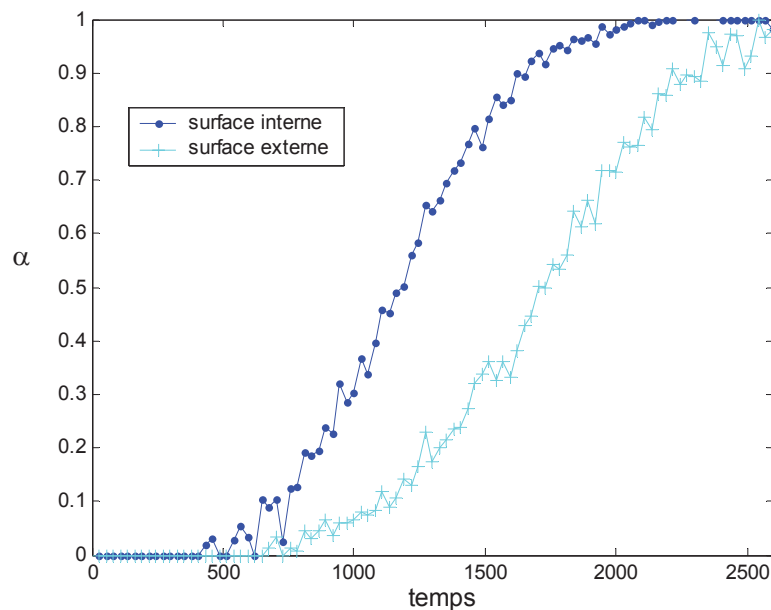


figure 18 Evolution temporelle du degré d'avancement pour $A = 12,736$, lorsque la croissance est limitée par une réaction à l'interface interne, points bleu foncé, et lorsqu'elle est limitée par une réaction d'interface externe, croix bleu cyan.

Il est important à l'avenir de pouvoir évaluer un tel modèle : il est alors possible de valider l'hypothèse d'un mécanisme de croissance où l'étape limitant la réaction se déroulerait à l'interface externe, comme il semble que ce soit le cas pour la réduction de U_3O_8 par l'ammoniac (figure 19).

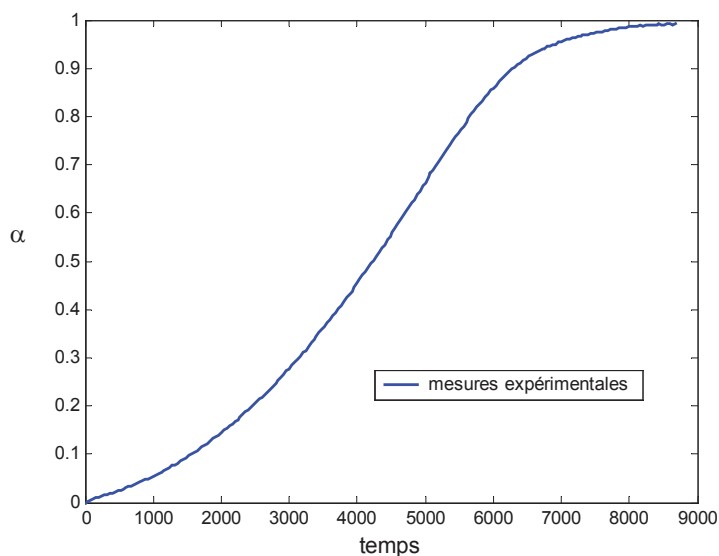


figure 19 Evolution du degré d'avancement de la réduction de U_3O_8 avec le temps. Mesures obtenues par thermogravimétrie à 550°C .

3.6 Saut de température

Le modèle revisité au chapitre 1 est valable pour des conditions de température et de pression variant avec le temps. Or une évaluation numérique d'un tel modèle par la méthode de Monte Carlo permet de conserver cet avantage. En effet, en conditions non isothermes et non isobares, les paramètres γ et ϕ deviennent alors des fonctions du temps. Le fait que γ , paramètre de l'intensité du processus de Poisson, dépende du temps modifie la simulation. Le processus de Poisson n'est plus stationnaire. Cependant les techniques pour simuler de tels processus sont standard [Stoyan-1987] il n'en résulte donc aucune difficulté.

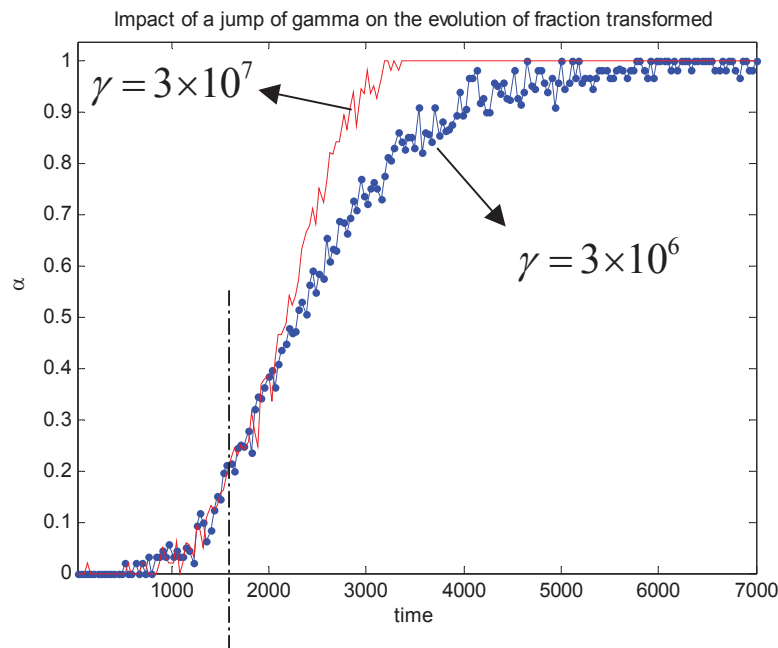


figure 20 Impact d'un saut de température sur l'évolution du degré d'avancement. Le saut de température est matérialisé par une multiplication par 10 du paramètre γ .

La figure 20 présente l'impact d'un saut de température sur la courbe, cet impact est matérialisé par un saut de γ . Cette figure montre que l'évaluation numérique par la méthode de Monte Carlo est compatible avec des conditions non isothermes, non isobares.

Résumé du paragraphe :

Ce paragraphe apporte les différents résultats suivants concernant la simulation par la méthode de Monte Carlo :

- Tout d'abord l'implémentation est validée par des comparaisons entre les calculs existants obtenus par des méthodes d'intégration classiques, et les simulations numériques par la méthode de Monte Carlo. L'adéquation des méthodes a été vérifiée pour différentes valeurs des paramètres.
- La simulation par la méthode de Monte Carlo permet de prendre en compte la véritable forme des grains. L'impact de la forme des grains sur l'allure de la courbe est loin d'être négligeable.
- La simulation par la méthode de Monte Carlo permet également de prendre en compte une distribution granulométrique de la taille des grains. De même que pour la forme, l'impact de la dispersion de la taille des grains sur l'allure de la courbe est loin d'être négligeable.
- L'implémentation permet enfin de prendre en compte des variations des paramètres γ et ϕ au cours de la transformation. Il suffit pour cela de simuler un processus de Poisson non stationnaire.

En résumé du chapitre :

Ce chapitre donne l'évaluation numérique naturelle du modèle stochastique présenté au chapitre 1. En effet, le degré d'avancement de la réaction s'exprime comme l'espérance d'une variable aléatoire dépendant d'un processus stochastique complexe, or la méthode de Monte Carlo est adaptée au calcul des espérances de ce type, intégrales de grande dimension. De plus, le dernier paragraphe de ce chapitre montre que la méthode de Monte Carlo permet de conserver la souplesse du modèle vis à vis de la forme des grains, de leur taille. Elle permet également l'évaluation du modèle dans des conditions de température et de pression non constantes dans le temps. Cependant, la convergence de l'estimation repose sur la loi des grands nombres. Ainsi, afin d'obtenir une estimation assez précise du degré d'avancement, une telle méthode repose sur la génération d'un nombre élevé de réalisation de la variable aléatoire dont on veut calculer l'espérance. Le temps calcul est donc inévitablement long. Le deuxième paragraphe de ce chapitre présente des méthodes de réduction de variance, méthode qui permettent l'accélération de la simulation. On a proposé deux types de méthodes : certaines reposent sur le principe des variables de contrôle et une autre sur le principe de l'importance sampling. Sauf pour quelques zones de variation des paramètres, l'estimateur optimisé, utilisant l'ensemble de ces méthodes, est bien meilleur que l'estimateur initial. Le gain obtenu sur le temps calculé, est net.

Ainsi, nous venons de proposer une évaluation numérique optimisée et souple du modèle de réaction présenté au chapitre 1. Il convient maintenant d'ajuster de façon adéquate ce modèle aux expériences et de quantifier la sensibilité de l'inférence aux paramètres du modèle. Tout ceci est l'objet du chapitre suivant.

Annexe 1 : Simulation uniforme dans le volume et en surface de différentes formes géométriques : la boule, le cylindre, le parallélépipède, la plaquette hexagonale

La boule

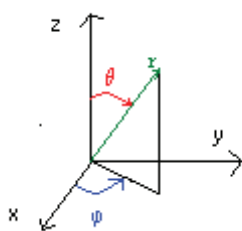
Plusieurs méthodes sont à notre disposition pour simuler uniformément dans la boule. Dans ce document nous présenterons les deux méthodes les plus intuitives : la méthode du rejet (vision du domaine en coordonnées cartésiennes) et la simulation sans rejet (vision du domaine en coordonnées sphériques).

Pour simplifier le problème on considère une boule de rayon 1 $B(O,1)$. O est le centre d'un repère orthonormé.

La première méthode consiste à simuler trois variables indépendantes X, Y, Z de lois uniformes dans $[-1,1]$. Ce sont des variables bien connues, à valeurs réelles. Le point $P(x,y,z)$ ainsi obtenu est accepté si et seulement si ses coordonnées vérifient $x^2 + y^2 + z^2 \leq 1$.

En simulant de la sorte, il y a 48%¹ des points qui sont perdus car tombés en dehors du domaine recherché.

Une deuxième méthode consiste à effectuer un changement de variable pour passer en coordonnées sphériques.



Soit $\phi : [0,2\pi] \times [0,\pi] \times [0,1] \rightarrow \mathbb{R}^3$

$$(\varphi, \theta, r) \rightarrow \begin{pmatrix} x = r \sin(\theta) \cos(\varphi) \\ y = r \sin(\theta) \sin(\varphi) \\ z = r \cos(\theta) \end{pmatrix}$$

ϕ est un difféomorphisme² dont le déterminant de la matrice jacobienne vaut $r^2 \sin(\theta)$ en valeur absolue.

¹ Volume non occupé par la boule / volume cube d'arrête 2 $\approx 0,476$

² En fait il s'agit de la restriction de ϕ au domaine $]0,2\pi[\times]0,\pi[\times]0,1[$ qui est un difféomorphisme.

D'après le théorème du changement de variable, comme 1_{Uai} est intégrable sur $B(O,1)$ alors la fonction suivante :

$$(\varphi, \theta, r) \rightarrow 1_{\text{Uai}}(r \sin(\theta) \cos(\varphi) ; r \sin(\theta) \cos(\varphi) ; r \cos(\theta)) \cdot r^2 \sin(\theta)$$

est intégrable sur $[0, 2\pi] \times [0, \pi] \times [0, 1]$ et

$$\int_{B(O,R)} 1_{\text{Uai}}(x,y,z) \frac{dx dy dz}{4/3\pi} = \int_{B(O,R)} 1_{\text{Uai}}(\phi(\varphi, \theta, r)) \frac{r^2 \sin(\theta) dr d\varphi d\theta}{4/3\pi}$$

Ce résultat nous permet de voir que les variables aléatoires Φ , Θ et R sont indépendantes, de densités respectives $f_\Phi(\varphi)$, $f_\Theta(\theta)$ et $f_R(r)$, données par :

$$\forall \varphi \in [0, 1], f_\Phi(\varphi) = 1/2\pi$$

$$\forall \theta \in [0, 1], f_\Theta(\theta) = \sin(\theta)/2 \quad \text{fonction de répartition : } F_\Theta(\theta) = (1 - \cos(\theta))/2$$

$$\forall r \in [0, 1], f_R(r) = 3 r^2 \quad \text{fonction de répartition : } F_R(r) = r^3$$

Pour simuler de telles variables il suffit d'inverser les fonctions de répartition.

Pour simuler uniformément en surface de la boule, on fixe R à la valeur 1 et on simule θ et ϕ identiquement à ce qui est présenté ci-dessus.

Le cylindre

On considère que les paramètres du cylindre sont h pour sa hauteur, r_0 pour le rayon de sa base.

Pour simuler dans le volume on procède en deux temps :

- on simule une variable uniforme dans $[0, 1]$ que l'on amène à la dimension de la hauteur en la multipliant par h ,
- on simule uniformément dans le disque de rayon r_0 . Le principe est celui présenté ci-dessus pour la boule, pour la dimension 2.

Pour simuler en surface

Le parallélépipède

On considère que les paramètres du parallélépipède sont l , L et h pour sa largeur, sa longueur et sa hauteur.

Pour simuler dans le volume, le principe est ultra simple : il suffit de simuler 3 variables uniformes sur $[0, 1]$ auxquelles on applique un facteur d'échelle (multiplication respective par l , L et h) pour les amener aux dimensions du parallélépipède.

Pour simuler en surface, on divise la surface du parallélépipède en 6 zones. On choisit d'abord une zone parmi les 6 zones, proportionnellement à l'aire de cette zone dans l'aire totale. Ensuite, il suffit de simuler uniformément sur la zone choisie, qui n'est autre qu'un rectangle.

La plaquette hexagonale

La plaquette hexagonale est constituée d'un plan hexagonal dont les dimensions sont indiquées sur la et qui possède une épaisseur e .

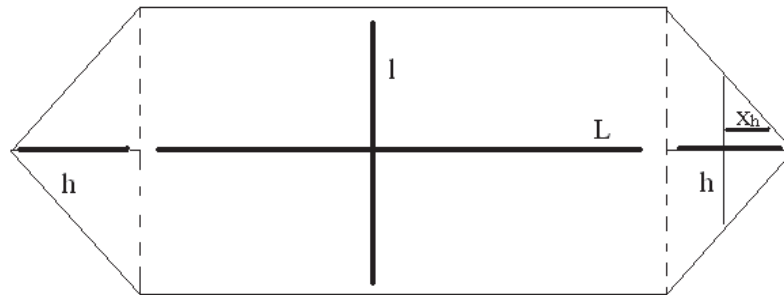


figure 1 Vue du dessus d'une plaquette hexagonale de dimensions : l pour sa largeur, L pour la longueur et h pour la hauteur des triangles.

Pour simuler uniformément dans le volume, on le partage en 3 zones : le parallélépipède, le triangle gauche et le triangle droit. Chaque zone est choisie avec une probabilité égale à la proportion du volume de la zone dans le volume total. Ensuite, on simule uniformément dans la zone en question.

Pour simuler uniformément dans le triangle droit on procède en trois temps :

- on simule un niveau dans l'épaisseur de la plaquette : variable uniforme dans $[0, e]$,
- on simule une hauteur x_h dans le triangle : $x_h = h\sqrt{u}$ où u est uniforme dans $[0, 1]$ et on simule une variable uniforme dans $[0, l \frac{x_h}{h}]$.

La simulation sur la surface, bien que légèrement plus compliquée, est issue d'un raisonnement tout similaire : on partage la surface en zones simples sur lesquelles on sait simuler uniformément.

Annexe 2 : Simulation d'un processus de Poisson homogène et évaluation de la fonction $1_{\Omega(N_t)}(X)$

Soient γ et ϕ deux constantes positives.

Soit un grain de taille r_0 , de surface S_{r_0} et de volume V_{r_0} .

Soit $t > 0$, soit N_t le processus de germination introduite au chapitre 1 (définition 5), dont

l'intensité est définie par $\forall F \in \mathcal{F}, n(F) = \gamma \iint_{(u, \sigma) \in F} du d\sigma$.

Pour simuler un tel processus :

- on simule un nombre de germes N de loi de Poisson tel que :

$$N \sim P(n(F))$$

- pour chaque germe j de 1 à N on associe une date d'apparition τ_j uniforme dans $[0, t]$ car le paramètre γ est constant dans le temps et un lieu σ_j uniforme sur la surface du grain S_{r_0} .

Soit $N_t(\omega)$ la réalisation d'un tel processus.

Soit $X(\omega)$ la réalisation de la variable X uniforme dans V_{r_0} .

L'évaluation de la fonction au point $(N_t(\omega), X(\omega))$ donne :

$$1_{\Omega(N_t(\omega))}(X) = \begin{cases} 1 & \exists j \in [1, N] \quad \|\sigma_j - X\| \leq \phi V_{r_0} (t - \tau_j) \\ 0 & \end{cases}$$

Annexe 3 : Une méthode de Quasi Monte Carlo : les suites de Halton

Les méthodes de quasi Monte Carlo peuvent être décrites comme étant les versions déterministes des méthodes de Monte Carlo. Pour de telles méthodes, les points ne sont pas générés de façon aléatoire mais obtenus de façon déterministe.

Les *suites de Halton* sont obtenues à l'aide des *suites de Van Der Corput*, dont le principe de construction est le suivant [Niederreiter-1992].

Soit n un entier que l'on exprime dans une base b donnée :

$$n = a_0 + a_1 b + a_2 b^2 + \dots + a_m b^m \quad (0 \leq a_i < b)$$

Si on écrit ce nombre dans l'ordre inverse par rapport à la virgule on obtient le nombre suivant :

$$\phi_b(n) = a_0 b^{-1} + a_1 b^{-2} + a_2 b^{-3} + \dots + a_m b^{-m-1}$$

Une suite de Halton à 3 dimensions est la suite $(\phi_{b_1}(n), \phi_{b_2}(n), \phi_{b_3}(n))_{n \in \mathbb{N}}$ où b_1 , b_2 et b_3 sont premiers entre eux.

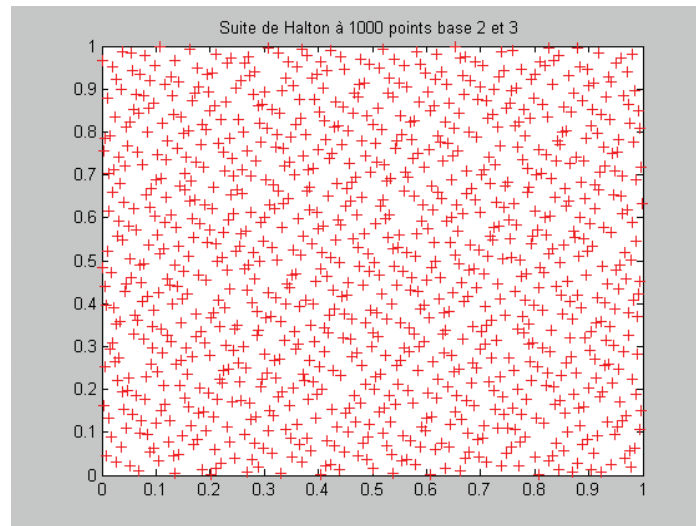


figure 2 Exemple de suite de Halton à 1000 points.

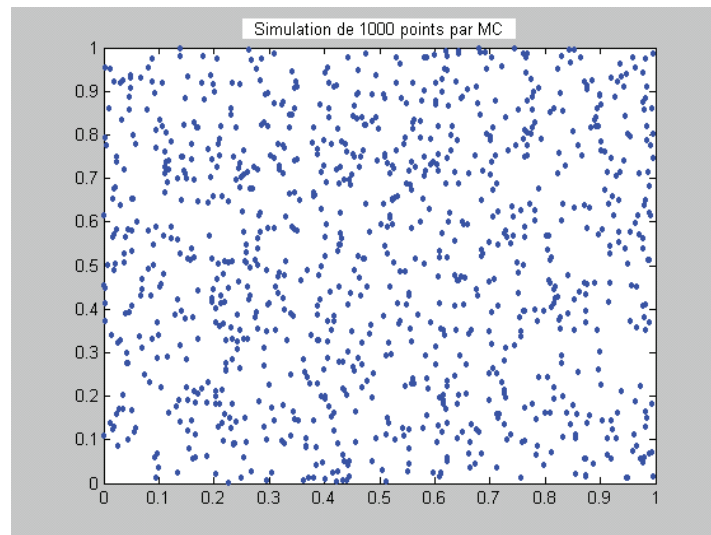


figure 3 Simulation par Monte Carlo de 1000 points uniformément répartis dans le carré.

La figure 2 présentant une suite de Halton à deux dimensions pour 1000 points est très différente de la figure 3 qui présente une simulation de Monte Carlo à 1000 points également. Sur cette dernière on remarque des zones très peu atteintes par les points et d'autre fortement atteintes. Cette inhomogénéité est caractéristique d'un tracé de Monte Carlo et est absente des suites de Halton.

La meilleur répartition des points dans l'espace assure une convergence plus rapide vers le résultat.

Annexe 4 : Calcul de l'espérance de la fonction $\psi_4(X, N_t) = \sum_{j=1}^{NT_t} 1_{\Omega_j}(X)$

Cette fonction totalise le nombre de germes auxquels appartient le point X . Dans le cas où le point n'appartient qu'à un seul germe, les fonctions $\psi_4(X, N_t)$ et $1_{\Omega(N_t)}(X)$ sont confondues. L'espérance de $\psi_4(X, N_t)$ est la somme des volumes de chaque germe, l'espérance de $1_{\Omega(N_t)}(X)$ est le volume de la réunion des germes. Ces deux grandeurs sont identiques aux intersections près. Ainsi, la fonction $\psi_4(X, N_t)$ jouera un rôle important quand les intersections entre germes sont peu nombreuses, ce sera par exemple le cas quand le rapport $\frac{\gamma}{\phi}$ sera petit. La figure 4 présente l'exemple d'un grain occupé par 3 gros germes. Les deux fonctions sont dans cet exemple très proches sauf pour les points appartenant à l'intersection entre Ω_1 et Ω_3 . Cette fonction peut donc apporter une information très utile sur le degré d'occupation du volume. D'autre part, son évaluation est simple (simple dénombrement sur l'ensemble des germes).

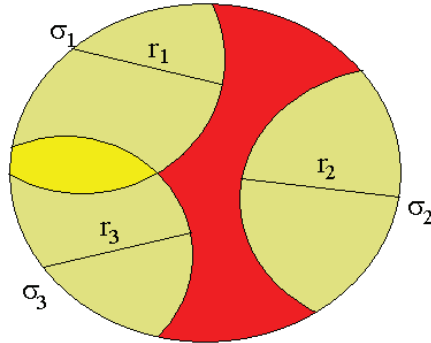


figure 4 Coupe d'un grain occupé par 3 germes.

Le calcul de l'espérance est celui-ci :

$$E(\psi_4(X, N_t)) = E\left(E\left(\sum_{j=1}^{NT_t} 1_{\Omega_j}(X) \middle| NT_t\right)\right)$$

$$= \sum_{n=0}^{+\infty} n \cdot E(1_{\Omega}(X)) \frac{(n(F))^n}{n!} e^{-n(F)} \quad \text{où} \quad \begin{cases} n(F) = \int_{S_0} \int_0^t \gamma(u) du d\sigma \\ \Omega = \Omega(\sigma, \tau) = V_{r_0} \cap B(\sigma, V_{mA} \int_{\tau}^t \phi(u) du) \end{cases}$$

$E(1_{\Omega(\sigma, \tau)}(X))$ représente l'espérance du volume d'un germe né en σ à l'instant τ , σ étant de loi uniforme sur la surface du grain, τ étant de loi donnée par le processus de Poisson (uniforme dans $[0, t]$ quand le processus est homogène, [Stoyan-1987]).

Dans le cas d'une sphère $\Omega(\sigma, \tau)$ se calcule aisément et ne dépend que de τ , $E(1_{\Omega(\sigma, \tau)}(X))$ se résume au calcul d'une intégrale à une dimension.

Dans le cas d'autres formes géométriques telles un cube, $\Omega(\sigma, \tau)$ dépend des deux variables et ne se calcule pas aisément. Dans le cas du cube par exemple, $\Omega(\sigma, \tau)$ est l'intersection entre un cube et une sphère de rayon $V_{mA} \int_{\tau}^t \phi(u) du$. Cette intersection dépend de la position de σ , il peut s'agit d'une demi-boule si σ est au centre d'une face ou d'une petite fraction quelconque de boule si σ est proche d'un coin.

Annexe 5 : Impact du choix du couple (a, r_0) sur la performance de la variable de contrôle $1_{\Omega(N_t)}(X)_{SPHERE}$

La variable de contrôle $1_{\Omega(N_t)}(X)_{SPHERE}$ est relative à la forme du grain. On simule simultanément le couple (N_t, X) sur le cube et sur la sphère. L'ensemble des résultats présentés dans le chapitre 2 sont obtenus en fixant le rayon de la sphère r_0 et la demi-arrête du cube a tels que les surfaces coïncident, c'est-à-dire tels que $a = \sqrt{\frac{\pi}{6}} r_0$. La question qui se pose alors est : la performance de la variable $1_{\Omega(N_t)}(X)_{SPHERE}$, c'est-à-dire la corrélation entre les variables $1_{\Omega(N_t)}(X)_{SPHERE}$ et $1_{\Omega(N_t)}(X)_{CUBE}$ est-elle accrue pour d'autres choix de couples (a, r_0) ? Les résultats sont-ils dépendant du rapport $\frac{\gamma}{\phi}$?

Pour répondre à cette question, nous avons d'abord regardé la proximité des processus en terme de degré d'avancement avant de regarder la corrélation des processus et l'impact sur la variance de l'estimateur. Faute de temps, cette étude n'a pas été réalisée lors de cette thèse.

Les degrés d'avancement suivants ont été comparés :

- le cas déterministe de grains sphériques de rayon $r_0=1$,
- le cas où la demi-arrête du cube $a = \sqrt{\frac{\pi}{6}} r_0$: surface égale avec le cas sphérique,
- le cas où la demi-arrête du cube $a = \sqrt[3]{\frac{\pi}{6}} r_0$: volume égale avec le cas sphérique,
- le cas où la demi-arrête du cube $a = r_0$: le rapport volume sur surface est identique au cas sphérique.

Ces quatre courbes donnant le degré d'avancement en fonction du temps furent comparées pour différentes valeurs de A : 0,1 - 1 - 10 - 100, $A = \frac{4\pi\gamma}{\phi V_{mA}}$ comprend le rapport entre la vitesse de germination et la vitesse de croissance.

Les résultats sont présentés sur la figure 5 pour $A=0,1$; figure 6 pour $A = 1$; figure 7 pour $A = 10$; figure 8 pour $A = 100$. On observe que :

- Quand A est faible (germination <<<croissance), il est important de faire correspondre les surfaces : le degré d'avancement pour des grains sphériques peut servir de bonne référence au calcul du degré d'avancement des grains cubiques.
- Quand A est fort (germination >>>croissance) le degré d'avancement obtenu pour $a=r_0$ (les rapports volume/surface sont respectés) est très proche du degré d'avancement obtenu pour des grains sphériques. Dans ce cas, les degrés d'avancement obtenus par défaut, en faisant correspondre les surfaces, donnent des résultats éloignés.

Ainsi, afin d'améliorer les résultats obtenus au paragraphe précédent quand le paramètre A est fort, il aurait été préférable d'utiliser un couple $(a, r_0) = (1, 1)r_0$ au lieu de $(a, r_0) = \left(\sqrt{\frac{\pi}{6}}, 1\right)r_0$.

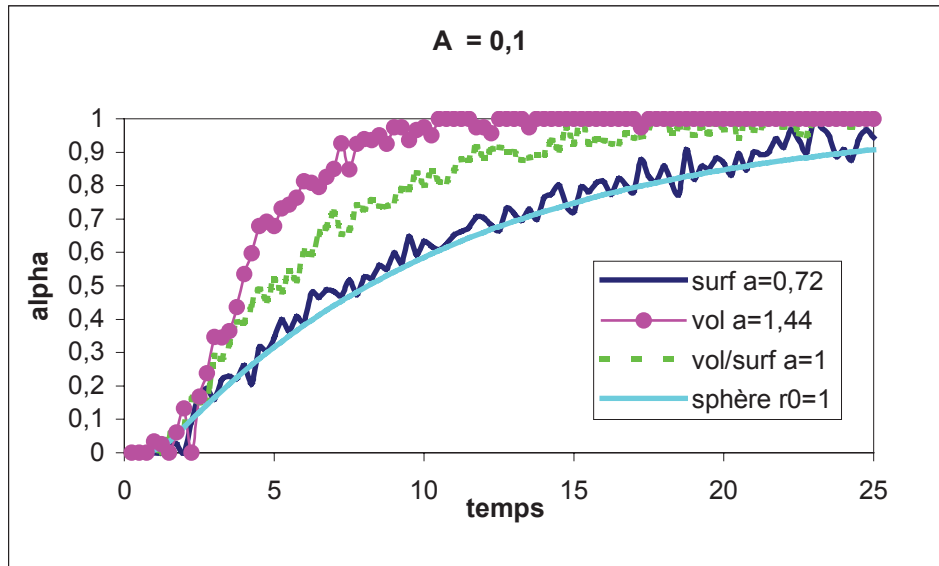


figure 5 Evolution des degrés d'avancement pour des grains sphériques de rayon $r_0=1$, et des grains cubiques de demi-arrête $a = \sqrt{\frac{\pi}{6}} = 0.72$, $a = \sqrt[3]{\frac{\pi}{6}} = 1.44$, $a = 1$ respectivement et pour une valeur de $A = \frac{4\pi\gamma}{\phi V_{mA}} = 0.1$.

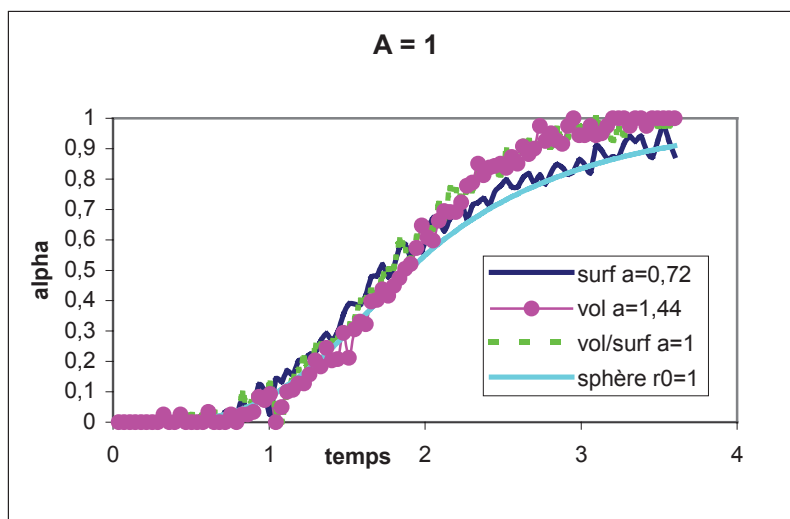


figure 6 Même comparaison que sur la figure 5 pour une valeur de $A = 1$.

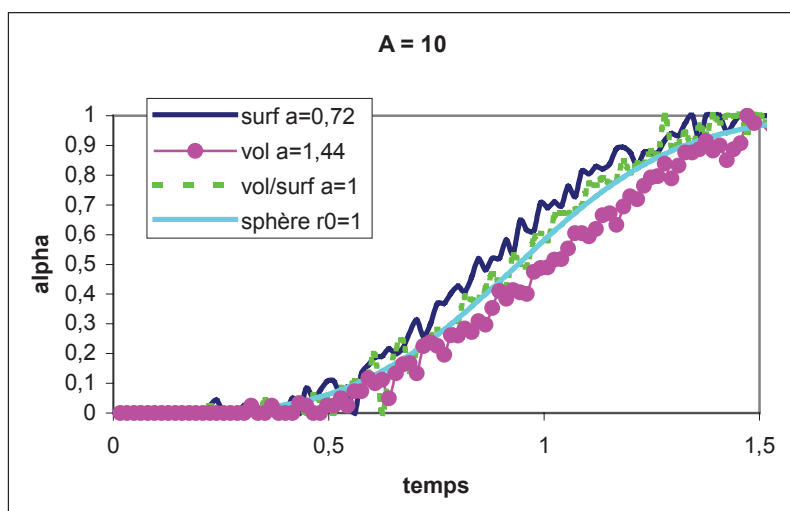


figure 7 Même comparaison que sur la figure 5 pour une valeur de $A = 10$.

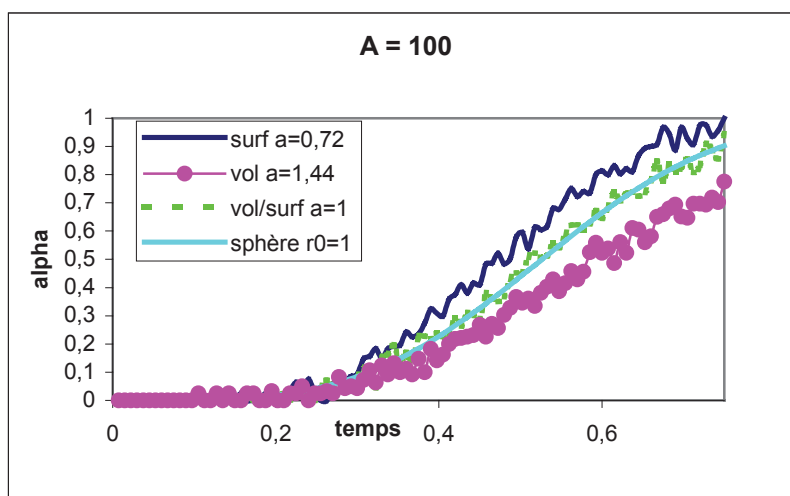


figure 8 Même comparaison que sur la figure 5 pour une valeur de $A = 100$.

Chapitre 3

Inférence du modèle Ajustement à l'expérience

Nous venons de proposer une nouvelle modélisation pour les transformations de poudre se déroulant par germination et croissance. Ce modèle, présenté au chapitre 1, cohérent avec le modèle historique de Mampel, est plus souple que celui-ci car il s'affranchit de toute considération géométrique et est valable dans des conditions de température et de pression variables avec le temps. Dans ce contexte, la germination est aléatoire en surface du grain et dans le temps et elle est modélisée par un processus de Poisson gouverné par la fréquence surfacique de germination γ . La croissance est isotrope et déterministe, elle est gouvernée par la réactivité de la croissance ϕ .

Le chapitre 2 montre comment la méthode de Monte Carlo permet d'évaluer numériquement ce modèle tout en conservant ses caractéristiques. La méthode se base sur la simulation grain par grain des processus aléatoires qui interviennent. Cette méthode est lente, cependant la simulation a été modifiée pour réduire le temps de calcul. Ainsi les deux premiers chapitres de cette thèse apportent une réponse au sens direct de l'étude (figure 1) : à partir d'un jeu de paramètres γ et ϕ on sait évaluer numériquement à tout instant le degré d'avancement.

Le chapitre 3 concerne le sens rétrograde de l'étude (figure 1), i.e. l'ajustement du modèle à l'expérience, l'inférence des paramètres de germination/croissance, γ et ϕ , pour une réaction donnée. L'obtention de γ et ϕ est, en effet, indispensable pour le contrôle et la maîtrise industrielle de la réaction, c'est-à-dire pour prévoir la vitesse de la réaction dans n'importe quelles conditions de température et de pression. Or comme le montre la figure 2, le contrôle de la réaction passe par l'obtention des lois de vitesses de germination et de croissance en fonction de la température et de la pression.

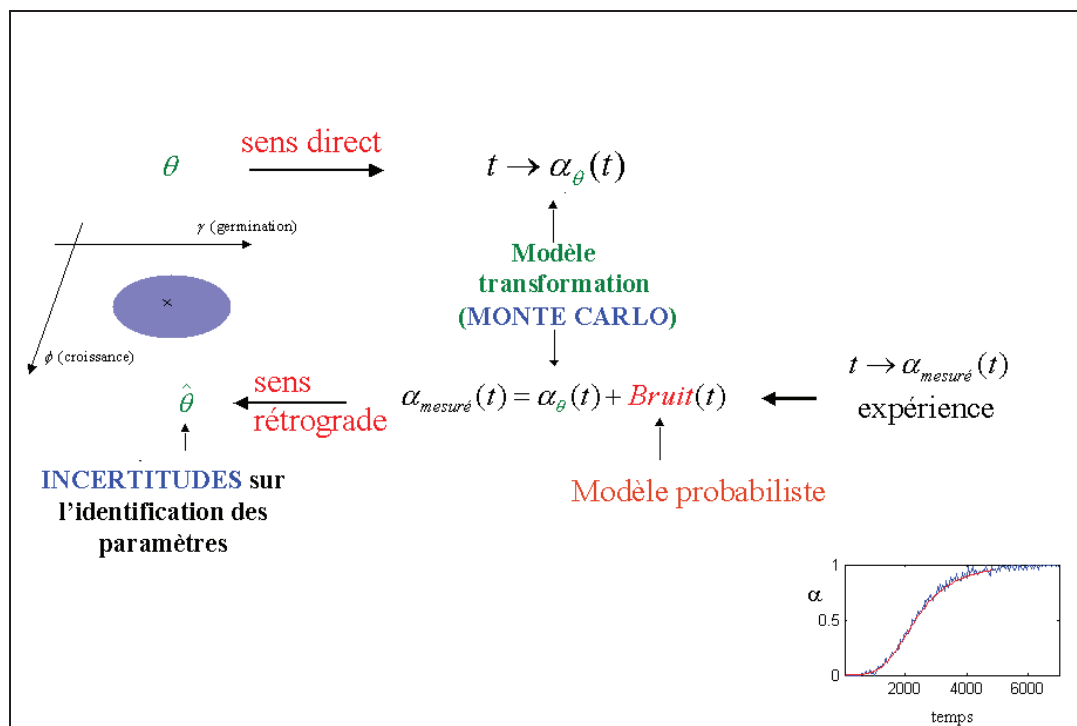


figure 1 Schéma des sens direct et rétrograde de l'étude de l'inférence des paramètres $\theta = (\gamma, \phi)$ du modèle de transformation, évalué par la méthode de Monte Carlo, à partir de mesures expérimentales.

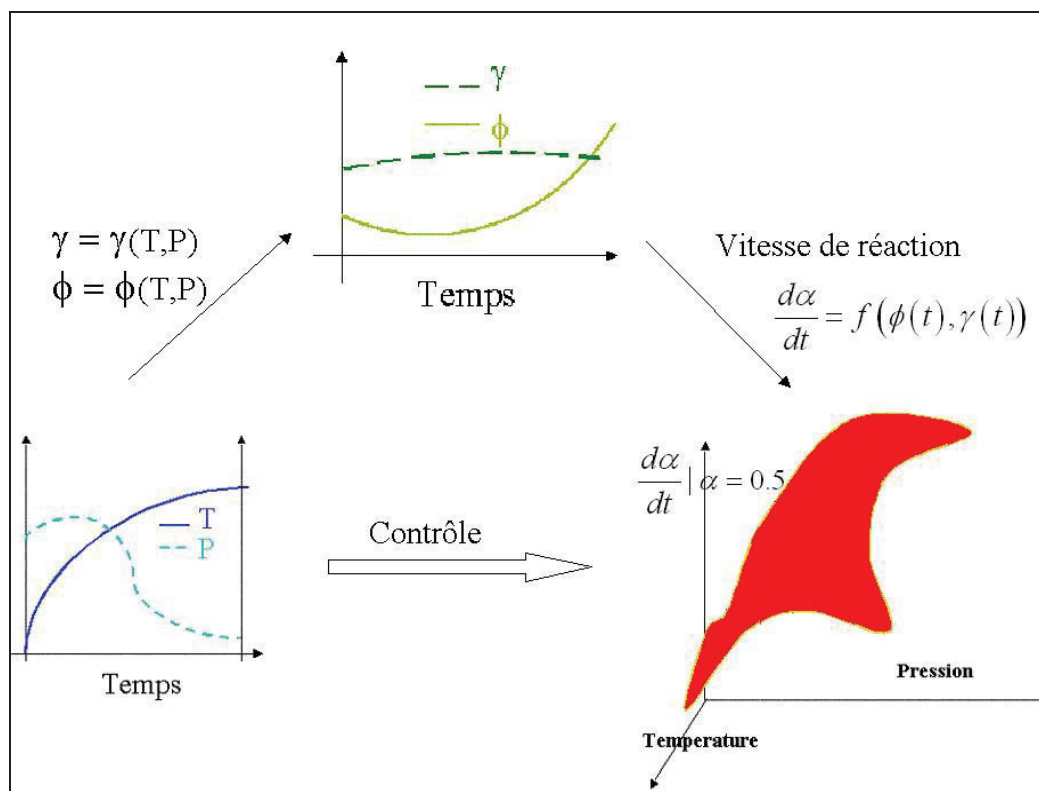


figure 2 Relations de dépendance entre : les paramètres physico-chimiques γ et ϕ en fonction de T et P ; la vitesse de réaction en fonction de γ et ϕ ; la vitesse de réaction en fonction de T et P

Commentaires de la figure 2 :

Pour contrôler la réaction, on doit connaître la relation $(T, P) \rightarrow \frac{d\alpha}{dt}$.

Dans la pratique, on réalise un plan d'expériences sur le domaine de variation du couple (T, P) et on procède en deux étapes :

- pour chaque expérience réalisée en conditions isotherme et isobare, on ajuste le modèle, c'est-à-dire on évalue les vitesses de germination et de croissance, γ et ϕ à partir de l'évaluation numérique par la méthode de Monte Carlo,
- on peut alors évaluer sur le domaine les relations : $(T, P) \rightarrow \gamma$ et $(T, P) \rightarrow \phi$ (on montre en annexe les résultats obtenus sur un plan d'expériences pour la décomposition du carbonate de calcium).

A partir de ces résultats, on peut donner la relation recherchée :

$$(t \rightarrow P(t), t \rightarrow T(t)) \rightarrow \frac{d\alpha}{dt}$$

Remarques :

Les expériences ne sont pas planifiées de façon optimale [Benoist-1994] la pression et la température varient unidirectionnellement, et ces travaux de thèse n'aborderont pas ce sujet. Un exemple d'un tel plan d'expérimentation est présenté en annexe.

Théoriquement, les résultats du plan d'expériences peuvent être exploités directement sans passer par l'estimation des vitesses de germination et de croissance. Cependant, d'une part, cette démarche est plus délicate, d'autre part, la connaissance de la loi d'évolution des paramètres de germination et de croissance en fonction de la température et de la pression est utile pour une meilleure analyse de la transformation.

Ce troisième chapitre est alors consacré à l'estimation des paramètres (γ, ϕ) du modèle, à partir d'une expérience réalisée sur un couple (T, P) fixé.

Pour répondre à cette problématique, il faut répondre aux deux questions suivantes :

- 1°) quel modèle cherche-t-on à ajuster ?
- 2°) le modèle étant déterminé, comment effectuer l'ajustement ?

La réponse à la première question, c'est à dire la réponse au sens direct de la figure 1, est en effet indispensable car toute procédure d'estimation consiste à évaluer de façon itérative le modèle, le sens direct est donc un pré-requis au sens rétrograde. Cette première question fait l'objet de la première partie de ce chapitre où plus précisément on étudie la pertinence du modèle proposé au chapitre 1, plus coûteux mais plus juste dans le sens où les grains de la poudre sont de forme et de taille adaptées aux données expérimentales.

Ensuite, la deuxième partie propose une démarche méthodologique robuste pour réaliser l'ajustement (sens rétrograde de la figure 1). Cette démarche repose sur la définition d'un critère d'éloignement entre le modèle paramétré et l'expérience, la recherche du jeu de paramètres qui minimise le critère en question et également la quantification des incertitudes qui reposent sur l'estimation des paramètres. Le critère et les incertitudes découlent directement de l'étude de la structure probabiliste de la mesure expérimentale.

Toute démarche de statistique inférentielle repose sur l'hypothèse que le processus est répétable. La troisième partie de ce chapitre s'attache à vérifier cette hypothèse.

1 Pertinence du modèle proposé ?

L'objectif de ce paragraphe est de vérifier qu'il est pertinent de posséder un modèle pouvant prendre en compte d'une part une forme de grains adaptée à ce qu'on observe par microscopie électronique à balayage et d'autre part la dispersion en taille des grains donnée par granulométrie. Le modèle historique de Mampel considère que la forme des grains est sphérique et que la taille est unique. L'impact du choix du modèle, sur l'estimation de γ et ϕ , est quantifié.

Cette étude est réalisée dans le cadre de la décomposition du carbonate de calcium, la poudre étant en effet constituée de grains cubiques dont la taille varie d'un grain à l'autre. La réaction se déroule en conditions isotherme/isobare, la température étant fixée à 715°C et la pression à 10,5 hPa. Les mesures sont obtenues par thermogravimétrie. Le processus expérimental est décrit dans le paragraphe 2.1.1.

On ajuste alors à cette expérience le modèle numérique obtenu par la méthode de Monte Carlo. Les paramètres sont comparés quand :

- d'une part la forme des grains du modèle est sphérique puis cubique, la sphère et le cube sont choisis de façon à faire correspondre les surfaces spécifiques, ainsi, le rayon de la sphère correspond à la demi-arrête du cube,
- d'autre part, la taille des grains est unique, i. e. le rayon moyen, puis provient de la dispersion granulométrique observée empiriquement.

Les paramètres du modèle sont estimés par moindres carrés sur la courbe donnant la dérivée du degré d'avancement en fonction du temps.

1.1 Impact de la forme

Les paramètres estimés en utilisant un modèle à grains sphériques puis un modèle à grains cubiques sont tracés dans le plan (γ, ϕ) sur la figure 3. Les jeux de paramètres sont différents : écart de l'ordre de 50% sur γ et 10% sur ϕ . La figure 4 et la figure 5 donnant le degré d'avancement en fonction du temps permettent de contrôler que les deux modèles estimés s'ajustent correctement aux données expérimentales.

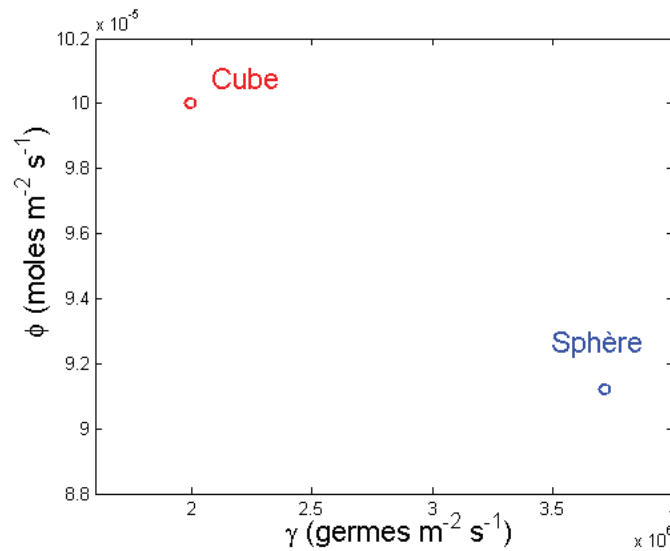


figure 3 Estimations des paramètres du modèle à grains sphériques et à grains cubiques. Les deux jeux de paramètres sont nettement différents suivant le modèle considéré pour l'ajustement.

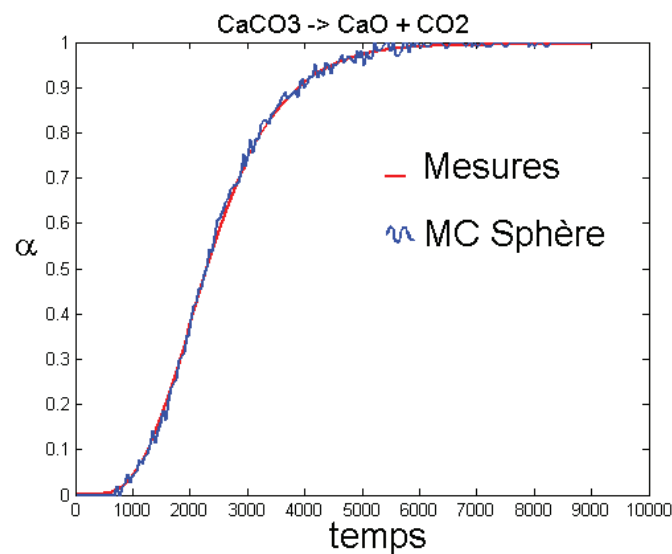


figure 4 Ajustement du modèle à grains sphériques à l'expérience sur le degré d'avancement en fonction du temps. La courbe lisse en rouge correspond aux mesures expérimentales, la courbe non lisse en bleu correspond au degré d'avancement donné par le modèle ajusté.

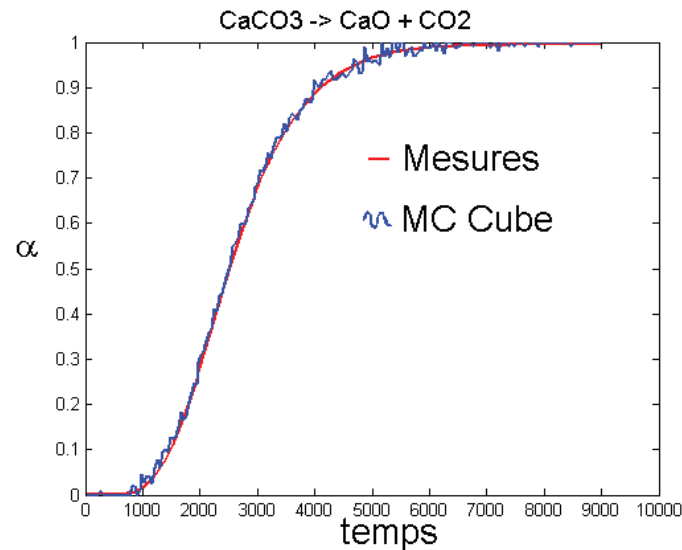


figure 5 Ajustement du modèle à grains cubiques à l'expérience sur le degré d'avancement en fonction du temps. La courbe lisse en rouge correspond aux mesures expérimentales, la courbe non lisse en bleu correspond au degré d'avancement donné par le modèle ajusté.

1.2 Impact de la taille

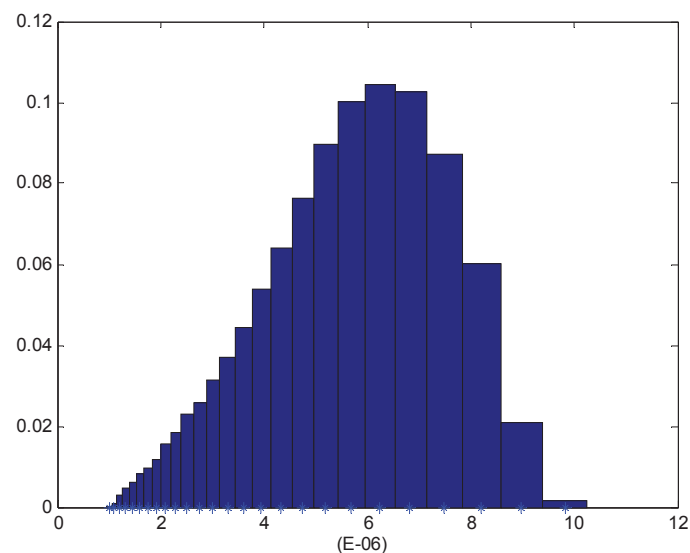


figure 6 Dispersion granulométrique d'un échantillon de carbonate de calcium.

Les résultats concernant l'impact de la taille sur l'estimation des paramètres sont similaires à ceux concernant l'impact de la forme. La figure 7 donne les résultats de l'estimation des paramètres en utilisant d'une part un modèle où la taille des grains est déterministe et d'autre

part un modèle où la taille des grains est une variable aléatoire dont la distribution est présentée sur la figure 6. Sur cette figure, un écart important entre les deux couples de paramètres estimés est observé : 100% sur γ et 33% sur ϕ . De même qu'au paragraphe précédent, l'écart entre les estimations est plus important pour le paramètre de germination que pour le paramètre de croissance.

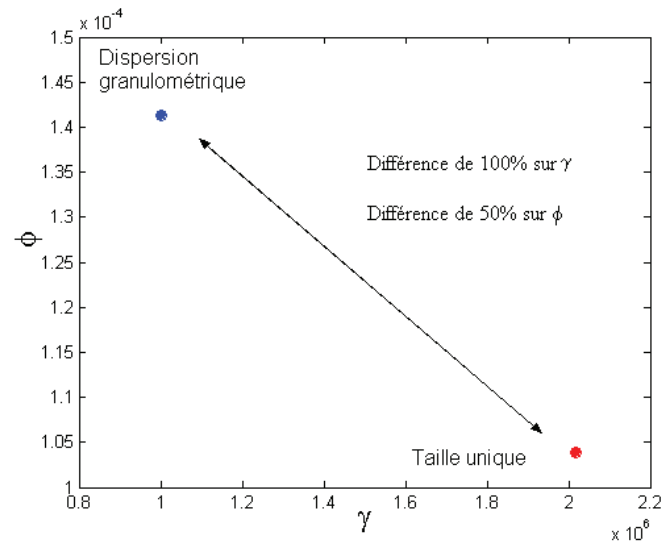


figure 7 Estimations des paramètres de deux modèles différents : le premier modèle ne prend pas en compte la dispersion granulométrique, le deuxième en tient compte. Les deux jeux de paramètres sont bien différents suivant le modèle à ajuster.

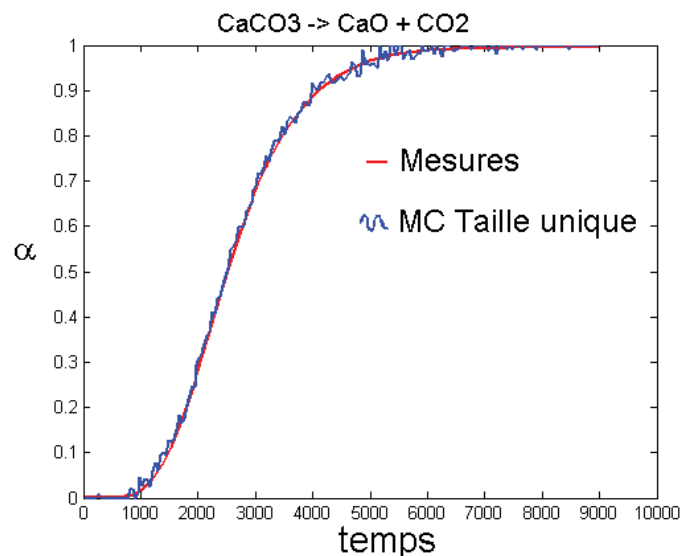


figure 8 Ajustement du modèle à l'expérience sur le degré d'avancement en fonction du temps. Le modèle ne prend pas en compte la dispersion granulométrique. La courbe lisse en rouge correspond aux mesures expérimentales, la courbe non lisse en bleu correspond au degré d'avancement donné par le modèle ajusté.

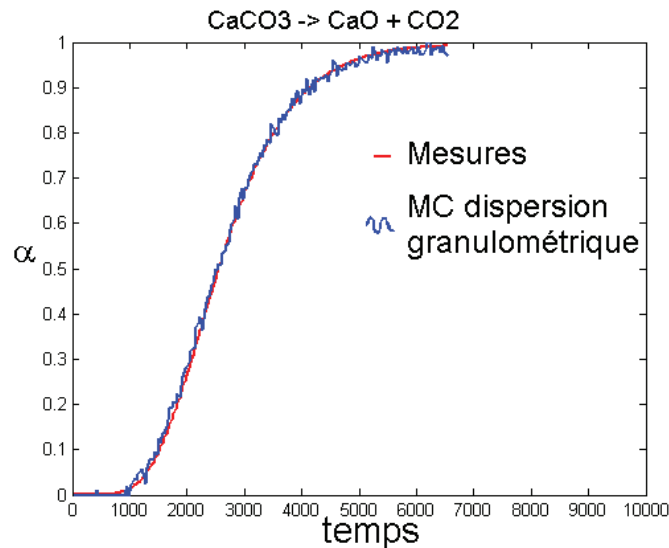


figure 9 Ajustement du modèle à l'expérience sur le degré d'avancement en fonction du temps. Le modèle tient compte de la dispersion granulométrique. La courbe lisse en rouge correspond aux mesures expérimentales, la courbe non lisse en bleu correspond au degré d'avancement donné par le modèle ajusté.

En résumé :

La forme du grain influence fortement l'estimation. Par exemple, le paramètre γ est estimé avec un écart de 50% entre le modèle à grains sphériques et celui à grains cubiques. Utiliser un modèle approximatif sur la forme entraîne donc une erreur importante sur l'estimation des paramètres.

La dispersion de la taille des grains de la poudre a aussi une grande influence sur l'estimation des paramètres. Utiliser un modèle simplifié où tous les grains sont de taille identique entraîne une erreur importante sur l'estimation des paramètres.

En conséquence de ces divers résultats, le modèle introduit au chapitre 1 et son évaluation par la méthode de Monte Carlo apparaît pertinent et utile. L'approche probabiliste proposée permet d'éviter certaines approximations ayant un impact direct sur l'estimation des vitesses des deux phénomènes que l'on veut contrôler : la germination et la croissance.

2 Comment ajuster ?

Dans la suite de ce chapitre, on suppose que :

- l'ensemble des hypothèses (HR), (HG), (HC), (HP) sont vérifiées,
- les notations introduites au chapitre 1 sont reprises,
- la température et la pression sont constantes,
- le modèle que l'on cherche à ajuster prend en compte une forme géométrique adéquate ainsi que la dispersion granulométrique des grains.

Considérant une expérience donnée, l'objectif de ce chapitre est de déterminer avec le moins d'incertitude possible les vitesses de germination et de croissance du modèle qui correspond le mieux à l'expérience.

Les deux notations suivantes qui permettent de différencier le degré d'avancement du modèle et le degré d'avancement mesuré sont introduites.

Notation 1

$\forall t > 0, \alpha_{\text{modèle}}(t, \gamma, \phi) = E(1_{\Omega(N_t)}(X))$ où la fréquence surfacique de germination, γ et la réactivité de la croissance, ϕ sont constantes.

La Notation 1 indique que le modèle dépend de deux paramètres.

Notation 2

$\forall t > 0$, on note $\alpha_{\text{exp}}(t)$ le degré d'avancement mesuré à l'instant t , pour une expérience donnée.

On notera que, à l'instar de toute expérience, $\alpha_{\text{exp}}(t)$ est une variable aléatoire.

Afin de réaliser l'inférence des paramètres γ et ϕ , on suppose que :

Hypothèse 1

Le processus expérimental est répétable, et $E(\alpha_{\text{exp}}(t)) = \alpha_{\text{modèle}}(t, \gamma, \phi)$

Interprétation de l'Hypothèse 1 :

D'une part, le processus expérimental est supposé répétable, c'est-à-dire si on recommence plusieurs expériences $\exp_1, \dots, \exp_n$ dans les mêmes conditions : poudre, température, pression, masse d'échantillon... les processus temporels $\alpha_{\exp 1}(t), \dots, \alpha_{\exp n}(t)$ sont de mêmes lois. D'autre part, chaque expérience est supposée en moyenne centrée autour de la valeur du modèle. C'est à dire, si elle était répétée un nombre infini de fois, de façon indépendante et à l'identique, la moyenne des essais donnerait la valeur du modèle.

L'objectif de ce paragraphe est alors de caractériser la loi de $\alpha_{\exp}(t)$, de l'exprimer en fonction de $\alpha_{\text{modèle}}(t, \gamma, \phi)$ et donc de pouvoir estimer γ et ϕ de façon la plus robuste possible, et de quantifier les incertitudes qui reposent sur cette estimation. Il comprend trois parties :

- la première s'attache à caractériser la loi de $\alpha_{\exp}(t)$,
- la deuxième montre que l'estimateur par maximum de vraisemblance est l'estimateur paramétrique le plus robuste,
- la troisième porte sur la quantification des incertitudes qui reposent sur γ et ϕ .

2.1 Description et modélisation probabiliste de l'expérience

2.1.1 Description de l'expérience

Dans un premier temps il convient de décrire la réaction chimique, support de cette étude sur l'inférence du modèle et le procédé d'acquisition des mesures permettant de suivre le déroulement de la réaction en fonction du temps. L'acquisition des mesures se fait à l'aide d'une thermobalance, qui est schématisée sur la figure 3 du chapitre 0. La thermobalance est un four de laboratoire permettant l'acquisition de mesures de perte de masse. Au sein de ce four, la température et la pression de la thermobalance sont contrôlées.

L'expérience étudiée est la décomposition du carbonate de calcium dont l'équation de la réaction est la suivante :



Une photographie de la poudre est présentée sur la figure 2 du chapitre 0.

La figure 10 présente le schéma du diagramme d'équilibre entre le carbonate de calcium et l'oxyde de calcium. Cette figure partage le domaine de température et de pression en deux zones : dans la zone au dessus de la courbe frontière, la phase en équilibre est le CaCO_3 , dans la zone au dessous de la courbe frontière la phase en équilibre est le CaO . La réaction se déroule quand il y a franchissement de cette zone frontière.

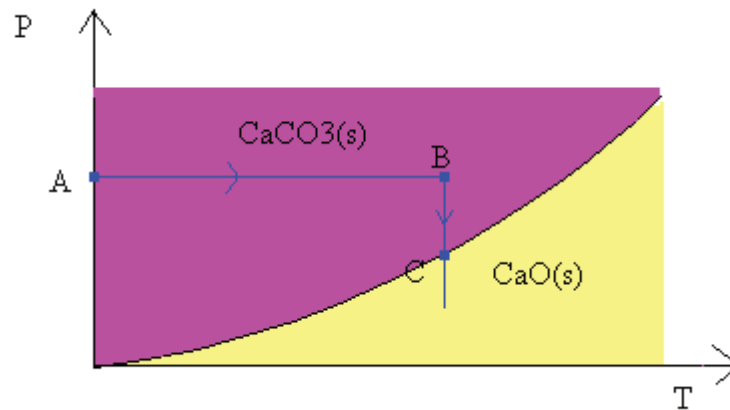


figure 10 Schéma du diagramme de phases entre le carbonate de calcium et l'oxyde de calcium dans le domaine de température et de pression en CO_2 .

L'expérience consiste en la transformation d'une très faible quantité de CaCO_3 positionné au centre du creuset de la thermobalance et soumis aux conditions de température et de pression suivantes (chemin indiqué par les points A,B et C sur la figure 10) :

- Le solide CaCO_3 est initialement à température ambiante (T_A) et soumis à une pression de CO_2 élevé (P_A). Le gaz est en quantité suffisante : le composé solide CaCO_3 ne se décompose pas.
- La pression étant maintenue, la température est progressivement augmentée pour atteindre la valeur $T_B > T_A$. La pression étant inchangée, le solide reste en équilibre et ne se décompose toujours pas.
- Brusquement le solide est soumis à une forte dépression en CO_2 , ce déséquilibre provoque le début de la transformation du CaCO_3 pour former du gaz et du CaO .
- La pression est alors maintenue au plus bas pour permettre à toute la quantité initiale de CaCO_3 de se transformer.

Un exemple d'une telle transformation est présentée sur la figure 11. Cette figure présente l'évolution de quatre grandeurs en fonction du temps (du haut en bas) :

- La première courbe montre l'évolution de la température qui augmente régulièrement de la température ambiante jusqu'à 725 °C, puis qui se stabilise.
- La courbe suivante montre l'évolution de la pression qui présente deux paliers : un palier haut avant la réaction à 85,7 bars et un palier bas juste après le lancement de la réaction à 8 bars. La pression chute en quelques secondes de son niveau haut à son niveau bas.
- La troisième courbe concerne la mesure de la masse en fonction du temps. En fait il s'agit de la mesure du différentiel de masse entre les deux bras de la thermobalance : le bras gauche, vide, qui sert de référence et le bras droit où l'échantillon est positionné. Avant le début de la réaction, il y a une très légère perte de masse due à la désabsorption d'eau du composé lors du chauffage, puis quand la pression chute la décomposition commence et la perte de masse devient significative.
- La dernière courbe donne la dérivée seconde de la mesure en fonction du temps. En dérivant deux fois, la tendance est supprimée. Cette courbe présente deux zones distinctes : une zone de variabilité faible en dehors de la réaction chimique, une zone de variabilité forte pendant la réaction chimique.

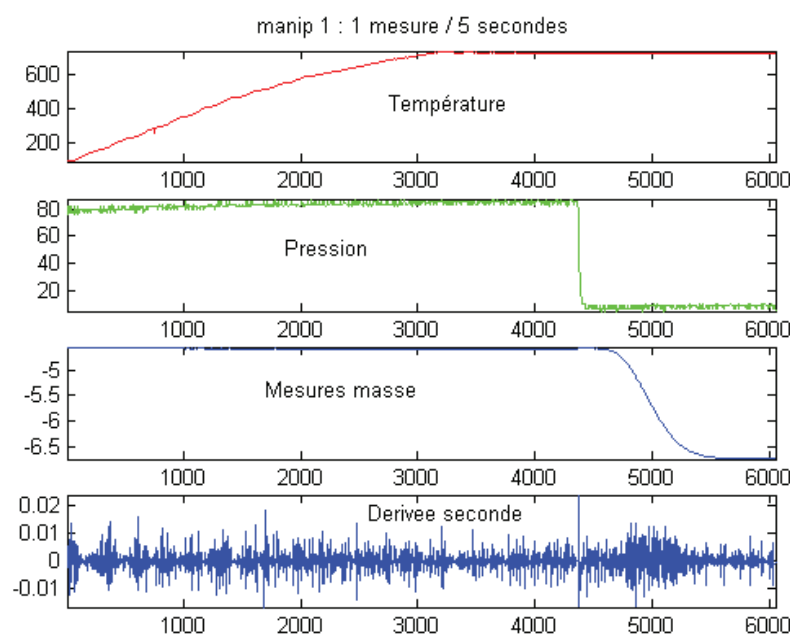


figure 11 Exemple de transformation de la poudre CaCO_3 en conditions isotherme isobare.

On remarque que l'observable est la mesure de la masse en fonction du temps, notée $m(t)$. Si on note m_0 la masse initiale avant réaction et m_∞ la masse à la fin de la réaction, le degré d'avancement que l'on veut modéliser est $\alpha_{exp}(t) = \frac{m(t) - m_0}{m_\infty - m_0}$. L'observable est donc facilement transformable (transformation affine) en la donnée dont on veut connaître la loi.

2.1.2 Modélisation probabiliste de l'expérience

Une hypothèse forte a déjà été faite selon laquelle l'expérience est centrée sur le modèle. Il convient alors de caractériser l'écart entre l'expérience et le modèle. Pour cela on introduit la notation suivante :

Notation 3

On note $B(t) = \alpha_{exp}(t) - \alpha_{modèle}(t, \gamma, \phi)$

$B(t)$ représente l'écart entre le degré d'avancement du modèle et le degré d'avancement mesuré et l'Hypothèse 1 se traduit par le fait que $\forall t > 0$, $B(t)$ est centré, i.e. $E(B(t)) = 0$.

L'objectif de ce paragraphe est de caractériser la loi de $(B(t))_{t>0}$. Que contient cet écart entre la mesure et le modèle ?

Une première idée fut de supposer que $\alpha_{modèle}(t, \gamma, \phi)$ est suffisamment régulière pour qu'on puisse considérer que localement la dérivée seconde est nulle. Cette supposition est vraisemblable au regard de la figure 11.

On obtient alors $\alpha_{exp}^{(2)}(t) = B^{(2)}(t)$. Directement via les données expérimentales on peut accéder à la dérivée seconde de $B(t)$ que l'on peut étudier à l'aide des outils classiques des séries chronologiques. Cependant cette idée n'a donné que des résultats partiels non exploitables.

Ensuite, la deuxième idée fut de supposer que $B(t)$ est essentiellement composé de la somme deux termes indépendants :

- une erreur liée à la variabilité de la mesure, appelée **bruit de mesure** et notée $(Z(t))_{t>0}$, cette erreur ne dépend pas de la transformation, elle ne dépend que de l'appareil de mesure.

- une erreur liée aux approximations du modèle, appelée **erreur de modèle** et notée $(W(t))_{t>0}$, cette erreur vient directement de la dynamique de la transformation.

Cette décomposition additive n'est qu'une supposition cependant assez réaliste car le principe d'acquisition de la mesure succède et donc s'ajoute au phénomène physique.

Il s'agit alors de modéliser chacun de ces termes.

2.1.3 Le bruit de mesure

Obtenir le bruit de mesure signifie obtenir la variabilité de l'instrument de mesure, ici la thermobalance. La méthode la plus facile à mettre en œuvre est de prendre des mesures en conditions constantes : masse d'échantillon constante (la réaction n'a pas encore commencé), température constante, pression constante. Comme la masse est constante, la variabilité de la mesure provient uniquement de la variabilité de l'instrument. Entre les temps 3000s et 4000 s de la figure 11, vingt minutes de mesures sont effectuées à température et pression constante, juste avant de faire chuter la pression, c'est-à-dire juste avant le début de la réaction (point B de la figure 10).

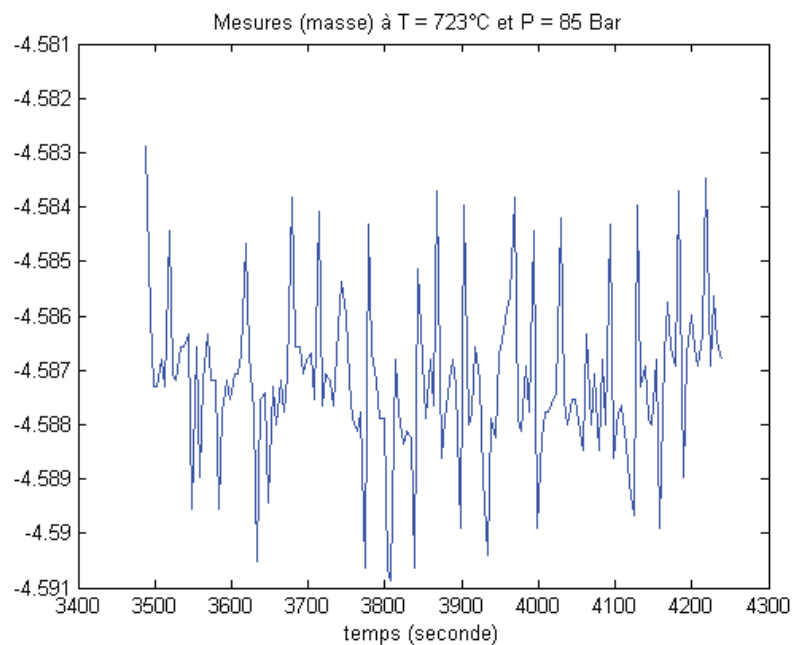


figure 12 Evolution de la mesure en fonction du temps, les masse d'échantillon, température et pression étant constantes. Cette série comporte 151 données.

Cette série, présentée sur la figure 12, est stationnaire, de variance égale à $2,3 \cdot 10^{-6}$ (on conservera l'ordre de grandeur 10^{-6}). Le test de Kendall [Kendall-1976] n'est pas rejeté : cette série ne présente pas de structure de dépendance. Ce résultat est conforté par l'étude quantitative des autocorrélations et des autocorrélations partielles [Davis-1991] qui sont celles d'un bruit blanc. La normalité est rejetée, les queues de distributions étant trop épaisses : le nombre de valeurs extrêmes sur le tracé de la série (figure 12) est élevé et les quantiles empiriques extrêmes s'écartent de la droite de Henri (figure 13). On peut donc conclure que le bruit de mesure est un bruit blanc non gaussien. D'autres expériences effectuées dans les mêmes conditions donnent les mêmes résultats.

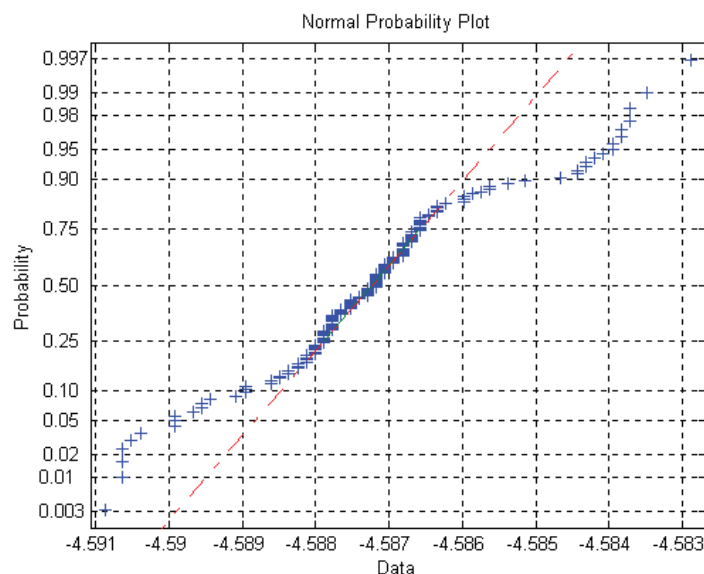


figure 13 Droite de Henri pour les mesures de masse, à masse constante, pour une température et pour une pression constante. Le non alignement entre les quantiles expérimentaux et ceux de la loi normale indique que la distribution n'est pas gaussienne.

2.1.4 L'erreur de modèle

L'erreur de modèle correspond à l'écart entre la réalité physique et la modélisation. Afin de modéliser cet écart, les hypothèses du modèle sont examinées afin de préciser les principales approximations.

Les hypothèses du modèle de Mampel sont les suivantes :

- (HR) : la réaction se déroule par germination et croissance, les germes se forment en surface des grains, le développement est interne, la croissance est

limitée par une réaction d'interface interne, le volume qui disparaît est identique à celui qui se forme. La température et la pression sont constantes.

- (HP) : la poudre est constituée d'une infinité de grains sphériques de rayon $r_0 = 4.6 \times 10^{-6}$ m. S_{r_0} et V_{r_0} sont les surface et volume d'un grain de la poudre. Ces grains sont supposés évoluer de façon identiques et indépendamment les uns des autres.
- (HG) : Le processus aléatoire de germination jusqu'à l'instant t , noté $N_t = (N(F))_{F \in \mathcal{F}_t}$, est soumis aux deux hypothèses de (HG) du chapitre 1. Il s'agit d'un processus de Poisson dont l'intensité dépend de la fréquence surfacique de germination, γ (germes $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$).
- (HC) : la croissance est déterministe et caractérisée par la réactivité surfacique de croissance ϕ ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$).

Ces hypothèses sont approximatives car :

- Les conditions de température et de pression ne sont pas constantes dans le temps : la transformation commence avant que la température et la pression ne se stabilisent, de même en cours de transformation, de légères fluctuations peuvent apparaître.
- Le nombre de grains dans la poudre n'est pas infini : la masse de poudre introduite dans le creuset est finie (et faible afin de minimiser les gradients de température existant au sein du lit réactionnel), et donc le nombre de grains est également fini.
- Les grains ne sont ni sphériques ni de taille unique : les grains sont plutôt cubiques et de taille variable comme le montre la figure 2 du chapitre 0, qui est une photographie de la poudre obtenue par microscopie électronique à balayage. La dispersion de la taille des grains s'obtient expérimentalement à l'aide d'un granulomètre.
- Les grains n'évoluent pas de façon identique : il existe des gradients de température au sein du lit réactionnel qui font que les grains n'évoluent pas à la même vitesse sur les bords du creuset, là où la température est plus élevée qu'au centre.
- L'hypothèse Poissonnienne simplifie les évaluations mais n'est justifiée par aucune observation.

- Les grains n'évoluent pas indépendamment les uns des autres : cette hypothèse est fautive dans la mesure où la transformation d'un grain entraîne des dégagements gazeux pouvant avoir une influence sur les grains du voisinage.

Ces approximations ou **erreurs de modèle** entraînent des erreurs sur l'estimation des paramètres, qui, pour les hypothèses de sphéricité des grains et d'homogénéité de la taille, ont été quantifiées au paragraphe 1 en utilisant le modèle proposé dans le chapitre 1.

L'approximation sur le nombre de grains dans la poudre est étudiée ci-dessous. La remise en cause de l'hypothèse Poissonnienne sera l'objet du chapitre 4.

En revanche, les approximations dues à la non indépendance des grains et aux gradients de température au sein du creuset ne seront ni étudiées ni quantifiées.

Afin d'étudier l'approximation due au nombre de grains, on définit le processus caractérisant l'évolution temporelle du degré d'avancement pour une poudre constituée de n grains identiques.

Définition 1

Soit $n \geq 0$

Soient $N_t^1, \dots, N_t^n$ n processus de Poisson indépendants dont l'intensité est définie par

$$\forall F \in \mathcal{F}_t, \quad n(F) = \int_F \gamma(u) d\sigma du \quad (\text{cf. définition 5 du chapitre 1}).$$

Soient $\beta_{N_t^1}(t), \dots, \beta_{N_t^n}(t)$ n variables aléatoires indépendantes et identiquement distribuées

définies par $\forall i \in [1, n], \quad \beta_{N_t^i}(t) = \int_{V_{r0}} 1_{\Omega(N_t^i)}(x) \frac{dx}{V_{r0}}$ où $\Omega(N_t^i)$ est la partie du grain occupée

par les germes.

Le degré d'avancement de la poudre constituée de n grains est le processus temporel $(\alpha_n(t))_{t \geq 0}$ défini par :

$$\forall t > 0, \quad \alpha_n(t) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \beta_{N_t^i}(t)$$

Interprétation de la Définition 1 :

Contrairement à $\alpha(t)$ qui est déterministe, la grandeur $\alpha_n(t)$ est une variable aléatoire dépendant des processus de germination dont on veut connaître le comportement probabiliste.

Afin d'étudier la loi de $\alpha_n(t)$, deux études complémentaires ont été menées et sont présentées ci-après :

- La première est une étude théorique visant principalement à évaluer l'espérance et la variance de $\alpha_n(t)$. L'écart entre le degré d'avancement d'une poudre à une infinité de grains et le degré d'avancement d'une poudre à n grains peut alors être quantifié.
- La seconde est une étude par simulation sur une population à n grains.

2.1.4.1 Etude théorique de $\alpha_n(t)$

L'étude théorique porte uniquement sur la quantification des deux premiers moments de la distribution de $\alpha_n(t)$.

Proposition 1

$$\forall t > 0, \quad E(\alpha_n(t)) \stackrel{p.s.}{=} \alpha(t) \text{ et } Var(\alpha_n(t)) \leq \frac{1}{n} \alpha(t)(1 - \alpha(t))$$

Preuve :

$$E(\alpha_n(t)) = E\left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \beta_{N_i}(t)\right) = E(\beta_{N_t}(t)) \stackrel{p.s.}{=} \alpha(t) \text{ (proposition 3 du chapitre 1).}$$

$Var(\alpha_n(t)) = \frac{1}{n} Var(\beta_{N_t}(t))$ car les variables $\beta_{N_t^1}(t), \dots, \beta_{N_t^n}(t)$ sont indépendantes et identiquement distribuées.

$$Var(\alpha_n(t)) = \frac{1}{n} \left[E(\beta_{N_t}(t)^2) - \alpha(t)^2 \right] \quad (1)$$

L'expression de $\beta_{N_t}(t)^2 = \left(\int_{V_{r0}} 1_{\Omega(N_t)}(x) \frac{dx}{V_{r0}} \right) \left(\int_{V_{r0}} 1_{\Omega(N_t)}(y) \frac{dy}{V_{r0}} \right)$ est complexe et le calcul de

l'espérance est difficile. Cependant en remarquant que $\beta_{N_t}(t) \leq 1$, i.e. $\beta_{N_t}(t)^2 \leq \beta_{N_t}(t)$, l'expression (1) peut être majorée :

$$\forall t > 0, \quad Var(\alpha_n(t)) \leq \frac{1}{n} [\alpha(t)(1 - \alpha(t))]$$

Interprétation de la Proposition 1 :

La variable $\alpha_n(t)$ est centrée sur $\alpha(t)$. Sa variance est majorée par $\frac{\alpha(t)(1-\alpha(t))}{n}$. Ainsi, la variabilité de $\alpha_n(t)$ dépend du temps : faible variabilité en début de réaction, forte au cours de la réaction et de nouveau faible en fin de réaction.

La Proposition 1 apporte des informations uniquement sur la majoration de la variance de α_n . L'étude par simulation de cette variable aléatoire, présentée au paragraphe suivant, apporte des informations complémentaires sur la loi de $\alpha_n(t)$.

2.1.4.2 Etude par simulation :

L'objectif est de caractériser la loi de $\alpha_n(t)$ par simulation, de quantifier sa variance et de la comparer à la borne précédente.

Pour obtenir une simulation de $\alpha_n(t)$ il faudrait pouvoir évaluer $\int_{V_{r0}} 1_{\Omega(N_t)}(x) \frac{dx}{V_{r0}}$ sur un processus N_t simulé. Or l'intégrale est très difficile à calculer de façon déterministe, il faudrait pour cela connaître l'expression du volume des intersections entre les germes. $\alpha_n(t)$ ne peut s'obtenir de façon exacte mais des simulations très proches peuvent être réalisées.

Définition 2

On reprend les notations introduites dans la Définition 1.

Soient $X_1^i, \dots, X_m^i$, m variables aléatoires indépendantes et uniformes dans V_{r0} pour i variant de 1 à n .

On définit le processus temporel $(\alpha_{simulation_n}(t))_{t>0}$ par :

$$\forall t > 0, \quad \alpha_{simulation_n}(t) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{m} \sum_{j=1}^m 1_{\Omega(N_t^i)}(X_j^i) \right)$$

Interprétation de la Définition 2 :

La définition de la simulation du degré d'avancement de la poudre à n grains vient de l'écriture suivante : $\forall i \in [1, n], \quad \beta_{N_t^i}(t) = \int_{V_{r0}} 1_{\Omega(N_t^i)}(x) \frac{dx}{V_{r0}} = E \left(1_{\Omega(N_t^i)}(X) \middle| N_t^i \right)$.

Une méthode de Monte Carlo est utilisée pour évaluer de façon approchée cette intégrale, obtenant ainsi l'expression de la Définition 2. Pour simuler $\alpha_{simulation_n}(t)$ il suffit de savoir simuler des processus de Poisson et des variables uniformes. L'expression de $\alpha_{simulation_n}(t)$ est identique à celle de $\hat{\alpha}_1(t)$, introduite au chapitre précédent. Car en effet l'estimateur $\hat{\alpha}_1(t)$ a été construit en décrivant, au plus près, la réalité.

Avant d'étudier le résultat des simulations de $(\alpha_{simulation_n}(t))_{t>0}$, on cherche à quantifier la distance qui sépare $\alpha_{simulation_n}(t)$ de $\alpha_n(t)$. Pour cela on reprend les calculs introduits au chapitre précédent (cf. corollaire 2 et proposition 4 du chapitre 2) :

Proposition 2

$$E(\alpha_{simulation_n}(t) | N_t^1, \dots, N_t^n) = \alpha_n(t)$$

$$\text{On a } Var(\alpha_{simulation_n}(t)) = Var(\alpha_n(t)) + \frac{1}{nm}(\alpha(t)(1-\alpha(t)) - Var(\beta_{N_t}(t))) \geq Var(\alpha_n(t))$$

$$\text{Et } Var(\alpha_{simulation_n}(t)) \xrightarrow{m \rightarrow +\infty} Var(\alpha_n(t))$$

Preuve :

$$\begin{aligned} Var(\alpha_{simulation_n}(t)) &= \frac{1}{n} Var\left(\frac{1}{m} \sum_{j=1}^m 1_{\Omega(N_t)}(X_j)\right) \\ &= \frac{1}{n} \left[E\left(Var\left(\frac{1}{m} \sum_{j=1}^m 1_{\Omega(N_t)}(X_j) | N_t\right)\right) + Var\left(E\left(\frac{1}{m} \sum_{j=1}^m 1_{\Omega(N_t)}(X_j) | N_t\right)\right) \right] \end{aligned}$$

Le résultat de la proposition s'obtient en remarquant que

$$Var\left(\frac{1}{m} \sum_{j=1}^m 1_{\Omega(N_t)}(X_j) | N_t\right) = \frac{1}{m} \beta_{N_t}(t)(1-\beta_{N_t}(t)) \text{ et que } E\left(\frac{1}{m} \sum_{j=1}^m 1_{\Omega(N_t)}(X_j) | N_t\right) = \beta_{N_t}(t).$$

Or comme $\alpha(t)(1-\alpha(t)) \geq Var(\beta_{N_t}(t))$ on a $Var(\alpha_{simulation_n}(t)) \geq Var(\alpha_n(t))$.

Interprétation de la Proposition 2 :

La courbe $t \rightarrow \alpha_{simulation_n}(t)$ est centrée sur $t \rightarrow \alpha_n(t)$, pour un processus N_t donné.

L'expression de la variance de $\alpha_{simulation_n}(t)$ fait intervenir la variance de $\alpha_n(t)$ plus un terme positif. En effet, la variabilité de $\alpha_{simulation_n}(t)$ est supérieure à la variabilité de $\alpha_n(t)$ car $\alpha_{simulation_n}(t)$ intègre deux sources différentes d'aléas. La première est relative au calcul du degré d'avancement d'un grain évalué par Monte Carlo pour une réalisation fixée du processus de germination, la deuxième est relative au calcul du degré d'avancement des n grains, chaque grain étant soumis à son propre processus de germination. La deuxième source d'aléas est commune à $\alpha_n(t)$ et $\alpha_{simulation_n}(t)$. La première n'est présente que dans $\alpha_{simulation_n}(t)$. Ainsi, la variance de $\alpha_{simulation_n}(t)$ est supérieure à la variance de $\alpha_n(t)$. Ces deux quantités se rapprochent quand la précision pour le calcul du degré d'avancement d'un grain augmente.

Exemples de simulations :

Si m est suffisamment grand dans l'expression de la Définition 2, l'estimation de $\beta_{N_i^t}(t)$ pour $i \in [1, n]$ est précise et la loi de $\alpha_{simulation_n}(t)$ est très proche de celle de $\alpha_n(t)$. Dans les simulations, prenons $m = 50$ et $n=100$ (on peut montrer que le grain en précision est négligeable pour $m>50$). Un exemple de tracé de 20 courbes $t \rightarrow \alpha_{simulation_100}(t)$ est présenté sur la figure 14. Les simulations sont effectuées sur des grains sphériques avec les paramètres $A = \frac{4\pi r_0^3 \gamma}{\phi V_{mA}} = 1$, $r_0=1$ et $\phi V_{mA}=1$. La variabilité des courbes autour de $\alpha(t)$ est représentée par un fuseau de courbes dont l'épaisseur, proportionnelle à la variance de $\alpha_{simulation_n}(t)$, dépend du temps.

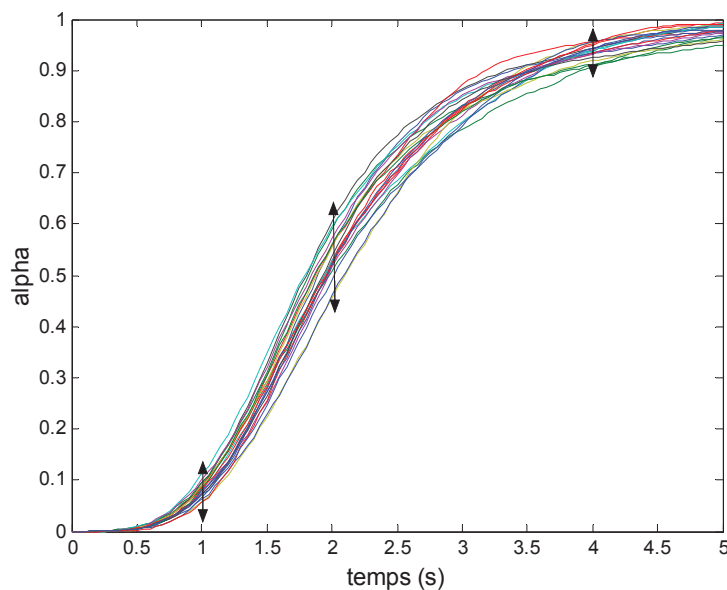


figure 14 Exemple de la variabilité des courbes $t \rightarrow \alpha_{simulation_100}(t)$ autour de $\alpha(t)$. Ici, le nombre de grains est 100 et $A=1$, $r_0=1$ et $\phi V_{mA}=1$, $m = 50$.

La figure 15 présente l'évolution en fonction du temps de la variance de $\alpha_{simulation_100}(t)$, celle-ci étant évaluée sur 200 simulations. La variance n'est pas constante : elle évolue en cloche : nulle au départ, elle augmente progressivement en fonction du temps, atteint son maximum et redescend ensuite en fin de réaction. De plus, cette évolution n'est pas symétrique par rapport au temps.

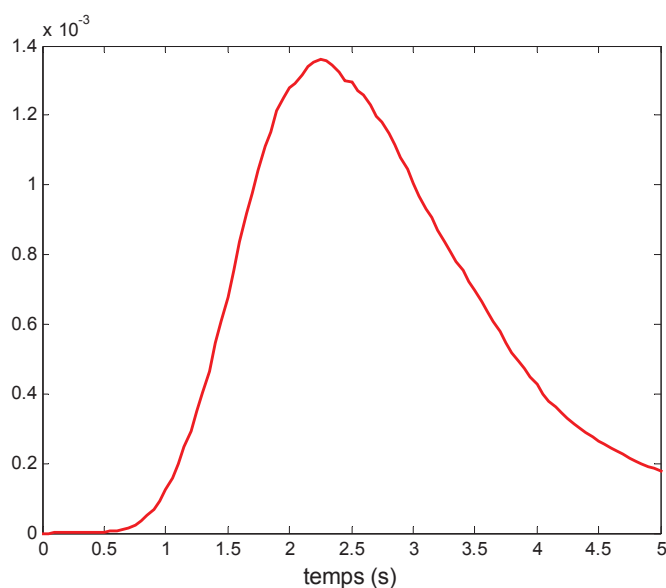


figure 15 Evolution temporelle de la variance des 200 simulations de l'avancement d'une poudre à 100 et $A=1$, $r_0=1$ et $\phi V_{mA}=1$.

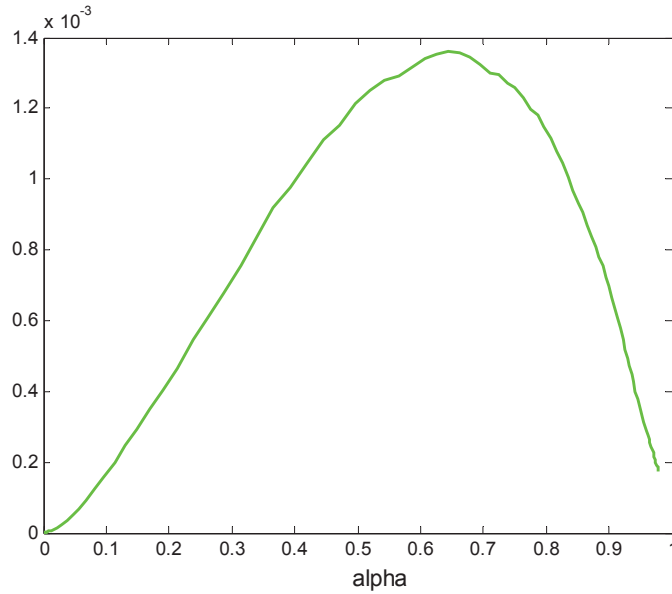


figure 16 Evolution en fonction de $\alpha(t)$ de la variance des 250 simulations de l'avancement d'une poudre à 100 et $A=1$, $r_0=1$ et $\phi V_{mA}=1$.

La figure 16 montre qu'en traçant la variance en fonction de alpha la courbe est relativement symétrisée : la forme de la variance est proche de la forme $\alpha(t)(1-\alpha(t))$.

Le niveau de variance des simulations en fonction du nombre de grains est alors étudié, pour un même paramètre $A = 1$. On simule 200 fois l'avancement d'une poudre constituée de 50, 100, 300 et 500 grains. Comme le niveau de variance est proportionnel à l'inverse du nombre de grains dans la poudre, on trace l'évolution des courbes $50 Var(\alpha_{simulation_50})$, $100 Var(\alpha_{simulation_100})$, $300 Var(\alpha_{simulation_300})$ et $500 Var(\alpha_{simulation_500})$ en fonction de α degré d'avancement théorique (poudre à une infinité de grains). Les résultats sont présentés sur la figure 17. A ces quatre courbes on ajoute le tracé de $\alpha(1-\alpha)$ afin de caractériser la proportionnalité entre $Var(\alpha_{simulation_n})$ et $\frac{1}{n} \alpha(1-\alpha)$.

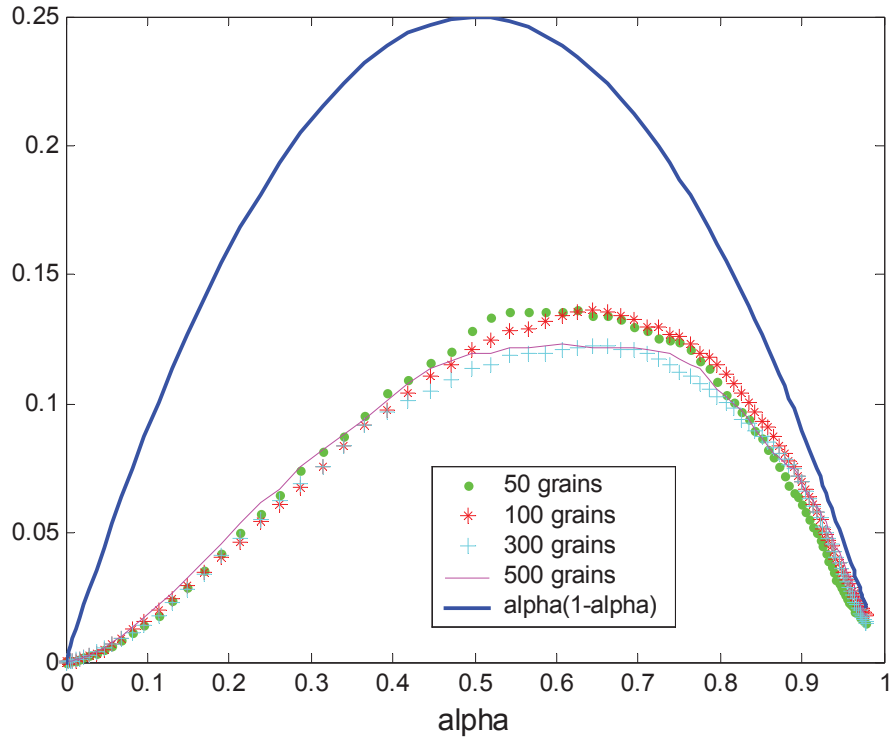


figure 17 Variance des simulations pour $A=1$, $r_0=1$ et $\phi V_{mA}=1$, le nombre de grains varie de 50 à 1000.

Le fait que les courbes $50 Var(\alpha_{simulation_50})$, $100 Var(\alpha_{simulation_100})$, $300 Var(\alpha_{simulation_300})$ et $1000 Var(\alpha_{simulation_1000})$ de la figure 17 se superposent montre que le niveau de variance des simulations est inversement proportionnel au nombre de grains dans la poudre. On vérifie également la relation de la Proposition 1 : $Var(\alpha_n(t)) \leq \frac{1}{n} \alpha(t)(1-\alpha(t))$ où $Var(\alpha_n(t))$ est approchée par $Var(\alpha_{simulation_n}(t))$. La variance de $\alpha_n(t)$ est approximativement égale à $\frac{2}{3} \frac{\alpha(t)(1-\alpha(t))}{n}$.

L'évolution de la variance de $\alpha_n(t)$ étant quantifiée, il s'agit d'étudier la loi de $\alpha_n(t)$. La figure 18 présente les droites de Henri pour les distributions de trois populations : $\alpha_{simulation_100}(t_1)$, $\alpha_{simulation_100}(t_2)$, $\alpha_{simulation_100}(t_3)$ où $t_1 < t_2 < t_3$ tels que t_1 est un temps de début de réaction, t_2 de milieu de réaction et t_3 de fin de réaction.

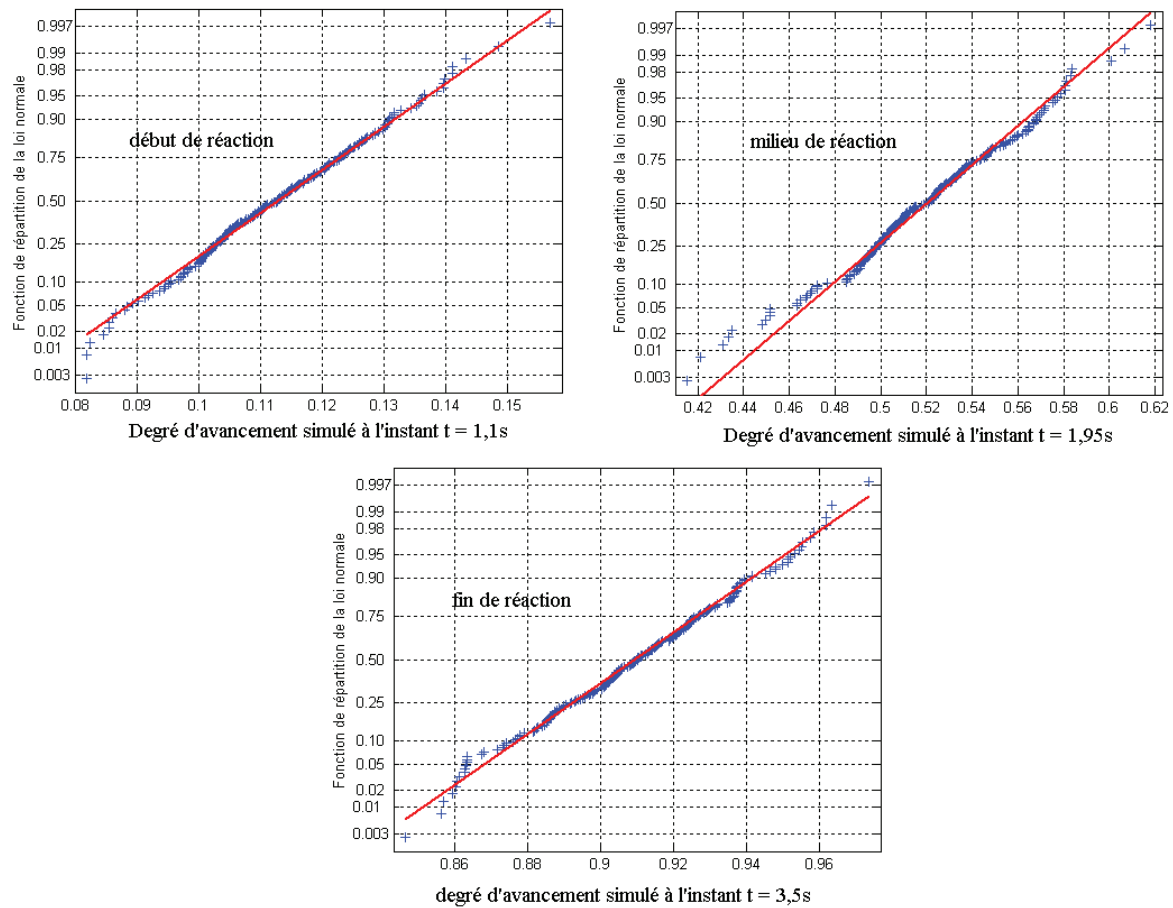


figure 18 Droite de Henri de trois échantillons des degrés d'avancement (début, milieu, fin de réaction) simulés¹ en considérant une poudre avec un nombre fini de grains : 100. L'alignement, qui est bien respecté sur ces trois graphiques, traduit la normalité des distributions.

La normalité des distributions est vérifiée par un procédé graphique sur la figure 18. Les quantiles empiriques sont alignés avec ceux de la loi normale. La normalité est confirmée par les valeurs des tests de Kolmogorov. Pour les trois échantillons (resp. début milieu et fin de réaction) les statistiques (resp. 0,55 ; 0,80 ; 0,48) sont sous la valeur « seuil » à 95% (0,895) au delà de laquelle on rejette la normalité.

¹ Les paramètres de la simulation sont $A = \frac{4\pi r_0^3 \gamma}{\phi V_{mA}} = 1$, $r_0 = 1$ (m), $\phi V_{mA} = 1$ (ms⁻¹) et $m = 50$.

En résumé :

Pour un instant t fixé, la loi de $\alpha_n(t)$ a été caractérisée : elle est proche de la loi normale, centrée sur $\alpha(t)$, le degré d'avancement d'une poudre à une infinité de grains, et de variance proportionnelle à $\frac{1}{n}\alpha(t)(1-\alpha(t))$.

L'expression de cette variance au facteur $\frac{1}{n}$ près est la variance d'un pont brownien, [Karatzas-1991], indexé par l'avancement $PB_{\alpha(t)}$, processus gaussien centré :

$$\forall t > 0 \quad E(PB_{\alpha(t)}) = 0$$

et dont la structure de covariance est :

$$\forall s, t > 0, \quad Cov(PB_{\alpha(s)}, PB_{\alpha(t)}) = \alpha(s) \wedge \alpha(t) - \alpha(s)\alpha(t)^2.$$

Cependant, n'ayant pas étudié la structure de corrélation de la série temporelle, on ne peut comparer plus précisément la proximité des deux processus : $PB_{\alpha(t)}$ et $(\alpha_n(t))_{t>0}$.

Ainsi, le bruit de mesure et l'erreur de modèle due au nombre fini de grains dans la poudre ont été modélisés :

- le bruit de mesure est un bruit blanc stationnaire, non gaussien dont l'ordre de grandeur de la variance est 10^{-6} ,
- l'erreur de modèle est proche d'un pont brownien indexé par le degré d'avancement. La variance de cet écart au modèle est majorée par $\frac{1}{n} \times \frac{1}{4}$ (ordre de grandeur 10^{-7} dans le cas d'un échantillon de 5mg de CaCO_3).

Afin de rendre l'estimation des paramètres la plus précise possible il convient d'utiliser à bon escient cette modélisation. Le paragraphe 2.2 montre qu'à chaque structure probabiliste correspond une méthode d'estimation adaptée, pas nécessairement celle couramment utilisée à savoir la méthode des moindres carrés.

Le paragraphe 2.3 quantifie l'impact de ces fluctuations de sortie (bruit de mesure et erreur de modèle) sur les estimations des paramètres d'entrée.

² Le symbole $\wedge$ représente la fonction minimum

2.2 Critère d'optimisation

Le contexte est le suivant :

Soient $t_1, \dots, t_K > 0$ les temps de mesure régulièrement espacés d'un intervalle Δt .

On suppose : $\forall i \in [1, K], \alpha_{exp}(t_k) = \alpha_{modèle}(t_k, \gamma, \phi) + B(t_k)$

Ce paragraphe se divise en deux parties ayant pour objectif de montrer que :

- La structure probabiliste de $(B(t_k))_{k \in [1, K]}$ entraîne le choix d'un critère d'optimisation adapté, c'est-à-dire une fonction qui quantifie l'éloignement entre le modèle paramétré et les mesures expérimentales et que l'on minimise.
- Le choix d'un critère mal adapté entraîne des incertitudes plus grandes sur l'estimation.

L'écart entre le modèle et l'expérience, $(B(t_k))_{k \in [1, K]}$, contient un bruit de mesure $(Z(t_k))_{k \in [1, K]}$ et une erreur de modèle $(W(t_k))_{k \in [1, K]}$, i.e. $\forall k \in [1, K], B(t_k) = Z(t_k) + W(t_k)$.

La seule structure étudiée pour le **bruit de mesure** $(Z(t_k))_{k \in [1, K]}$ est :

- Le bruit blanc gaussien (BB) :
 $(Z(t_k))_{k \in [1, K]}$ est un vecteur gaussien de loi $N(0, \sigma^2 Id_K)$, c'est donc une suite de K variables aléatoires indépendantes et identiquement distribuées de loi normale centrée et de variance σ^2 .

Remarques :

Ce bruit est choisi gaussien afin de simplifier les calculs de la vraisemblance. Ce choix de série ne présentant aucune structure de dépendance est cohérent avec l'étude du bruit de la thermobalance étudié ci-dessus.

Les structures étudiées pour l'**erreur de modèle** $(W(t_k))_{k \in [1, K]}$ sont les suivantes :

- Le mouvement brownien :
 $\forall k \in [1, K-1] \ W(t_{k+1}) = W(t_k) + \varepsilon(t_{k+1})$ et $W(t_1) = \varepsilon(t_1)$ où $(\varepsilon(t_k))_{k \in [1, K]}$ est un (BB) de variance σ^2 . On appellera $(\varepsilon(t_k))_{k \in [1, K]}$ le bruit blanc sous-jacent au brownien.

$(W(t_k))_{k \in [1, K]}$ est un vecteur gaussien défini par son espérance $\forall k \in [1, K]$

$E(W_{t_k}) = 0$ et sa matrice de corrélation $\forall k, k' \in [1, K]$, $E(W_{t_k} W_{t_{k'}}) = \sigma^2 (t_k \wedge t_{k'})$.

- Le pont brownien :

$\forall k \in [1, K]$ $PB(t_k) = W(t_k) - \frac{t_k}{t_{K+1}} W(t_{K+1})$ où $t_{K+1} = t_K + \Delta t$ et $(W(t_k))_{k \in [1, K+1]}$ est

un mouvement brownien dont le bruit blanc sous-jacent est de variance σ^2 .

$(PB(t_k))_{k \in [1, K]}$ est un vecteur gaussien défini par son espérance $\forall k \in [1, K]$

$E(PB_{t_k}) = 0$ et par $\forall k, k' \in [1, K]$, $E(PB_{t_k} PB_{t_{k'}}) = \sigma^2 (t_k \wedge t_{k'} - t_k t_{k'})$, sa matrice de corrélation.

Remarques sur ces choix :

Il s'agit de deux structures de bruit non stationnaires dans le temps. Un exemple de trajectoire de ces processus est présenté sur la figure 19.

Le mouvement brownien modélise un cumul d'erreurs. La variance est linéaire en fonction du temps. Le pont brownien s'interprète comme le mouvement brownien conditionné à passer en 0 à la date finale. La variance du pont brownien est quadratique en fonction du temps.

Le choix de ces structures fait suite à l'étude sur le bruit de modèle du paragraphe précédent. En effet, l'erreur de modèle due au nombre fini de grains dans la poudre vient d'être modélisé de façon approchée par un pont brownien indexé par le degré d'avancement. Cependant afin de limiter la complexité des calculs, nous étudions, dans ce paragraphe, le pont brownien indexé par le temps, ce qui n'est pas le pont brownien standard sur $[0, 1]$ mais le pont brownien nul en $t = 0$ et en $t = t_{\max}$. L'effet traduit est très proche : la variabilité est nulle au début de réaction, forte au milieu de la réaction puis de nouveau nulle en fin de réaction.

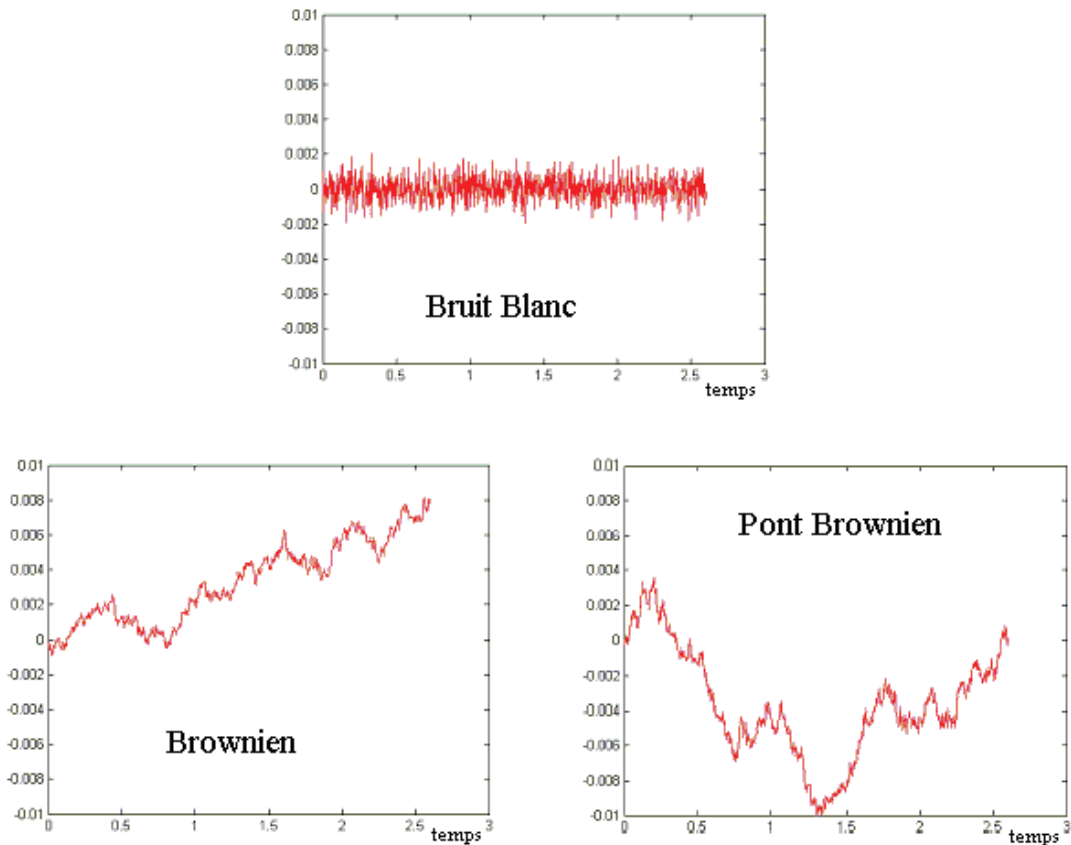


figure 19 Tracé d'une trajectoire pour les processus temporels suivants : le bruit blanc, le mouvement brownien et le pont brownien.

Le processus global $B(t)$ caractérisant l'écart entre le degré d'avancement mesuré et le degré d'avancement du modèle est la somme d'un bruit blanc et d'un mouvement brownien ou d'un pont brownien.

Une fois la structure probabiliste établie pour le bruit $B(t)$, l'estimation la plus adaptée est celle obtenue par la **méthode du maximum de vraisemblance** [Severini-2000]. Le critère d'optimisation est alors la vraisemblance que l'on maximise ou, plus usuellement, l'opposé du logarithme de la vraisemblance que l'on minimise. Dans les cas réguliers, l'estimateur par la méthode du maximum de vraisemblance (EMV) est asymptotiquement efficace [Tassi-1989], c'est-à-dire c'est l'estimateur qui donne l'estimation la plus précise possible asymptotiquement, autrement dit la variance de cet estimateur est minimale.

Commentaires :

En supposant que le processus aléatoire $\alpha_{exp}(t)$ est centré sur $\alpha_{modèle}(t, \gamma, \phi)$ et a la même structure probabiliste que $Z(t) + W(t)$ alors la vraisemblance de l'échantillon observé $(\alpha_{modèle}(t_k, \gamma, \phi))_{k \in [1, K]}$ s'apparente à la probabilité d'observer cet échantillon. Les paramètres γ et ϕ optimaux sont ceux qui rendent l'observation des mesures la plus vraisemblable.

Dans le cas présent, les processus de base étant gaussiens, le processus $Z(t) + W(t)$ est également gaussien et maximiser la vraisemblance revient alors à appliquer une méthode de moindres carrés généralisés [Bates-1998].

En effet, pour un nombre donné de mesures K , on a la relation suivante :

$$\begin{pmatrix} \alpha_{exp}(t_1) \\ \vdots \\ \alpha_{exp}(t_K) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{modèle}(t_1, \gamma, \phi) \\ \vdots \\ \alpha_{modèle}(t_K, \gamma, \phi) \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} b(t_1) \\ \vdots \\ b(t_K) \end{pmatrix} \text{ où } (b(t_k))_{1 \leq k \leq K} \text{ est de loi Normale } N(0, \Upsilon).$$

Υ est la matrice de variance covariance du vecteur. C'est donc une matrice symétrique définie positive. Maximiser la vraisemblance :

$$L(\gamma, \phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \det(\Upsilon)}} \exp\left(-\left(\alpha_{exp}(t_k) - \alpha_{modèle}(t_k, \gamma, \phi)\right)^t \Upsilon^{-1} \left(\alpha_{exp}(t_k) - \alpha_{modèle}(t_k, \gamma, \phi)\right)\right)$$

revient alors à minimiser la forme quadratique suivante :

$$\left(\alpha_{exp}(t) - \alpha_{modèle}(t, \gamma, \phi)\right)^t \Upsilon^{-1} \left(\alpha_{exp}(t) - \alpha_{modèle}(t, \gamma, \phi)\right).$$

Or comme Υ est symétrique définie positive, elle est diagonalisable. Si D est la matrice de ses valeurs propres et P celle de ses vecteurs propres alors $\Upsilon = PDP^{-1}$ et minimiser la vraisemblance revient à utiliser une méthode de moindres carrés pondérés sur les données transformées $P^{-1}(\alpha_{exp}(t) - \alpha_{modèle}(t, \gamma, \phi))$ (la pondération étant donnée par les racines carrées des valeurs propres).

Donnons, à titre d'illustration, deux exemples simples.

Exemple où $B(t)$ est un mouvement brownien :

Si $E(B(t)^2) = \sigma^2 t$, la structure du vecteur $(\alpha_{exp}(t_k))_{k \in [1, K]}$ est alors la suivante :

$$\begin{pmatrix} \alpha_{exp}(t_1) \\ \alpha_{exp}(t_2) \\ \vdots \\ \alpha_{exp}(t_K) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{modèle}(t_1) \\ \alpha_{modèle}(t_2) \\ \vdots \\ \alpha_{modèle}(t_K) \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 1 & 1 & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & 0 \\ 1 & \cdots & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \vdots \\ \varepsilon_K \end{pmatrix} \quad \text{où} \quad \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \vdots \\ \varepsilon_K \end{pmatrix} \sim N(0, \sigma^2 Id_K)$$

La lecture de cette écriture montre que l'écart entre le modèle et l'expérience est un cumul d'erreurs. Ce système est aisément diagonalisable par indépendance des accroissements du mouvement brownien.

Ce système se réécrit sous la forme :

$$\begin{pmatrix} \alpha_{exp}(t_1) \\ \alpha_{exp}(t_2) - \alpha_{exp}(t_1) \\ \vdots \\ \alpha_{exp}(t_K) - \alpha_{exp}(t_{K-1}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{modèle}(t_1) \\ \alpha_{modèle}(t_2) - \alpha_{modèle}(t_1) \\ \vdots \\ \alpha_{modèle}(t_K) - \alpha_{modèle}(t_{K-1}) \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \vdots \\ \varepsilon_K \end{pmatrix}$$

Le critère correspondant à cette modélisation est alors :

$$\begin{aligned} Critère(\gamma, \phi) = & \left(\alpha_{exp}(t_1) - \alpha_{modèle}(t_1, \gamma, \phi) \right)^2 \\ & + \sum_{k=2}^K \left(\left(\alpha_{exp}(t_k) - \alpha_{exp}(t_{k-1}) \right) - \left(\alpha_{modèle}(t_k, \gamma, \phi) - \alpha_{modèle}(t_{k-1}, \gamma, \phi) \right) \right)^2 \end{aligned}$$

Il s'agit d'un critère de moindres carrés sur la dérivée sur degré d'avancement, c'est-à-dire sur la vitesse de réaction.

Exemple où $B(t)$ est la somme d'un mouvement brownien et d'un bruit blanc :

Le vecteur aléatoire $(\alpha_{exp}(t_k))_{k \in [1, K]}$ prend alors la forme suivante :

$$\begin{pmatrix} \alpha_{exp}(t_1) \\ \alpha_{exp}(t_2) \\ \vdots \\ \alpha_{exp}(t_K) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{modèle}(t_1) \\ \alpha_{modèle}(t_2) \\ \vdots \\ \alpha_{modèle}(t_K) \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 1 & 1 & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & 0 \\ 1 & \cdots & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \vdots \\ \varepsilon_K \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \\ \vdots \\ \eta_K \end{pmatrix} \quad \text{où} \quad \begin{cases} (\varepsilon_k)_k \sim N(0, \sigma^2 Id_K) \\ (\eta_k)_k \sim N(0, s^2 Id_K) \\ \varepsilon \text{ et } \eta \text{ étant indépendants} \end{cases}$$

Cette expression peut se réécrire sous la forme :

$$\begin{pmatrix} \alpha_{exp}(t_1) \\ \alpha_{exp}(t_2) - \alpha_{exp}(t_1) \\ \vdots \\ \alpha_{exp}(t_K) - \alpha_{exp}(t_{K-1}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{modèle}(t_1) \\ \alpha_{modèle}(t_2) - \alpha_{modèle}(t_1) \\ \vdots \\ \alpha_{modèle}(t_K) - \alpha_{modèle}(t_{K-1}) \end{pmatrix} + (\omega_k)_k$$

$$\text{où } (\omega_k)_k \sim N(0, \Upsilon) \text{ et } \Upsilon = \begin{pmatrix} \sigma^2 & s^2 & \dots & (0) \\ s^2 & \sigma^2 + 2s^2 & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & s^2 \\ (0) & \dots & s^2 & \sigma^2 + 2s^2 \end{pmatrix} \text{ est diagonalisable.}$$

En résumé :

A chaque structure de bruit correspond un critère d'optimisation adapté : la vraisemblance à maximiser. Dans le cas gaussien, utiliser la méthode du maximum de vraisemblance revient à utiliser la méthode des moindres carrés, méthode utilisée habituellement de façon quasi automatique, en l'appliquant à des données judicieusement transformées.

L'objectif de l'étude par simulation, dont les résultats sont présentés ci-après, est de montrer l'efficacité de l'estimateur par la méthode du maximum de vraisemblance, c'est-à-dire que comparativement à d'autres estimateurs c'est lui qui donne l'estimation la plus précise possible.

Le cadre de la simulation est présenté en annexe. Le modèle utilisé est plus simple que $\alpha_{\text{modèle}}(t, \gamma, \phi)$ et possède les mêmes caractéristiques. Il dépend aussi de deux paramètres a et b . Ci-après, la figure 20 présente le résultat de l'inférence du paramètre a du modèle sachant que : 1°) le paramètre a utilisé pour les simulations est égal à 1,5, 2°) le bruit est modélisé par un mouvement brownien, 3°) les distributions des estimations, représentées sous forme de box plots, sont comparées en utilisant trois méthodes d'optimisation différentes : la méthode du maximum de vraisemblance (EMV pour le mouvement brownien), l'EMV si le bruit avait été un pont brownien et la méthode usuelle des moindres carrés.

Le résultat obtenu est celui escompté : l'estimation par maximum de vraisemblance adapté au mouvement brownien est deux fois plus précise (la longueur interquartile est 2 fois plus petite) que les estimations obtenues par les deux autres méthodes.

Les résultats obtenus sont (les distributions des estimations sont présentées en annexe) :

- L'incertitude, quantifiée par la longueur de l'intervalle interquartile, qui repose sur l'estimation du paramètre a est beaucoup plus forte quand le bruit n'est pas stationnaire pour une variabilité du bruit comparable.

- La distribution des estimations est moins dispersée quand le critère utilisé est le maximum de vraisemblance adaptée à la structure probabiliste du bruit.

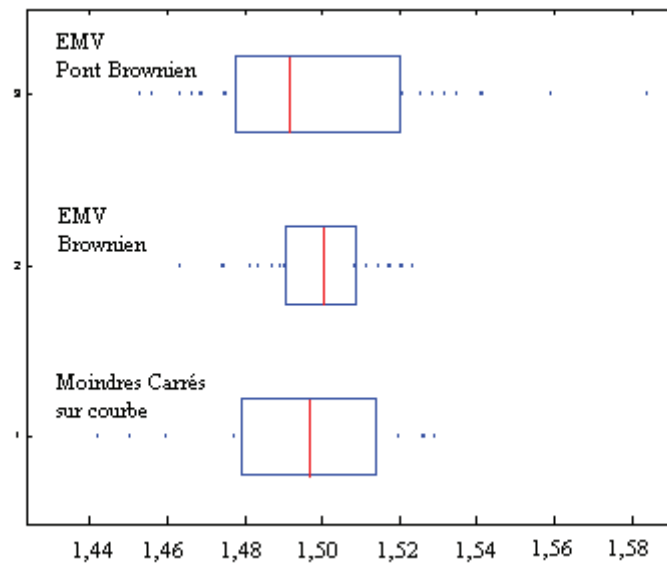


figure 20 Dispersion des estimations de a . Comparaison des résultats de l'estimation de a par trois méthodes d'optimisation différentes : le maximum de vraisemblance (EMV) adapté au pont brownien, le maximum de vraisemblance (EMV) adapté au mouvement brownien, les moindres carrés sur courbe. Les limites des boîtes indiquées sur cette figure correspondent aux premier, deuxième et troisième quartiles.

En résumé :

La variabilité du bruit de mesure et du bruit de modèle entraîne une variabilité sur l'estimation des paramètres. Le niveau d'incertitude qui repose sur l'estimation dépend principalement du niveau de bruit des données expérimentales, c'est-à-dire $(\alpha_{exp}(t))_{t>0}$. Cependant le choix d'un critère mal adapté à la structure probabiliste du bruit amplifie alors l'incertitude qui repose sur l'estimation des paramètres.

Il est donc utile de connaître la structure probabiliste de l'écart entre la mesure et le modèle afin de choisir le bon critère d'optimisation pour que les paramètres du modèle soient estimés avec la précision la plus grande possible.

Dans le paragraphe suivant l'impact des bruits de mesure et de modèle sur la précision de l'estimation des paramètres est quantifié : cette étude permet de connaître le niveau d'incertitude qui repose sur l'estimation des paramètres.

2.3 Inférence - quantification des incertitudes

Dans ce paragraphe on quantifie les incertitudes qui reposent sur l'estimation des paramètres. Ces incertitudes viennent d'une part du bruit de mesure et de l'erreur de modèle due au nombre de grains fini dans la poudre. Comme il s'agit ici uniquement de quantifier l'ordre de grandeurs de ces incertitudes, nous n'utiliserons pas l'EMV.

Afin d'obtenir l'impact du bruit de mesure et de l'erreur de modèle sur l'estimation des paramètres, l'idée est de bruite une courbe paramétrée donnant le degré d'avancement en fonction du temps à l'aide du bruit de mesure et d'estimer les paramètres sur la courbe bruitée en question. En renouvelant ce procédé un grand nombre de fois, la dispersion des paramètres autour des paramètres originaux peut être quantifiée. Cette idée se rapproche fortement de l'idée du bootstrap à la différence près que seul le bruit de mesure est simulé par bootstrap dans les données empiriques présentées sur la figure 12.

Le cadre choisi est celui des hypothèses du modèle de Mampel pour faciliter l'optimisation car dans ce cadre une évaluation numérique rapide du modèle est possible. La poudre est constituée de grains sphériques tous identiques de rayon $r_0 = 5 \times 10^{-6}$ m. Son volume molaire, V_{mA} , est égal à $V_{mA} = 3,7 \times 10^{-6}$ m³ mol⁻¹. La fréquence surfacique de germination, γ , est égale à $8,51 \times 10^8$ m⁻² s⁻¹ et la réactivité de la croissance, ϕ , est égale à $1,063 \times 10^{-4}$ mol m⁻² s⁻¹. La courbe donnant le degré d'avancement en fonction du temps avec ce jeu de paramètres est présentée sur la figure 21.

Cette courbe est alors bruitée par une réalisation du bruit de mesure qui est un bruit blanc non gaussien. On estime alors les paramètres sur la courbe ainsi bruitée. Cette procédure (bruite la courbe, estimer les paramètres) est renouvelée un grand nombre de fois afin d'obtenir une distribution des paramètres, cette distribution permet de quantifier l'incertitude de l'estimation due au bruit de mesure. Les distributions de $\hat{\gamma}$ et $\hat{\phi}$, caractérisées par les box plots sont présentées sur la figure 22.

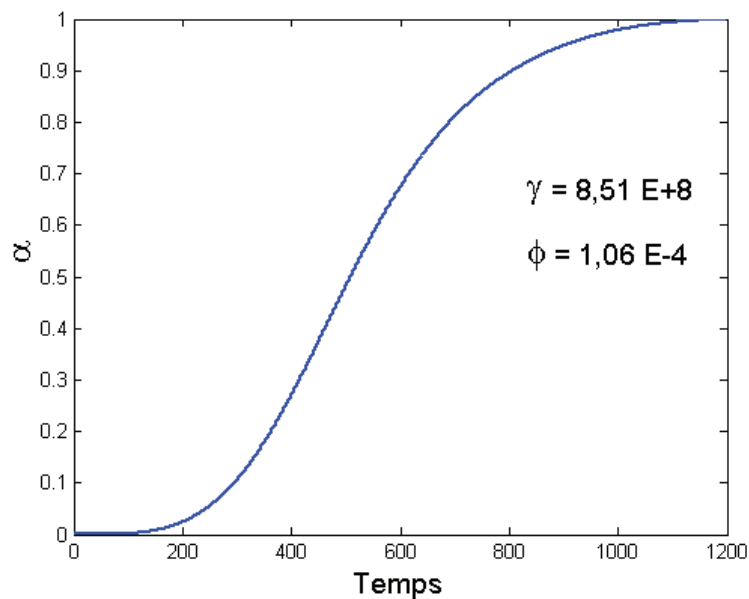


figure 21 Evolution du degré d'avancement en fonction du temps pour le modèle de Mampel à grains sphériques, avec les paramètres suivants : $r_0 = 5 \times 10^{-6} \text{ m}$, $V_{mA} = 3,7 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$, $\gamma = 8,51 \times 10^8 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $\phi = 1,063 \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

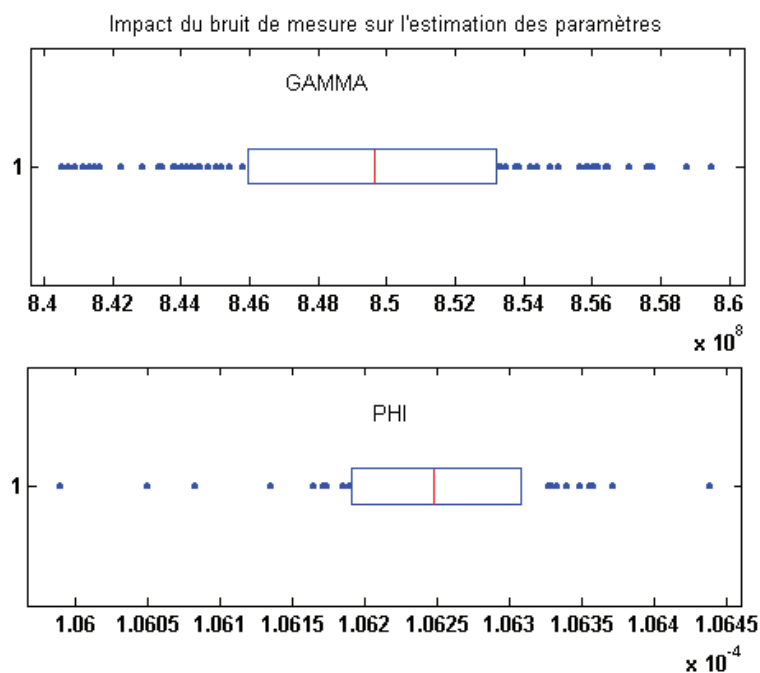


figure 22 Distribution des paramètres $\hat{\gamma}$ et $\hat{\phi}$ estimés sur une courbe de Mampel bruitée par le bruit de mesure.

De façon similaire, une réalisation de l'erreur de modèle est ajoutée à la courbe originale, et les nouveaux paramètres estimés par moindres carrés. La procédure est également renouvelée un grand nombre de fois afin de pouvoir quantifier l'incertitude relative à l'erreur de modèle.

Remarques :

- (i) La réalisation du bruit de mesure est obtenue par simulation dans la loi empirique. Les 151 données utilisées sont celles présentées sur la figure 12. Elles ont subi la transformation affine de $m(t)$ vers $\alpha(t)$.
- (ii) L'erreur de modèle utilisée est la réalisation d'un pont brownien indexé par le degré d'avancement, dont la variance est inversement proportionnelle au nombre de grains dans la poudre, soit 4 000 000.
- (iii) L'objectif est ici de déterminer l'ordre de grandeur de l'incertitude (quantifiée par la variance) due aux bruits de mesures et de modèle afin de les comparer aux ordres de grandeurs des autres erreurs. Le choix du critère n'est donc pas primordial, c'est pourquoi, le critère de moindres carrés sur la dérivée indexée par le degré d'avancement est choisi afin de s'affranchir de l'échelle temporelle. Cette solution est envisagée quand on ne connaît pas de façon précise la date de début de réaction. Le fait de travailler sur la dérivée du degré d'avancement est cohérent avec le mouvement brownien. Une étude sur l'évolution du critère au voisinage de l'optimum est présentée en annexe.

Les résultats des estimations, tracées dans le plan (γ, ϕ) sur la figure 23, sont :

- les estimations $\hat{\gamma}$ et $\hat{\phi}$ sont corrélées négativement avec un coefficient de corrélation de $-0,36$ pour le bruit de mesure,
- la variabilité de l'estimation, c'est-à-dire l'incertitude engendrée, est inférieure à 1% pour γ et 0,15% pour ϕ ,
- la variabilité engendrée par l'erreur de modèle due au nombre de grains dans la poudre est inférieure à celle engendrée par le bruit de mesure.

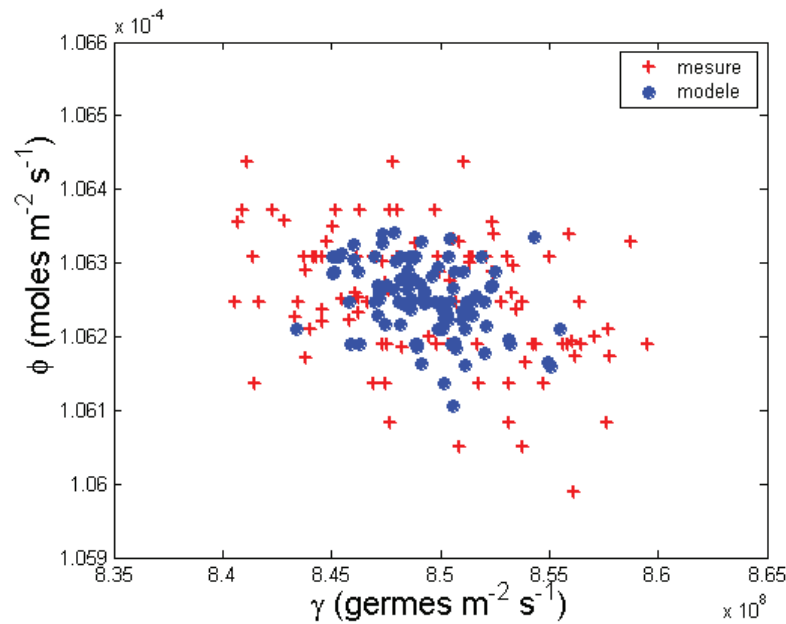


figure 23 Estimation des paramètres dans le cas d'un bruit de mesure (croix rouge) et dans le cas d'une erreur de modèle (point bleue).

En résumé :

Dans ce paragraphe l'impact de la variabilité des fluctuations de sortie sur l'estimation des paramètres vient d'être étudié. Plus précisément, les impacts de la variabilité de la mesure et de l'erreur de modèle due au nombre fini de grains dans la poudre viennent d'être étudiés. Les deux conclusions à retenir sont les suivantes :

- D'une part les incertitudes induites par le bruit de mesure et l'erreur de modèle sont très faibles de l'ordre de 1%.
- D'autre part, l'influence du bruit de mesure est du même ordre de grandeur que l'influence de l'erreur de modèle malgré un nombre très élevé de grains dans la poudre (4 000 000). Ceci est dû à une grande précision dans l'acquisition des mesures.

N'oublions pas qu'en amont de cette démarche rigoureuse sur la structure probabiliste du bruit et sur l'inférence des paramètres par la méthode du maximum de vraisemblance, il fut supposé que le processus physique est répétable, c'est-à-dire que deux expériences effectuées dans les mêmes conditions donnent les mêmes résultats expérimentaux. Dans le paragraphe suivant, on se propose de vérifier cette hypothèse.

3 Vérification de la répétabilité

Dans ce paragraphe l'objectif est de vérifier la répétabilité du processus, hypothèse à la base de toute modélisation et inférence. Avec le formalisme probabiliste introduit dans ce chapitre, deux expériences réalisées dans les mêmes conditions expérimentales sont supposées donner des résultats expérimentaux $\alpha_{exp,1}$ et $\alpha_{exp,2}$ qui sont deux réalisations différentes du même processus aléatoire, c'est-à-dire qu'elles sont de même moyenne, de même variance, de même structure de corrélation etc.

Soit $F_{\mathbb{R}^+}$ l'ensemble des fonctions de $\mathbb{R}^+$ vers $\mathbb{R}^+$.

La transformation chimique d'une poudre par germination/croissance se déroule en deux étapes, schématisée sur la figure 2 :

- La première étape est définie par la fonction suivante :

$$\begin{aligned} f_1 : F_{\mathbb{R}^+} \times F_{\mathbb{R}^+} &\rightarrow F_{\mathbb{R}^+} \times F_{\mathbb{R}^+} \\ (P, T) &\rightarrow (\gamma, \phi) \end{aligned}$$

Cette fonction associe à une évolution de température et de pression en fonction du temps les évolutions des vitesses de germination et de croissance en fonction du temps.

- La deuxième étape est définie par la fonction suivante :

$$\begin{aligned} f_2 : F_{\mathbb{R}^+} \times F_{\mathbb{R}^+} &\rightarrow F_{\mathbb{R}^+ \rightarrow [0,1]} \\ (\gamma, \phi) &\rightarrow \alpha_{exp} \end{aligned}$$

Cette fonction associe à une évolution des paramètres de germination/ croissance en fonction du temps, l'évolution du degré d'avancement en fonction du temps, mesurée à l'aide d'une dispersion expérimentale ad hoc (thermobalance).

Le processus est répétable si f_2 est une fonction au bruit de mesure près.

Dans le cas de la décomposition du carbonate de calcium, une expérience est répétée quatre fois successivement dans les mêmes conditions :

- même poudre, même masse d'échantillon,
- même température constante tout au long de la transformation $T = 725^\circ\text{C}$,
- même pression constante tout au long de la transformation $P = 10,5 \text{ hPa}$,
- même mode opératoire permettant de fixer la pression et la température aux valeurs désirées.

Les résultats expérimentaux sont présentés sur la figure 24. Celle-ci donne l'évolution de la vitesse de transformation $\frac{d\alpha}{dt}$ en fonction du degré d'avancement α pour les quatre expériences. Les résultats de l'inférence sont présentés dans le plan (γ, ϕ) sur la figure 25.

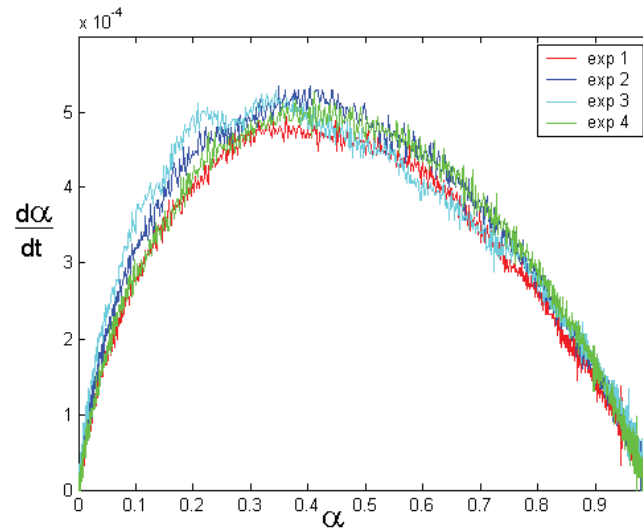


figure 24 Résultats expérimentaux donnant l'évolution de la vitesse de transformation $\frac{d\alpha}{dt}$ en fonction du degré d'avancement α pour quatre expériences de décomposition du carbonate de calcium réalisées dans les mêmes conditions de température et de pression : $T = 725^\circ\text{C}$ et $P = 10,5 \text{ hPa}$.

Remarques et commentaires :

D'un point de vue qualitatif, les courbes de la figure 24 ne sont pas centrées sur la même courbe comme elle devraient l'être. Bien qu'elles présentent une certaine similarité sur leur structure de variance covariance, leur écart dépasse très largement le seul bruit de mesure, ce qui montre à l'évidence une non répétabilité.

Si l'on désire quantifier le phénomène on peut remarquer que la distance entre les jeux de paramètres (figure 25) est de l'ordre de 20% sur γ et 33% sur ϕ , cet ordre de grandeur dépassant la variabilité de la mesure étudiée au paragraphe précédent.

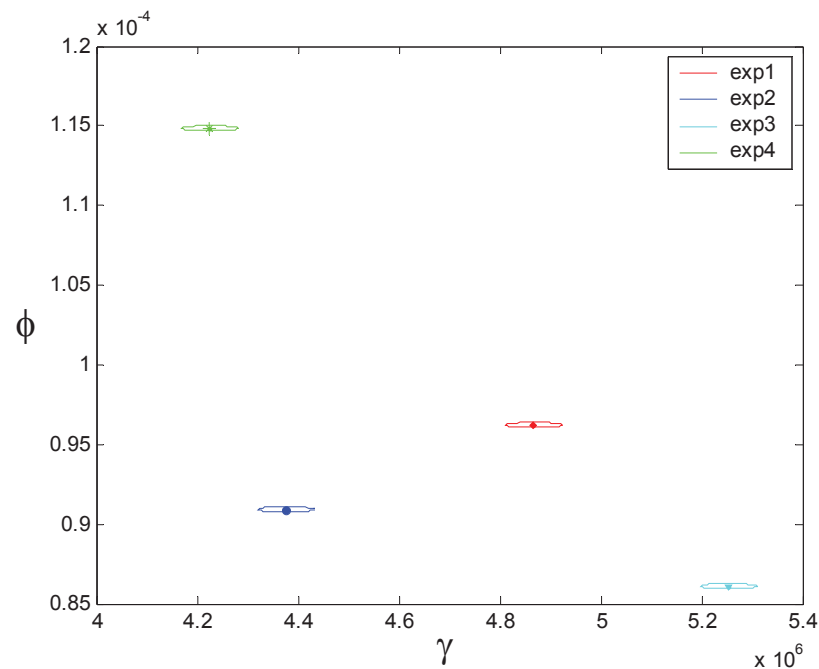


figure 25 Paramètres de germination/croissance estimés pour les quatre expériences présentées sur la figure 24. A chaque estimation, on associe une zone de confiance traduisant l'incertitude venant des erreurs de mesure et de modèle.

Résumé du paragraphe :

Quatre expériences réalisées dans les mêmes conditions ne se répètent pas. Il existe donc une cause non connue à l'heure actuelle qui entraîne la non répétabilité. Plusieurs causes sont envisageables.

La première cause peut venir du fait que la température et la pression ne sont pas entièrement contrôlées, maîtrisées. En effet, le contrôle de la température par exemple se fait à l'aide d'un thermocouple positionné au niveau du creuset, là où se trouve le lit de poudre. Ce thermocouple donne à tout instant la mesure de la température. Comme toute mesure celle-ci est entachée d'incertitudes. Ainsi, il est fort probable que d'une expérience à l'autre, la température ne soit pas totalement identique. Or les courbes sont sensibles à de faibles variations de température. Il en est de même pour la pression. Une étude de sensibilité de l'estimation des paramètres à de faibles variations de température et de pression est présentée en annexe. La non répétabilité de l'expérience peut en partie venir de la variabilité des conditions externes, d'une expérience à l'autre, voire même au cours d'une expérience.

La deuxième cause peut venir du fait que les échantillons de poudre contiennent des impuretés. D'un échantillon à l'autre elles peuvent être en proportion différente. La conséquence de la présence de ces impuretés n'est pas connue. Cette cause est de nature exogène au processus et pourrait par exemple expliquer le comportement exotique de la troisième expérience de répétabilité.

Il est possible aussi que la variabilité des résultats provienne de la thermobalance utilisée. Cependant cette éventualité est très peu probable étant donné le soin apporté à l'expérimentation.

Ce phénomène de non répétabilité est en tout cas en contradiction avec l'exigence d'une estimation précise des paramètres de germination et de croissance et surtout avec le besoin de connaître précisément la dépendance entre ces paramètres et la température et la pression. Ce problème, lié au dispositif expérimental, devra donc être résolu.

En résumé du chapitre :

Tout d'abord, dans une première partie on a quantifié **l'impact du choix du modèle**. Les résultats sont les suivants : les estimations des vitesses de germination et de croissance sont bien différentes si l'on considère le modèle historique de Mampel approximatif sur la géométrie des grains de la poudre, ou le modèle introduit au chapitre 1 moins approximatif car il permet de décrire précisément la géométrie des grains. Ces travaux montrent l'utilité du modèle proposé pour obtenir une estimation plus précise et donc une prévision plus fiable du comportement cinétique des réactions.

Ensuite, nous avons mené une **réflexion méthodologie** qui conduit à l'amélioration de l'ajustement. En effet, si on peut caractériser la structure probabiliste des données expérimentales, ici il s'agit de l'évolution temporelle du degré d'avancement, alors on peut estimer de façon optimale les paramètres du modèle et quantifier le degré de précision de l'estimation. Ici, l'étude des données expérimentales a révélé que le bruit de mesure pouvait être modélisé par un bruit blanc et l'erreur de modèle par un pont brownien indexé par l'avancement. Les incertitudes induites sur l'estimation des paramètres sont en fait très faibles, inférieures à 1% sur l'ordre de grandeur des paramètres.

Des incertitudes plus importantes et non quantifiables sont induites par la non répétabilité de l'expérience. Si ce point n'est pas étudié et résolu, alors l'estimation des paramètres ne peut être précise et par suite les lois $\gamma(T, P)$ et $\phi(T, P)$ inférées ne peuvent être prédictives.

L'une des interrogations évoquées dans ce chapitre et qui reste en suspend, est la remise en question des hypothèses Poissonniennes pour le processus d'apparition des germes, ce point est l'objet du chapitre suivant qui propose une première réflexion vers une modélisation différente de la germination.

Annexe 1 : Evolution des paramètres γ et ϕ en fonction de la température et de la pression

Plusieurs expériences de décomposition thermique du carbonate de calcium ont été réalisées à différentes températures et différentes pressions. Le Tableau 1 donne les conditions auxquelles sont réalisées les expériences. Pour chaque expérience, les vitesses de germination et de croissance ont été estimées. Les résultats se situent dans le Tableau 1 et sont reportés graphiquement sur la figure 1. Les fonctions exponentielles du type $P \rightarrow \phi(P) = a_1 \exp(-a_2 P)$ sont tracées à titre indicatif sur la figure 1, les fonctions exponentielles sont souvent utilisées car elles interviennent dans les expressions des constantes d'équilibre.

numéro expérience	T (°C)	P (hPa)	γ e+06	ϕ e-04
1	710	10,5	0,90	0,41
2	715	10,5	2,02	1,04
3	720	10,5	7,57	1,29
4	725	5,3	41,89	8,57
5	725	10,5	6,56	1,35
6	725	17,1	0,64	0,20

Tableau 1 Estimation des paramètres de germination/croissance sur 6 expériences différentes réalisées en conditions isotherme/isobare.

Les résultats obtenus sont les résultats attendus :

Quand la température augmente les vitesses de germination et de croissance augmentent. En effet, plus la température augmente et plus la phase initiale est en déséquilibre et plus la transformation est rapide.

Quand la pression diminue les vitesses de germination et de croissance augmentent car le déséquilibre est d'autant plus fort que la pression est faible.

Le diagramme de la figure 10 du chapitre 3 permet de comprendre comment faire varier les paramètres de température et de pression pour accentuer le déséquilibre de la phase initiale.

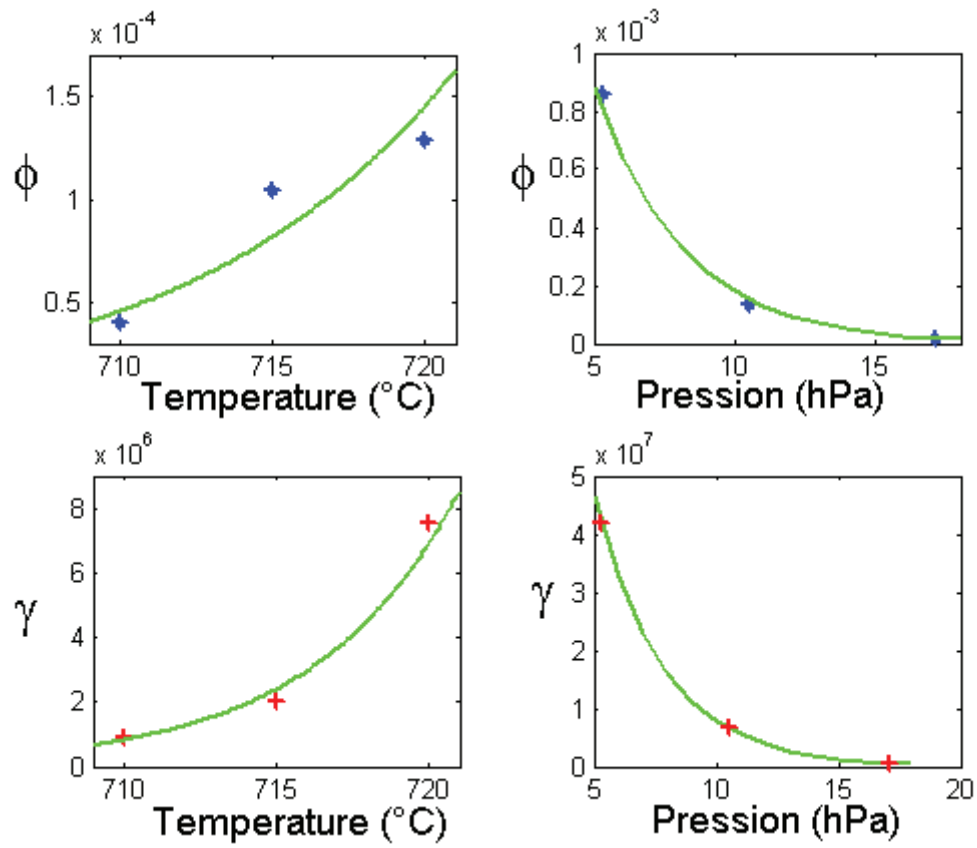


figure 1 Evolution des paramètres γ et ϕ en fonction de la température et de la pression.

Annexe 2 : Critère optimal dans le cas d'un bruit blanc, d'un processus autoregressif et d'un pont brownien

La forme que prend la méthode du maximum de vraisemblance est étudiée dans le cas où la structure probabiliste est celle d'un bruit blanc, d'un processus autorégressif, d'un pont brownien. Ces processus étant gaussiens, la méthode est la méthode des moindres carrés appliquée judicieusement.

Critère d'optimisation pour le bruit blanc

Supposons que les données du degré d'avancement mesuré s'exprime sous la forme :

$$\begin{pmatrix} \alpha_{exp}(t_1) \\ \vdots \\ \alpha_{exp}(t_K) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{modèle}(t_1, \gamma, \phi) \\ \vdots \\ \alpha_{modèle}(t_K, \gamma, \phi) \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \vdots \\ \varepsilon_K \end{pmatrix} \quad \text{où} \quad \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \vdots \\ \varepsilon_K \end{pmatrix} \sim N(0, \sigma^2 Id_K)$$

Le critère d'optimisation le plus adapté à cette modélisation est le critère des moindres carrés sur le degré d'avancement, noté $Critère(\gamma, \phi)$ où

$$Critère(\gamma, \phi) = \sum_{k=1}^K \left(\alpha_{exp}(t_k) - \alpha_{modèle}(t_k, \gamma, \phi) \right)^2.$$

On cherche alors le couple (γ_0, ϕ_0) qui minimise la fonction $Critère$, minimisation d'une somme de carrés.

Critère d'optimisation pour le processus autorégressif

Supposons que l'écart entre mesure et modèle soit modélisé par un processus autorégressif de paramètre ξ , i.e. :

$$\begin{pmatrix} \alpha_{exp}(t_1) \\ \alpha_{exp}(t_2) - \xi \alpha_{exp}(t_1) \\ \vdots \\ \alpha_{exp}(t_K) - \xi \alpha_{exp}(t_{K-1}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{modèle}(t_1, \gamma, \phi) \\ \alpha_{modèle}(t_2, \gamma, \phi) - \xi \alpha_{modèle}(t_1, \gamma, \phi) \\ \vdots \\ \alpha_{modèle}(t_K, \gamma, \phi) - \xi \alpha_{modèle}(t_{K-1}, \gamma, \phi) \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \vdots \\ \varepsilon_K \end{pmatrix}$$

où $\begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \vdots \\ \varepsilon_K \end{pmatrix} \sim N(0, \sigma^2 U_K)$ et $U_K = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 \\ 1 - \xi^2 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & \dots & 0 & 1 \end{pmatrix}.$

Le critère d'optimisation le plus adapté à cette modélisation est alors :

$$\begin{aligned} Critère(\gamma, \phi) = & \left(1 - \xi^2\right) \left(\alpha_{exp}(t_1) - \alpha_{modèle}(t_1, \gamma, \phi)\right)^2 \\ & + \sum_{k=2}^K \left(\left(\alpha_{exp}(t_k) - \xi \alpha_{exp}(t_{k-1})\right) - \left(\alpha_{modèle}(t_k, \gamma, \phi) - \xi \alpha_{modèle}(t_{k-1}, \gamma, \phi)\right) \right)^2. \end{aligned}$$

On cherche alors le couple (γ_0, ϕ_0) qui minimise la fonction *Critère*.

Critère d'optimisation pour le pont brownien

Dans le cas d'un pont brownien dont le bruit blanc sous-jacent est de variance σ^2 , le système est :

$$\begin{pmatrix} \alpha_{exp}(t_1) \\ \alpha_{exp}(t_2) \\ \vdots \\ \alpha_{exp}(t_K) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{modèle}(t_1, \gamma, \phi) \\ \alpha_{modèle}(t_2, \gamma, \phi) \\ \vdots \\ \alpha_{modèle}(t_K, \gamma, \phi) \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1 - \frac{t_1}{t_{K+1}} & -\frac{t_1}{t_{K+1}} & \dots & \dots & \dots & -\frac{t_1}{t_{K+1}} \\ \vdots & \ddots & \ddots & \dots & \dots & \vdots \\ 1 - \frac{t_j}{t_{K+1}} & \dots & 1 - \frac{t_j}{t_{K+1}} & -\frac{t_j}{t_{K+1}} & \dots & -\frac{t_j}{t_{K+1}} \\ \vdots & \dots & \dots & \ddots & \ddots & \vdots \\ 1 - \frac{t_K}{t_{K+1}} & \dots & \dots & \dots & 1 - \frac{t_K}{t_{K+1}} & -\frac{t_K}{t_{K+1}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \vdots \\ \varepsilon_j \\ \vdots \\ \varepsilon_{K+1} \end{pmatrix}$$

$$\text{où } t_{K+1} = t_K + \Delta t \text{ et } \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \vdots \\ \varepsilon_j \\ \vdots \\ \varepsilon_{K+1} \end{pmatrix} \sim N(0, \sigma^2 Id_{K+1})$$

$$\text{En remarquant que } \forall k \leq k' < k'' \in [1, K], \quad E \left(\left(\frac{PB(t_{k''})}{1 - \frac{t_{k''}}{t_{K+1}}} - \frac{PB(t_{k'})}{1 - \frac{t_{k'}}{t_{K+1}}} \right) PB(t_k) \right) = 0 \quad \text{on peut}$$

transformer ce système en le système suivant :

$$\begin{pmatrix} \frac{\alpha_{exp}(t_1)}{1 - \frac{t_1}{t_{K+1}}} \\ \vdots \\ \frac{\alpha_{exp}(t_j)}{1 - \frac{t_j}{t_{K+1}}} - \frac{\alpha_{exp}(t_{j-1})}{1 - \frac{t_{j-1}}{t_{K+1}}} \\ \vdots \\ \frac{\alpha_{exp}(t_K)}{1 - \frac{t_K}{t_{K+1}}} - \frac{\alpha_{exp}(t_{K-1})}{1 - \frac{t_{K-1}}{t_{K+1}}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\alpha_{modèle}(t_1, \gamma, \phi)}{1 - \frac{t_1}{t_{K+1}}} \\ \vdots \\ \frac{\alpha_{modèle}(t_j, \gamma, \phi)}{1 - \frac{t_j}{t_{K+1}}} - \frac{\alpha_{modèle}(t_{j-1}, \gamma, \phi)}{1 - \frac{t_{j-1}}{t_{K+1}}} \\ \vdots \\ \frac{\alpha_{modèle}(t_K, \gamma, \phi)}{1 - \frac{t_K}{t_{K+1}}} - \frac{\alpha_{modèle}(t_{K-1}, \gamma, \phi)}{1 - \frac{t_{K-1}}{t_{K+1}}} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{t_1}{t_{K+1} - t_1}} & 0 & \dots & \dots & 0 \\ 0 & \ddots & & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \sqrt{\frac{t_j}{t_{K+1} - t_j} - \frac{t_{j-1}}{t_{K+1} - t_{j-1}}} & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & & \ddots & 0 \\ 0 & \dots & \dots & 0 & \sqrt{\frac{t_K}{t_{K+1} - t_K} - \frac{t_{K-1}}{t_{K+1} - t_{K-1}}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \vdots \\ \varepsilon_j \\ \vdots \\ \varepsilon_{K+1} \end{pmatrix}$$

Le critère est alors celui des moindres carrés sur les dérivées des degrés d'avancement transformés.

Annexe 3 : Vérification de l'efficacité de l'estimateur du maximum de vraisemblance par simulation

Cadre de la simulation pour vérifier l'efficacité de l'EMV

L'objectif de ce paragraphe est de montrer l'impact du critère sur la précision de l'estimation des paramètres. Pour cela, on considère une famille de courbes, dont la forme se rapproche de celle d'une courbe d'avancement et qui dépend exactement de deux paramètres, à savoir

$$\forall t > 0 \quad f_{(a,b)}(t) = \frac{t^b}{a + t^b}, \quad a > 0 \text{ et } b > 1$$

Les propriétés de cette famille de courbes sont les mêmes que celles de la courbe donnant le degré d'avancement en fonction du temps :

- à l'instant initial, la fonction et la dérivée sont nulles :

$$f_{(a,b)}(0) = 0 \text{ et } f'_{(a,b)}(0) = 0$$

- quand t tend vers l'infini, la fonction tend vers la valeur 1 et la dérivée s'annule :

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} f(t) = 1 \text{ et } \lim_{t \rightarrow +\infty} f'(t) = 0$$

- la fonction présente un point d'inflexion, il s'agit du point : $\bar{t}$:

$$f''(\bar{t}) = 0 \quad \text{où} \quad \bar{t} = [a(b-1)]^{1/b}.$$

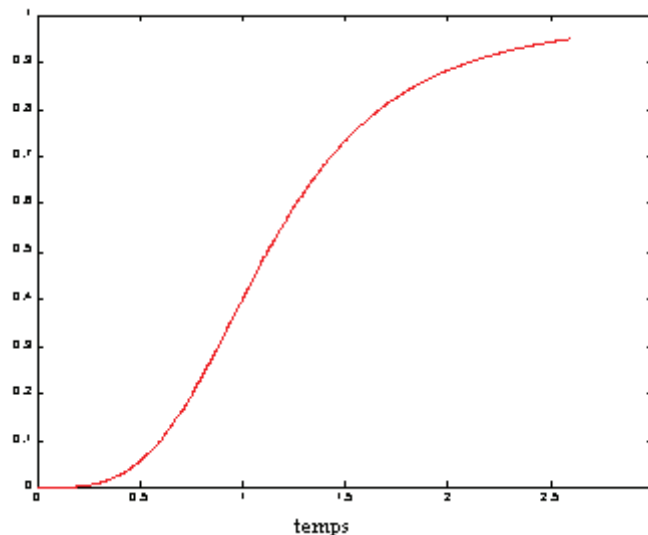


figure 2 Tracé de la fonction $f_{(1,5;3,5)} : t \rightarrow f_{(1,5;3,5)} = \frac{t^{3,5}}{1,5 + t^{3,5}}$ sur $[0, +\infty]$.

Les paramètres de l'étude sont $a = 1,5$ et $b = 3,5$. Le tracé de la courbe se situe sur la figure 2.

La démarche de l'étude est la suivante :

- La courbe est bruitée à l'aide d'une réalisation d'un des processus temporels présentés ci-dessus (BB, AR, MB et PB).
- Sur chaque courbe obtenue, les paramètres a et b sont estimés par trois méthodes d'optimisation différentes :
 - la méthode du maximum de vraisemblance pour le pont brownien,
 - la méthode du maximum de vraisemblance pour le mouvement brownien,
 - la méthode des moindres carrés sur la courbe.

Pour chaque structure de bruit, en répétant la démarche, les dispersions des estimations sont comparés pour les trois méthodes d'optimisation. Il s'agit ainsi de détecter la sensibilité de l'estimation au critère d'optimisation et à la structure de bruit.

On ne donne les résultats que dans le cas où la courbe est bruitée par un mouvement brownien et seulement la dispersion de l'estimation du paramètre a. Les conclusions sont similaires pour les autres structures de bruit et pour le paramètre b. Le bruit blanc sous-jacent au mouvement brownien considéré est de variance $2,4 \times 10^{-8}$. Les tracés de la fonction bruitée et de la dérivée en fonction du temps sont présentés sur la figure 3. La perturbation induite par le mouvement brownien sur la courbe est petite. Visuellement, la courbe est très faiblement modifiée. La variabilité de la courbe simulée apparaît beaucoup plus sur la dérivée.

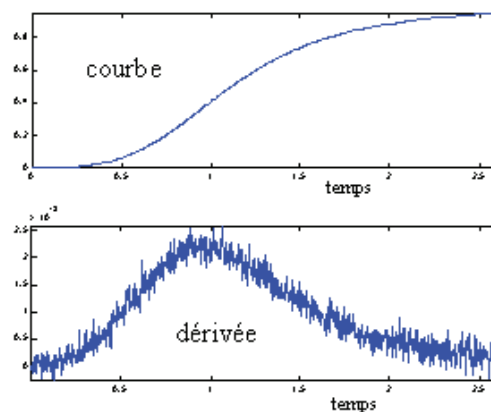


figure 3 Evolution de la fonction $f_{(1,5;3,5)}$ bruitée avec un mouvement brownien dont le bruit blanc sous-jacent est de variance $2,4 \times 10^{-8}$ et de sa dérivée en fonction du temps.

La comparaison des distributions est présentée dans le paragraphe 2.2 du chapitre 3.

Annexe 4 : Sensibilité des paramètres à de faibles variations de température et de pression.

Une étude complémentaire aux travaux de thèse a pour objectif de déterminer la sensibilité de l'estimation des paramètres de germination/croissance à de faible variation de température et de pression. Cette étude fait suite aux résultats sur la répétabilité du processus. Cette étude vient en réponse à la question suivante : le fait que l'expérience n'est pas répétable vient-il de la difficulté à contrôler les conditions de température et de pression de l'expérience ?

Pour étudier l'impact de la température et de la pression sur l'estimation des paramètres on a réalisé un plan d'expériences factoriel 2^2 en ajoutant une expérience au centre du domaine.

Le plan d'expérimentation est présenté dans le Tableau 2. Et la réponse sur ce plan, c'est-à-dire l'estimation des paramètres, est présentée dans le Tableau 3.

numéro expérience	T (°C)	P (torr)
1	720	8
2	719	7,8
3	719	8,2
4	721	7,8
5	721	8,2

Tableau 2 Plan d'expérimentation pour obtenir l'impact de la température et de la pression dans un domaine étroit autour du point médian $T = 720^\circ\text{C}$ et $P = 8$ torrs (1 torr = 1,315 hPa).

numéro expérience	γ e+06	ϕ e-04
1	8,96	1,73
2	7,21	1,42
3	5,21	1,32
4	11,70	1,77
5	8,41	1,31

Tableau 3 Estimations des paramètres de germination/croissance sur les expériences du plan présenté dans le Tableau 2.

L'analyse de ces données donne le résultat suivant : la température et la pression ont un impact significatif sur le paramètre γ , en revanche elles n'ont pas d'impact sur le paramètre ϕ . Or l'étude sur la répétabilité du processus a montré que l'estimation de ϕ était très variable d'une expérience à l'autre, ainsi le fait qu'il y ait de faible variation de pression ou de température entre les expériences ne peut à lui seul expliquer la non répétabilité.

Annexe 5 : Critère d'optimisation au voisinage du minimum

On se place dans le cadre de la transformation par germination croissance d'une poudre de grains sphériques tous de taille identique. La transformation se déroule en conditions de température et de pression constantes dans le temps. On estime le couple (γ, ϕ) par la méthode des moindres carrés sur la dérivée du degré d'avancement en fonction du degré d'avancement (on discrétise $[0,1]$ en 20 intervalles réguliers), c'est-à-dire on cherche $(\gamma_{\min}, \phi_{\min})$ qui minimise la fonction qui à (γ, ϕ) associe

$$\text{critère}(\gamma, \phi) = \sum_{i=1}^{19} \left(\frac{d\alpha_{\text{exp}}(t_{\text{exp}}^i)}{dt} - \frac{d\alpha_{\text{modèle}}(t_{\text{modèle}}^i, \gamma, \phi)}{dt} \right)^2,$$

avec $\forall i \in [1, 19], t_{\text{exp}}^i = \alpha_{\text{exp}}^{-1}\left(\frac{i}{20}\right)$ et $t_{\text{modèle}}^i = \alpha_{\text{modèle}}^{-1}\left(\frac{i}{20}\right)$.

Objectif de l'étude :

L'objectif est d'étudier les variations du critère au voisinage de l'optimum $(\gamma_{\min}, \phi_{\min})$. Il s'agit de voir si le minimum est bien discriminé. Les graphiques présentés sur la figure 4 montrent que le modèle numérique obtenu avec le couple $(\gamma_{\min}, \phi_{\min})$ s'ajuste bien à l'expérience. Les graphiques de la figure 5, figure 6 et figure 7 donnent l'évolution du critère au voisinage de $(\gamma_{\min}, \phi_{\min})$?

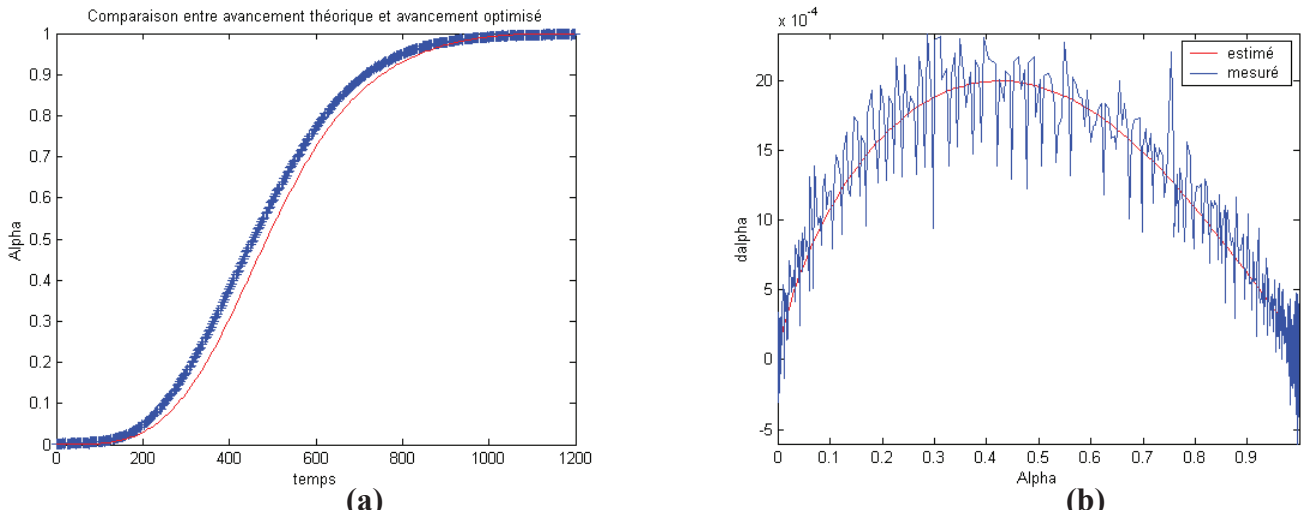


figure 4 Le graphique (a) présente la comparaison entre le degré d'avancement expérimental (croix bleues) et le degré d'avancement numérique obtenu sur le couple $(\gamma_{\min}, \phi_{\min})$. Le graphique (b) présente la comparaison entre la dérivée du degré d'avancement expérimental (courbe bleue non lisse) et la dérivée du degré d'avancement numérique obtenu sur le couple $(\gamma_{\min}, \phi_{\min})$ en fonction du degré d'avancement.

Le tracé du critère par ligne de niveaux au voisinage de $(\gamma_{\min}, \phi_{\min})$ se situe sur la figure 5.

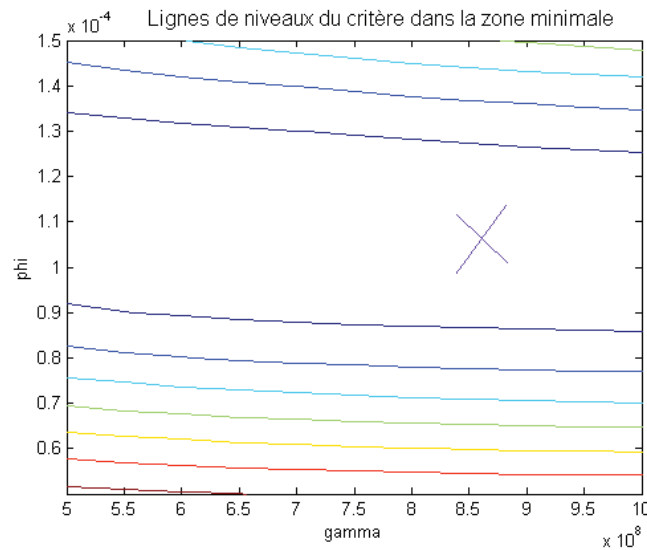


figure 5 Evolution du critère (ligne de niveau) dans un domaine (γ, ϕ) assez large.

La figure 5 montre que la zone de minima a l'aspect d'une vallée dans la direction de γ . En zoomant, une petite zone (croix bleue au centre de la figure 5) où le critère prend ses valeurs minimales est décelable.

Les figure 6 et figure 7 présentent un zoom de l'évolution du critère au voisinage du minimum.

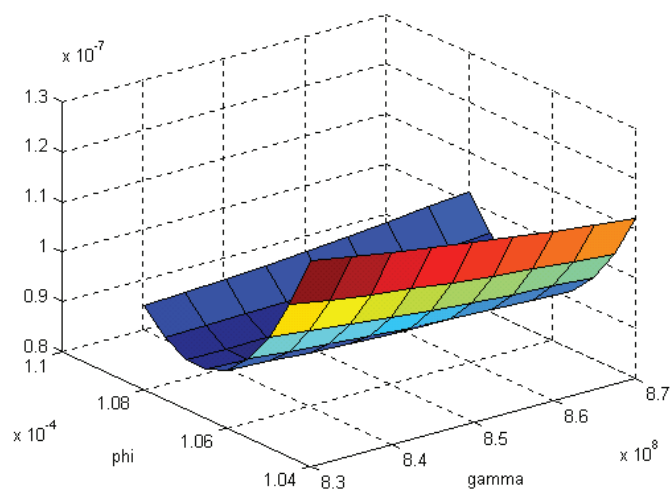


figure 6 Evolution du critère dans la zone où se trouve le minimum.

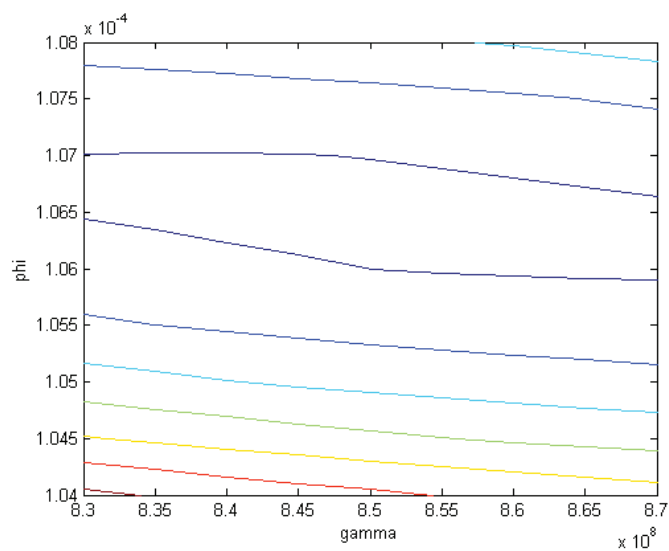


figure 7 Evolution du critère (ligne de niveaux) dans la zone où se trouve le minimum.

Annexe 6 : Résultats d'inférence du modèle de Mampel où la croissance est limitée par une réaction d'interface externe

La réaction étudiée dans cette annexe est la réduction de l'octaoxyde de triuranium U_3O_8 par l'ammoniac sous les conditions expérimentales suivantes : $T=550^\circ\text{C}$, $P_{\text{NH}_3} = 6.25 \text{ hPa}$, $P_{\text{N}_2} = 2.75 \text{ hPa}$, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 8.5 \text{ hPa}$. La figure 8 présente des comparaisons modèles/expérience, où le modèle est évalué par la méthode de Monte Carlo pour plusieurs valeurs du paramètre A proportionnel au rapport $\frac{\gamma}{\phi}$ et en considérant que l'étape limitant la croissance se déroule à l'interface externe.

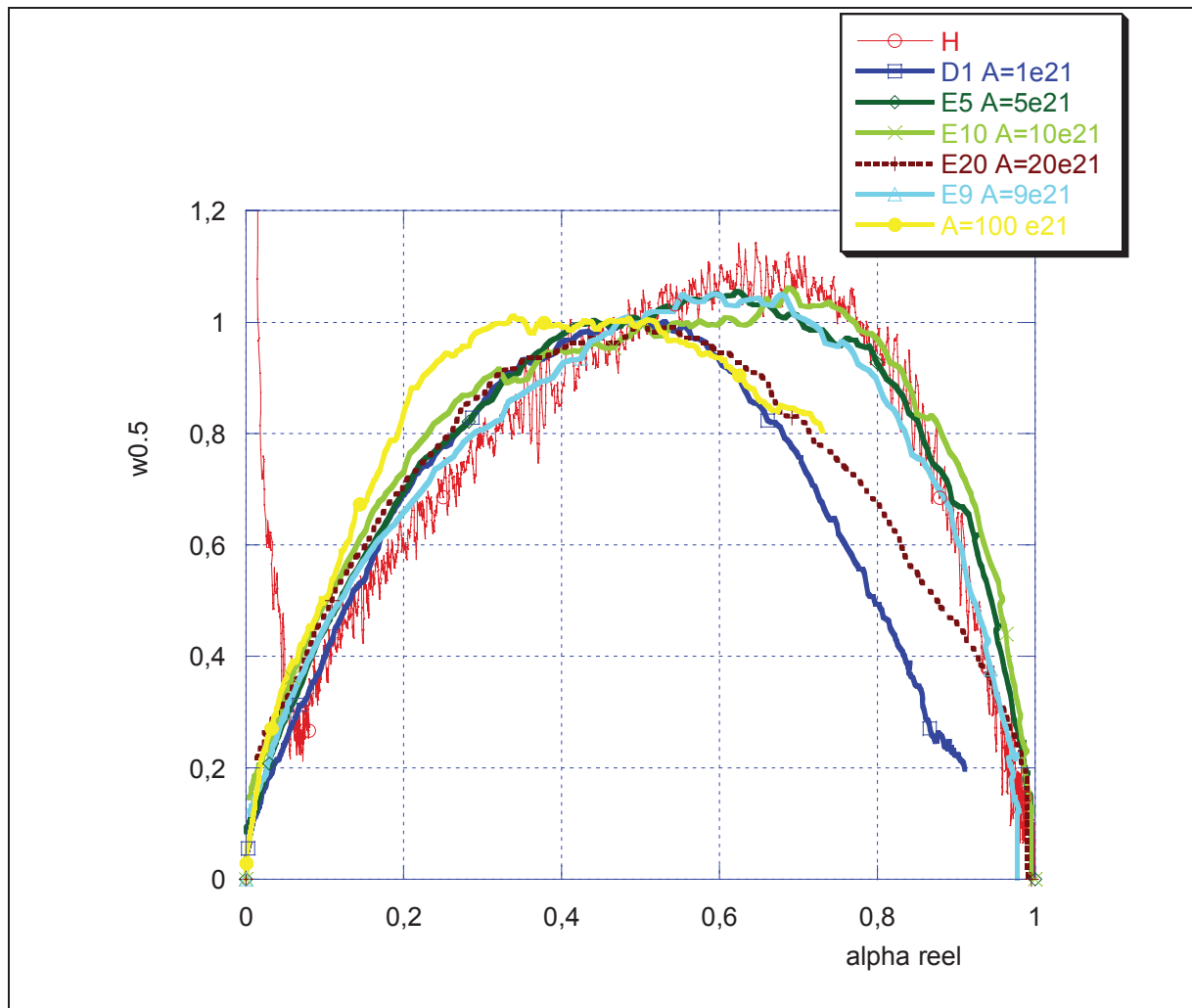


figure 8 Superposition de la vitesse de réaction expérimentale et de la vitesse de réaction donnée par le modèle proposé au chapitre 1 en considérant que la croissance est limitée par une réaction à l'interface externe, modèle évalué par la méthode de Monte Carlo.

Chapitre 4

Le modèle de germination

1 Pourquoi un modèle différent ?

Le modèle utilisé jusqu'à maintenant vise à décrire les transformations de poudre qui s'effectuent par germination croissance.

Supposons par exemple que l'équation de la réaction soit :



Le solide A est placé dans un milieu gazeux $G_{1(g)}$. Sous l'effet de la température et de la pression, les espèces réactives ne sont plus à l'équilibre thermodynamique, la réaction commence. Des germes de $B_{(s)}$ se forment en surface des grains de $A_{(s)}$ et ces germes grossissent vers l'intérieur du grain. On rappelle que le modèle utilisé jusqu'à présent repose sur :

- un processus de germination aléatoire : les germes apparaissent de façon aléatoire en surface du grain au fur et à mesure du temps. La germination est modélisée par un processus ponctuel de Poisson paramétré par γ (nombre de germes par unité de surface et par unité de temps) la fréquence surfacique de germination. Un germe est caractérisé par un point sur la surface du grain, supposée continue et une date dans le temps.
- un processus de croissance déterministe et caractérisé par ϕ (nombre de moles par unité de surface et par unité de temps) la réactivité de la croissance.

La vitesse de réaction dépend des vitesses de germination et de croissance. En effet, plus les germes se forment vite et plus la réaction est rapide. De même, plus la vitesse de croissance du germe est élevée (progression rapide du front de réaction) et plus la réaction est rapide.

Les vitesses de germination et de croissance dépendent à leur tour des conditions de température et de pression imposées lors du déroulement de la transformation. Plus l'écart à l'équilibre est important et plus les vitesses de germination et de croissance seront élevées. En contrôlant les conditions de température et de pression, on contrôle la vitesse de transformation.

$$(T, P) \rightarrow \begin{cases} \gamma(T, P) \\ \phi(T, P) \end{cases} \rightarrow \left(t \rightarrow \frac{d}{dt} \alpha(t) \right)$$

où $(t \rightarrow \alpha(t))$ est la fonction donnant le degré d'avancement en fonction du temps.

Ainsi la connaissance des lois de $\phi(T, P)$ et $\gamma(T, P)$ est indispensable pour le contrôle de la réaction.

On rappelle que pour obtenir la loi de la réactivité de croissance ϕ avec la température et la pression, on procède de la sorte :

- On décrit le mécanisme en étapes élémentaires. Les différentes étapes se déroulent successivement à l'interface externe entre $B_{(s)}$ et le milieu gazeux, en diffusion dans le solide $B_{(s)}$, à l'interface interne entre les deux phases solides. Cette description du mécanisme en étapes élémentaires découle directement de la décomposition de la réaction totale $A_{(s)} + G_{1(g)} \rightarrow B_{(s)} + G_{2(g)}$ en une suite de réactions faisant intervenir des espèces intermédiaires.
- Parmi ces réactions élémentaires, toutes sont à l'équilibre thermodynamique sauf une, c'est l'étape limitant la réaction. L'expression de la vitesse de réaction de cette étape en fonction de l'activité des espèces chimiques intervenant, associée aux expressions des constantes cinétiques donne la forme de la loi de ϕ en fonction de la température et de la pression.

La connaissance du processus de croissance, c'est-à-dire sa description en étapes élémentaires permet l'écriture d'une loi paramétrée cohérente de ϕ en fonction de la température et de la pression.

Alors que la loi de la réactivité de croissance s'écrit tout naturellement, il n'en est pas de même pour la loi de la fréquence surfacique de germination. Les étapes élémentaires menant à la formation d'un germe sont très peu connues. On utilise donc des formes de loi $\gamma(T, P)$ classiques de la famille des fonctions exponentielles. Ces lois ne sont cependant pas toujours justifiées.

D'autre part, les résultats de la thèse de Stéphane Perrin [Perrin-2003] menée dans le département PROCESS¹ indiquent que les incertitudes qui reposent sur l'estimation du paramètre γ sont grandes.

¹ Procédés et Evolution des Systèmes avec Solides de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne

Il est donc apparu intéressant de commencer une étude spécifique sur la germination en cinétique hétérogène. Cette étude, débutée en avril 2003, s'articule autour de deux axes de recherche :

- Un axe fondamental qui vise à comprendre le processus de germination d'un point de vue expérimental. Les recherches ont commencé avec l'arrivée d'un nouveau doctorant, Loïc Favergeon, au sein du département PROCESS. Il s'agit de réaliser de nouvelles observations et de concevoir de nouvelles expériences permettant une meilleure compréhension du phénomène.
- Un axe de modélisation mathématique : il s'agit de proposer un modèle qui décrit les processus élémentaires qui se déroulent en surface et qui conduisent à la formation d'un germe.

Les expériences sont aussi nécessaires à la validation et à l'inférence des paramètres du modèle. Celui-ci est un modèle plus fin, plus complet, plus précis que le processus spatio-temporel de Poisson utilisé jusqu'à présent. Il est inévitablement plus riche en paramètres. Ce nouveau modèle de germination devrait conduire à une estimation plus juste de la vitesse de germination.

Remarque : une des hypothèses du modèle de Poisson que l'on peut discuter est la suivante. On se place dans des conditions de température et de pression constantes avec le temps et on considère deux périodes de temps de même longueur, la première période se déroule en début de réaction et la deuxième en fin de réaction. Le modèle poissonien implique que la loi du nombre de germes à apparaître pendant la première période est identique à celle du nombre de germes à apparaître pendant la deuxième période en fin de réaction. Or on peut supposer qu'en fin de réaction le nombre de germes à se former est plus important qu'en début de réaction, la surface étant plus perturbée, déséquilibrée en fin de réaction qu'en début.

Le travail présenté dans ce chapitre est le résultat d'une première réflexion sur le sujet de la germination, première étape de l'analyse et de la modélisation du phénomène physico-chimique.

Ce chapitre se divise en quatre parties :

- Le paragraphe 2 est une revue bibliographique sur la germination. A notre connaissance, le phénomène de germination à la surface de solide n'a pas fait l'objet de beaucoup d'études, cependant, quelques travaux existent dans le domaine spécifique de la cinétique hétérogène et dans les autres disciplines scientifiques et sont présentés ci-après.
- Les trois paragraphes suivants présentent le modèle microscopique :
 - Le paragraphe 3 donne le principe du modèle.
 - Le paragraphe 4 donne la définition et la loi de probabilité du processus proposé.
 - Le paragraphe 5 donne les propriétés du modèle.
- Le paragraphe 6 concerne l'évaluation du modèle par simulation stochastique.
- Le paragraphe 7 concerne l'ajustement du modèle

2 Bibliographie sur la germination

2.1 En cinétique hétérogène

En cinétique hétérogène, nous n'avons pas trouvé d'études qui abordent le sujet précis de la germination. Les différents auteurs utilisent les modèles de germination croissance donnant une vision macroscopique des phénomènes. Ces modèles ont été introduits par Johnson et Mehl [Johnson-1939]. Les lois utilisées pour décrire les variations des paramètres γ et ϕ en fonction de la température et de la pression sont des lois tabulées de type Arrhenius, davantage justifiées par le confort de l'ajustement que parce qu'elles décrivent des phénomènes. En effet, en utilisant des lois de la famille des fonctions exponentielles, on arrive à ajuster le modèle à presque tout résultat expérimental.

Seuls les travaux de Korobov viennent montrer les limites des modèles macroscopiques précédents. De façon analogue à ce qu'on cherche à faire, Korobov introduit la nécessité de prendre en compte les mécanismes élémentaires sous-jacents à la transformation de $A_{(s)}$ en $B_{(s)}$. Pour Korobov, le comportement cinétique d'une transformation dépend de la singularité chimique du solide réactif. En particulier la représentation sphérique d'un germe² est de façon évidente beaucoup trop approximative et le modèle en amont ne permet pas de discriminer entre les transformations. Ainsi Korobov base tout ses travaux sur des considérations microscopiques prenant en compte les singularités cristallographiques du solide réactant. Les modèles jusqu'alors continus deviennent discrets en espace et en temps. Le site élémentaire de la discrétisation spatiale (plus fin que la maille cristallographique) est le **planigon**. La translation d'un planigon ne permet pas, en général, de reconstituer le maillage global [Korobov-1996] [Korobov-1999]. Cependant, il existe un regroupement bien particulier de planigons dont la translation permet de générer le maillage global. Pour Korobov, ce regroupement constitue le germe [Korobov-1993] [Korobov-1996] [Korobov-1999] [Korobov-2003]. La formation du germe nécessite l'« entrée en réaction » de tous les planigons qui le constituent. Un planigon entre en réaction automatiquement par contact avec un planigon voisin qui est déjà en réaction. A la surface discrétisée est associée une structure de voisinage. A l'instant initial, certains planigons entrent en réaction : leur nombre suit une

² La géométrie sphérique est la conséquence d'une croissance isotrope (même vitesse dans toutes les directions) dans un volume modélisé de façon continue.

loi de Poisson et leur position est uniforme [Korobov-1996] [Korobov-1998]. L'état d'un planigon, en réaction ou non, est irréversible [Korobov-1998].

La croissance du germe se fait de proche en proche, homothétiquement à la forme du germe initial, forme en cohérence avec la structure cristallographique.

2.2 Ailleurs

A coté des décompositions thermiques de solides, de nombreuses autres réactions hétérogènes font intervenir les phénomènes qui nous intéressent ici : la germination et la croissance. Il s'agit par exemple :

- de réactions solide/gaz : dépôt de film mince à la surface de solide, appelé substrat, par CVD (Chemical Vapor Deposition) : les atomes sont adsorbés en surface, diffusent et s'agglomèrent. La croissance commence quand l'agglomérat est stable, c'est-à-dire suffisamment gros [Bogdanov-1995].
- de réactions solide/liquide : dépôt électrochimique sur un substrat métallique à partir d'une solution aqueuse d'ions métalliques [Milchev-1998]. Les ions, adsorbés à la surface de l'électrode se regroupent puis ces agglomérats grossissent.
- de cristallisations en solution : le germe groupe d'atomes, de molécules ou d'ions.

Afin d'évaluer les lois cinétiques de ces réactions, des techniques de simulations stochastiques sont utilisées. Elles sont basées le plus souvent sur des processus de naissance et de mort (changement d'état 0 ou 1) modélisés par des champs markoviens et simulés par des algorithmes classiques (dynamique de Métropolis par exemple).

Résumé du paragraphe :

Deux idées phares ressortent de l'étude bibliographique :

- Pour comprendre le phénomène de germination en décomposition thermique de solide ou en réaction solide/gaz, il est important de décrire et de modéliser les phénomènes d'un point de vue **microscopique**, en se basant sur la réalité cristallographique.
- Une idée commune aux autres domaines d'application est de considérer le germe comme étant un **agglomérat** de particules plus petites, qui se **forment** et sont en **mouvement**. Contrairement à la « CVD » ou à l'« electrodeposition », ces particules migrent au sein même de la structure du solide réactif et non en surface d'une électrode ou d'un substrat.

3 Le principe du modèle

Le modèle général introduit dans ce chapitre sera illustré au fur et à mesure par le cas particulier de la déshydratation du sulfate de lithium monohydrate en conditions isotherme et isobare. La réaction est alors la suivante :



Ce nouveau modèle décrit à l'échelle microscopique le phénomène de germination. L'objectif ainsi visé est qu'il reproduise aussi fidèlement que possible le processus physico-chimique de germination jusqu'à présent simplifié à l'extrême à travers une valeur macroscopique, la fréquence de germination γ .

Dans ce paragraphe on décrit :

- les aspects statiques de la réalité physique,
- et les aspects dynamiques.

Les aspects statiques sont les suivants :

- Le **grain** est alors un réseau en 3 dimensions, réseau ordonné d'atomes et de molécules, il s'agit de la structure cristallographique du solide.
- Localement, la **surface du grain** est un plan ordonné d'atomes et de molécules, il s'agit d'une structure en 2 dimensions.
- Le **germe** est une partie du plan cristallin de surface, cette partie étant suffisamment perturbée pour permettre le changement de phase (passage du solide A au solide B). On appellera **défaut** l'élément qui perturbe le réseau. Il s'agit en général de l'ajout (respectivement départ) d'une molécule ou d'un atome vers (respectivement depuis) un site interstitiel du réseau. Le germe est alors caractérisé par une géométrie : un ensemble de mailles du réseau et par une composition : nombre de défauts suffisant au changement de phase.

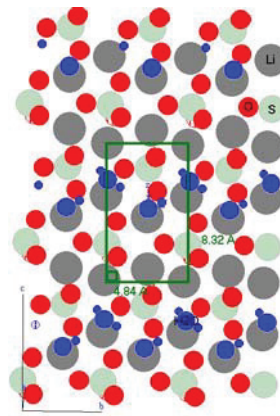


figure 1 Plan cristallographique $(-1,0,1)$

Exemple du sulfate de lithium monohydrate ($\text{Li}_2\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})$) :

Dans le cas du sulfate de lithium monohydrate ($\text{Li}_2\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})$), le grain est constitué d'atomes de Lithium, de molécules de Sulfate et de molécules d'eau. La surface du grain est bien représentée par la face $(-1,0,1)$ du réseau cristallin 3D. Elle est schématisée par la figure 1. Parmi l'ensemble de éléments atome/molécules, le plus fragile est la molécule d'eau. En effet, sous l'effet de la température, les molécules d'eau du solide initial se détachent et partent sous forme gazeuse dans l'atmosphère. La molécule d'eau est le défaut de notre modèle. Quand au sein de la surface du solide, plusieurs mailles cristallographiques consécutives ont perdu leurs molécules d'eau (il y a dans cet exemple 2 molécules d'eau par maille), il y a alors, localement une perturbation telle qu'elle entraîne un changement de phase, les atomes et les molécules se réorganisent pour donner du Li_2SO_4 (phase du solide produit). Le germe est un regroupement des molécules d'eau.

Par souci de simplicité, par la suite, on évoquera le défaut comme l'ajout d'un atome, d'une particule, d'une molécule au réseau. Dans ce contexte, où le germe est un regroupement de défauts dans un certain voisinage, les phénomènes élémentaires à caractériser sont donc relatifs aux défauts : d'une part, il s'agit de caractériser leur création, apparition et d'autre part, ce qu'ils deviennent une fois apparus.

Le modèle que l'on propose repose sur les deux aspects dynamiques suivants :

- La **création** des défauts est intrinsèquement **aléatoire** : les défauts vont se former aléatoirement dans l'espace (au sein de la structure cristalline) et dans le temps. La place occupée par un défaut est bien définie, il s'agit d'un site du réseau cristallin. La formation d'un défaut peut être l'ajout d'un atome, d'une molécule au réseau :

le solide piège un des éléments chimiques du gaz qui l'entoure. La formation d'un défaut peut être au contraire la disparition d'un atome, d'une molécule au sein du réseau : dans ce cas, le solide a libéré dans l'atmosphère gazeuse un de ses constituants chimiques.

- Une fois apparu, le défaut a la possibilité de bouger au sein de la surface, il peut changer de site, se déplacer vers un autre site voisin dont la situation lui apparaît plus pérenne. En effet, les défauts sont dans un certain état énergétique plus ou moins élevé et ils peuvent migrer vers un site voisin, d'autant plus facilement qu'il se trouve alors dans un état énergétique plus bas. La configuration résultante des atomes est alors plus stable. Ce phénomène de **migration** est aussi **aléatoire** : chaque défaut a plusieurs voisins, ce qui fait plusieurs sites de réception possibles. La probabilité de se déplacer vers une configuration donnée dépend de deux éléments qui sont :
 - d'une part, une agitation intrinsèque des défauts (atomes ou molécules en question) au sein du réseau. Il s'agit d'un phénomène de **diffusion**. Cette agitation est provoquée par les conditions externes (plus la température est élevée par exemple et plus les défauts auront tendance à bouger au sein du cristal) et par la composition (répartition) atomique du réseau.
 - d'autre part, un différentiel énergétique entre les configurations d'arrivée et de départ. Plus la différence est grande, c'est-à-dire plus l'état énergétique d'arrivée est petit par rapport à celui de départ et plus la probabilité de déplacement vers cet état est grande. Il s'agit d'un phénomène d'**attraction** (répulsion) des atomes, ou molécules.

L'apparition d'un germe est alors la conséquence de la dynamique de ce processus. Plus précisément de la coalescence des défauts qui résulte de leur apparition et de leur migration en surface. Au delà de ces considérations microscopiques, on s'attachera ensuite à identifier les quantités macroscopiques pertinentes, relatives au germe qui seront à ajuster à l'expérience.

Résumé du paragraphe :

L'approche proposée pour décrire la germination est basée sur un modèle microscopique faisant appel à deux processus élémentaires : l'apparition des défauts et la migration des défauts. Dans ce modèle, le germe n'est plus le plus petit élément comme dans le modèle présenté précédemment, il est un regroupement d'éléments plus petits qu'on a appelés défauts et qui correspondent à une réalité cristallographique. La définition du défaut est donc très proche de celle du planignon de Korobov, leur devenir est cependant différent.

Ce modèle doit être utilisé pour déterminer la loi de la vitesse de germination, loi supposée plus réaliste dans la mesure où elle décrit une réalité physique.

Ces prémices étant posées, il va s'agir d'identifier au niveau microscopique puis au niveau macroscopique ce processus.

On cherche donc à répondre aux deux objectifs suivants :

1°) Expliciter complètement le modèle microscopique, c'est-à-dire donner la loi de probabilité du processus.

2°) Ensuite, identifier les comportements macroscopiques du processus, comme par exemple l'instant de formation du premier germe.

La suite du chapitre qui vise à répondre à ces deux objectifs est organisée comme suit :

- le paragraphe 4 caractérise la loi du modèle microscopique dont le principe vient d'être introduit,
- le paragraphe 5 donne les propriétés du modèle,
- le paragraphe 6 donne l'algorithme numérique qui permet son évaluation,
- et le paragraphe 7 aborde les difficultés de l'ajustement.

4 Le modèle microscopique et la loi du processus

Le modèle repose sur une discrétisation de la surface et une discrétisation du temps. La surface discrétisée est la plus fidèle possible à la structure cristallographique de la surface du grain. Le temps est quant à lui discrétisé de façon à ce que les processus d'apparition et de migration soit effectivement des processus élémentaires entre deux instants successifs. Avant d'aborder la loi du processus on introduit tout d'abord quelques notations et définitions concernant la discrétisation de la surface et du temps.

4.1 Quelques notations et définitions

Notation 1

On note $S \subset \mathbb{R}^2$ la surface du grain.

On note $S^1, \dots, S^N$ la partition de S , telle que

(i) $\forall i \in [1, N], \forall j \in [1, N]$, il existe une translation T telle que $T(S^i) = S^j$.

(ii) $\forall i \in [1, N]$, S^i peut contenir strictement un défaut.

On appellera $S^1, \dots, S^N$ les **sites élémentaires** de la surface.

Interprétation de la Notation 1 :

Quelle que soit la forme extérieure du grain (sphère, cube, plaquette etc.), c'est-à-dire son aspect macroscopique, quand on regarde la surface à l'échelle microscopique, celle-ci est plane et le réseau atomique régulier. La surface S est discrétisée en un pavage régulier traduisant la régularité cristalline, N est le nombre de sites élémentaires constituant la surface. La réunion de l'ensemble des sites élémentaires $S^1, \dots, S^N$ reconstitue la surface. Les points (ii) et (iii) permettent de définir la surface d'un site de telle sorte à ce que celui-ci puisse accueillir un et un seul défaut, d'où l'appellation de site élémentaire. A un instant donné, chaque site élémentaire est alors dans deux états et uniquement deux états possibles : soit il est occupé par un défaut soit il ne l'est pas.

Exemple dans le cas du Sulfate de Lithium Monohydrate :

La maille cristallographique contient deux molécules d'eau, le site d'un défaut est donc deux fois plus petit que la maille cristallographique.

Notation 2

Soit $v \in \mathbb{N}^*$, $\forall i \in [1, N]$, on note $V^i = \coprod_{j \in [1, v]} S^{i_j}$ le **voisinage** du site S^i .

$\forall j \in [1, v]$, on suppose que $S^{i_j} \neq S^i$.

Interprétation de la Notation 2 :

Cette notation donne la définition du système de voisinage de la structure de la surface. Tous les voisinages sont identiques en forme et en nombre et s'obtiennent à partir d'une translation. Ce système de voisinage sera utilisé quand on modélisera la migration des défauts dans le voisinage et également pour évaluer le niveau énergétique d'une configuration.

Quelques exemples de pavages et de structures de voisinage sont illustrés sur la figure 2.

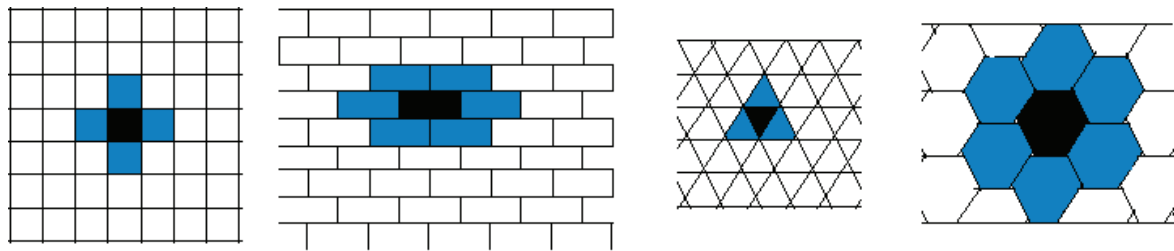


figure 2 Exemple de quatre pavages réguliers de la surface du grain. Le site élémentaire comportant le défaut est en position centrale (en noir), c'est un carré (resp. un rectangle, un triangle un hexagone). Le système de voisinage comporte 4 (resp. 6, 3, 6) voisins.

A la discrétisation de la surface on ajoute la discrétisation du temps et on note Δt l'intervalle de temps qui sépare deux instants successifs (figure 3).

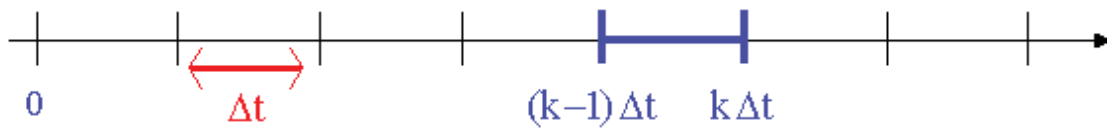


figure 3 Schéma de la discrétisation du temps.

Notation 3

Soit $k \geq 0$.

On note $X_k = (X_k^1, \dots, X_k^N)$ un vecteur aléatoire à valeur dans $\{0,1\}^N$ tel que :

$$\forall i \in [1, N], X_k^i = \begin{cases} 1 & \text{si } S^i \text{ contient un défaut à l'instant } k\Delta t \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

X_k représente l'état de la surface à l'instant $k\Delta t$, cet état peut être interprété comme une image Noir et Blanc de la surface.

Interprétation de la Notation 3 :

Le temps est discrétisé en intervalles réguliers suffisamment fins pour que les processus d'apparition et de migration soient des processus élémentaires. Le processus d'apparition est élémentaire si le rapport des probabilités $\frac{P(N_{\Delta t} > 1)}{P(N_{\Delta t} \geq 1)}$, où $N_{\Delta t}$ caractérise le nombre de défauts à apparaître sur un site pendant Δt , est négligeable. Le processus de migration est élémentaire si entre deux instants successifs le défaut ne peut pas se déplacer plus loin que vers ses voisins.

Ayant introduit ces diverses notations concernant la discrétisation de la surface (Notation 1), la structure de voisinage (Notation 2) et l'état de la surface (Notation 3), il s'agit de caractériser la loi du processus, c'est à dire la loi de $(X_k)_{k \geq 0}$. Cette loi dépend de deux processus élémentaires qui se déroulent entre $(k-1)\Delta t$ et $k\Delta t$: l'apparition et la migration des défauts. Ces processus sont définis dans les paragraphes suivants.

4.2 Hypothèse de modélisation : l'apparition des défauts

Notation 4

Soit $k > 0$.

On note $Y_{k-1} = (Y_{k-1}^1, \dots, Y_{k-1}^N)$ un vecteur aléatoire à valeur dans $\{0,1\}^N$ tel que :

$$\forall i \in [1, N], Y_{k-1}^i = \begin{cases} 1 & \text{si un défaut se crée sur le site } S^i \text{ pendant } [(k-1)\Delta t, k\Delta t] \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

Y_{k-1} représente l'état de la surface des défauts apparus pendant $[(k-1)\Delta t, k\Delta t]$.

Remarquons que la variable aléatoire réelle $\sum_{i=1}^N Y_{k-1}^i$ représente le nombre de défauts apparus pendant $[(k-1)\Delta t, k\Delta t]$.

Hypothèse 1

Soit χ une fonction du temps.

On suppose que :

- (i) $\forall k \geq 0, \forall i \in [1, N], Y_k^i$ est une variable aléatoire à valeur dans $\{0, 1\}$
- (ii) $\forall k \geq 0, \forall (i, j) \in [1, N]^2, i \neq j \Rightarrow Y_k^i$ et Y_k^j sont indépendantes
- (iii) $\forall k > 0$, le vecteur Y_k est indépendant de $(Y_0, \dots, Y_{k-1}, X_0, \dots, X_k)$
- (iv) $\forall k \geq 0, \forall i \in [1, N], Y_k^i \sim B(q_{k-1})$ où $q_k = 1 - \exp\left(-s_0 \int_{k\Delta t}^{(k+1)\Delta t} \chi(u) du\right)$

Interprétation de l'Hypothèse 1 :

A l'échelle macroscopique, l'apparition des germes est modélisée par un processus ponctuel de Poisson en temps et en espace. Ce processus est justifié par les deux hypothèses suivantes :

- en un lieu à un instant donné, il ne se forme qu'au plus un germe,
- si on considère deux parties disjointes de l'espace/temps, les nombres de germes se formant sur ces parties sont indépendants.

On reprend les mêmes hypothèses pour modéliser l'apparition/création des défauts, le défaut étant le composant élémentaire de la nouvelle approche :

- (i) : si on considère un site donné sur un pas de temps donné, il ne peut se créer qu'au plus un défaut,
- (ii) : Au même instant, c'est-à-dire pendant $[(k-1)\Delta t, k\Delta t]$, l'apparition d'un défaut sur un site i est indépendante de l'apparition d'un défaut sur un site j , si $i \neq j$.
- (iii) : Le vecteur Y_k pour $k > 0$ est indépendant de l'historique

$H_k = \left\{ (Y_0^i)_{i \in [1, N]}, \dots, (Y_{k-1}^i)_{i \in [1, N]}, (X_l)_{l \in [0, k]} \right\}$ de la surface du grain. Le nombre de

défauts qui apparaît durant $[k\Delta t, (k+1)\Delta t,]$ est indépendant des défauts qui sont apparus pendant les intervalles de temps précédents et sont indépendants de l'état de la surface aux instants précédents.

Ainsi, l'apparition des défauts est modélisé par un processus discret en temps et en espace qui n'est rien d'autre que la discrétisation du processus de Poisson par des variables de Bernoulli.

Remarques :

La fonction χ est appelée la **fréquence surfacique d'apparition** de défauts et s'exprime en nombre de défauts par unité de surface et par unité de temps. Elle ne dépend que du temps et n'est pas une fonction de l'espace. Ainsi pour $k \geq 0$, $Y_k^1, \dots, Y_k^N$ est supposé être un ensemble de variables aléatoires indépendantes et identiquement distribuées. $Y_k = (Y_k^i)_{i \in [1, N]}$ représente la surface du grain constituée uniquement des nouveaux défauts formés pendant $[(k-1)\Delta t, k\Delta t]$. De plus, le fait que le vecteur Y_k soit indépendant de l'historique de la surface conduit à la possibilité des défauts fictifs, c'est-à-dire la possibilité qu'un défaut apparaisse en un site déjà occupé. Ce défaut entraîne aucune modification de l'état de la surface, chaque site ne pouvant accueillir qu'au plus un défaut. Le concept de **défaut fictif** a déjà été rencontré dans l'approche macroscopique, il s'agissait alors de germes fictifs.

4.3 Hypothèse de modélisation : la migration des défauts

Pendant l'intervalle de temps $[(k-1)\Delta t, k\Delta t]$, chaque défaut présent à la surface du grain a la possibilité de migrer vers un site voisin ou de rester sur place. La facilité à se déplacer va dépendre :

- d'une part de la **mobilité intrinsèque** des particules au sein de la structure,
- d'autre part de **l'attraction des défauts** : chaque configuration possible après migration est dotée d'une **énergie** qui quantifie son pouvoir attracteur.

La mobilité intrinsèque des molécules au sein de la structure sera paramétrée par le jeu de paramètres $\alpha_1, \dots, \alpha_v$. Cette mobilité dépend de la structure cristalline (position des atomes au sein du réseau : une distance courte entre deux sites implique un mouvement favorisé des particules) et des conditions externes (plus la température est élevée et plus l'agitation moléculaire est importante au sein du réseau cristallin donc plus les permutations sont aisées). Cette mobilité s'apparente à un aspect diffusionnel naturel des particules au sein du milieu.

L'énergie d'une image est donnée par la fonction positive H suivante, [Prum-1986] :

Définition 1

$$\forall X = (X^1, \dots, X^N) \in \{0,1\}^N, \quad H(X) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i_1}^{i_v} (X^i - X^j)^2.$$

Interprétation de la Définition 1 :

L'énergie H prend une valeur faible quand les sites voisins sont dans des états identiques, autrement dit, la configuration des états est stable quand les défauts sont proches les uns des autres.

Définition 2

Soit $\beta \geq 0$, on note P_β , la forme potentielle, suivante :

$$\forall X \in \{0,1\}^N, \quad P_\beta(X) = \exp(-\beta H(X)).$$

Interprétation de la Définition 2 :

A chaque image on associe un potentiel d'autant plus fort que l'énergie est faible. Une image à fort potentiel est une image où les défauts sont regroupés. Une image à faible potentiel est une image où les défauts sont dispersés.

Ces deux définitions étant posées, on peut maintenant définir la **migration d'un défaut**. C'est la permutation de l'état d'un site S présentant un défaut avec l'état d'un des sites voisins ou l'absence de permutation. Cette migration est fictive si les deux sites sont dans le même état, elle est effective sinon. La migration est supposée aléatoire. Il s'agit ici d'en déterminer sa loi de probabilité.

Notation 5

Soit X une image, on suppose que $X^i = 1$.

On note $\Omega(X, i)$ l'ensemble des images possibles issues de X après la migration du défaut présent au site i .

$\Omega(X, i) = \{I^i, \dots, I^{i_v}, X\}$ où $\forall j \in [1, v]$ I^{i_j} est le vecteur X dont les éléments i et i_j ont été permutés.

Sur l'ensemble des images possibles après la migration d'un défaut on peut définir une loi de probabilité :

Définition 3

Soit $\mu(X, i)$ la loi de probabilité sur l'ensemble $\Omega(X, i)$ telle que :

$$\begin{aligned} \mu(X, i): \quad \Omega(X, i) &\rightarrow [0, 1] \\ I^{i_j} &\rightarrow p_j, \quad \text{pour } j \in [1, v] \\ X &\rightarrow 1 - \sum_{j=1}^v p_j, \end{aligned}$$

$$\text{où } \forall j \in [1, v], \quad p_j = \frac{\alpha_j P_\beta(I^{i_j})}{\sum_{l=1}^v \alpha_l P_\beta(I^{i_l}) + \left(1 - \sum_{l=1}^v \alpha_l\right) P_\beta(X)}$$

et $\alpha_1, \dots, \alpha_v$ des paramètres dont l'interprétation est donnée ci-dessous (cas $\beta = 0$).

Interprétation de la Définition 3 :

Pour $\forall j \in [1, v]$, p_j est la probabilité pour que la configuration qui résulte du déplacement soit I^{i_j} et où $1 - \sum_{j=1}^v p_j$ est la probabilité pour que le défaut reste sur place.

On remarque que :

- la probabilité p_j est d'autant plus forte que le paramètre α_j est fort, c'est-à-dire quand la mobilité intrinsèque du défaut dans cette direction est aisée,
- la probabilité p_j est d'autant plus forte que le potentiel de l'image I^{i_j} est élevé.

Le potentiel quantifie le pouvoir attracteur d'une image. Or le potentiel est élevé si les défauts sont regroupés. La loi $\mu(X, i)$ prend en compte l'attraction des défauts.

Cas particulier où $\beta = 0$:

$$\forall X \in \{0, 1\}^N, \quad P_\beta(X) = 1 \quad \text{et} \quad p_j = \alpha_j.$$

Dans cette situation particulière, quelque soit la configuration des défauts sur X, le potentiel associé est constant. La probabilité qu'un défaut migre vers un des sites voisins ne dépend que de la mobilité intrinsèque α_j . Ce paramètre s'interprète donc comme la probabilité que les sites i et i_j permutent en l'absence d'attraction des défauts

Cas particulier où $\beta \rightarrow +\infty$:

Soit $w \in [1, v]$ tel que $\forall j \in [1, v], H(I^w) \leq H(I^j)$.

Alors $\forall j \neq w, p_j = 0$ et $p_w = 1$.

Dans ce cas, la configuration qui résulte de la migration est de façon déterministe celle qui est d'énergie minimale.

A partir de deux considérations d'origine différente : la mobilité intrinsèque des molécules au sein de la structure cristalline et l'attraction des défauts³ on vient de construire une loi de probabilité discrète $\mu(X, i)$ pour le déplacement d'un défaut en position i d'une image X . Il s'agit alors de définir la migration de l'ensemble des défauts.

Notation 6

Soit $k \geq 0$. On note $\tilde{X}_{k-1}$ l'image issue de X_{k-1} après la migration de l'ensemble des défauts.

L'image $\tilde{X}_{k-1}$ s'obtient en effectuant le déplacement de tous les défauts présents sur l'image X_{k-1} , le parcours de l'ensemble des défauts étant aléatoire. Pour définir $\tilde{X}_{k-1}$ on introduit la définition suivante.

Définition 4

Soit $k \geq 1$. Soit $D(X_{k-1}) = \{i, X_{k-1}^i = 1\}$ l'ensemble des indices des sites occupés par un défaut à l'instant $(k-1)\Delta t$. On note d_{k-1} le cardinal de $D(X_{k-1})$.

Soit σ une permutation sur $D(X_{k-1})$.

On définit la chaîne de Markov finie, non homogène $W = (W_l)_{0 \leq l \leq d_{k-1}}$ par :

- sa loi initiale : $W_0 = X_{k-1}$,
- ses probabilités de transition $\forall l \in [1, d_{k-1}], p_l(W_l, \bullet) = \mu(W_l, \sigma(l))$.

W est définie telle que la loi de $W_{|X_0, \dots, X_{k-1}, \sigma}$ est identique à la loi de $W_{|X_{k-1}, \sigma}$.

³ Il s'agit ici de tenir compte de la stabilité énergétique des configurations.

Afin de vérifier que l'espace des états est conservé, on montre par récurrence que $\forall l \in [0, d_{k-1}], \forall j \in D(X_{k-1}), W_l^j = 1$.

- La propriété est vraie si $l=0$.
- Soit $l \geq 0$ tel que $\forall j \in D(X_{k-1}), W_l^j = 1$. Montrons que $\forall j \in D(X_{k-1}), W_{l+1}^j = 1$.

Par définition, W_{l+1} est le résultat de la migration du défaut présent au site $S^{\sigma(l+1)}$ de W_l . Supposons $\exists j \in D(X_{k-1}), W_{l+1}^j = 0$. L'élément j de W_{l+1} est différent de l'élément j de W_l , c'est donc l'élément qui vient d'être permuté. Or il a été permuté avec l'élément $\sigma(l+1)$ de W_l qui vaut 1 donc il ne peut pas valoir 0.

Hypothèse 2

On suppose que la loi de $\sigma_{|X_0, \dots, X_{k-1}}$ est identique à la loi de $\sigma_{|D(X_{k-1})}$.

La permutation σ représente le sens dans lequel on parcourt les défauts pour en effectuer la migration. Chaque défaut subit une et une seule migration. La loi de la permutation σ ne dépend que des indices des sites de X_{k-1} occupés par un défaut.

Définition 5

On pose alors $\tilde{X}_{k-1} = W_{d_{k-1}}$.

En utilisant la Définition 4 et on remarque que la loi de $\tilde{X}_{k-1}|X_0, \dots, X_{k-1}, \sigma$ est identique à la loi de $\tilde{X}_{k-1}|X_{k-1}, \sigma$.

Proposition 1

$$\tilde{X}_{k-l} = M(X_{k-1}, \varepsilon_{k-1})$$

où ε_{k-1} est une variable aléatoire uniforme sur $[0,1]$ et indépendante de $(X_s)_{s \leq k-1}$.

Preuve :

L'Hypothèse 2 entraîne l'écriture suivante : $\sigma = \sigma(X_{k-1}, \eta_0)$ où η_0 est indépendant de $(X_s)_{s \leq k-1}$.

$\tilde{X}_{k-1}$ peut alors s'écrire sous la forme $\tilde{X}_{k-1} = G(X_{k-1}, \eta_0, (\eta_l)_{1 \leq l \leq d_{k-1}})$ où η_0 est l'aléa, indépendant de X_{k-1} , relatif à la permutation, où $(\eta_l)_{1 \leq l \leq d_{k-1}}$ est la suite d'aléas indépendants de X_{k-1} relative aux étapes de la chaîne de W.

La preuve de la proposition s'obtient en remarquant que les aléas η_0 et $(\eta_l)_{1 \leq l \leq d_{k-1}}$ peuvent être simulés par une seule variable aléatoire uniforme dans $[0, 1]$, notée ε_{k-1} .

Remarque : le nombre d'aléas de la suite $(\eta_l)_{1 \leq l \leq d_{k-1}}$ est aléatoire car il dépend de X_{k-1} . On peut s'en affranchir en considérant un nombre déterministe (le nombre total de sites de la surface) $(\eta_n)_{1 \leq n \leq N}$ et n'utiliser que le nombre d_{k-1} en fonction de l'état de X_{k-1} .

4.4 Définition du processus $(X_k)_{k \geq 0}$

Définition 6

Soit $k > 0$

Soit X_{k-1} l'état de la surface à l'instant $(k-1)\Delta t$.

Soit Y_{k-1} l'image représentant les nouveaux défauts apparus pendant $[(k-1)\Delta t, k\Delta t]$.

Soit $\tilde{X}_{k-1}$ l'image résultat de la migration de l'ensemble des défauts pendant $[(k-1)\Delta t, k\Delta t]$.

On définit l'état de la surface à l'instant $k\Delta t$, X_k , par :

$$X_k = \max(\tilde{X}_{k-1}, Y_{k-1})$$

Interprétation de la Définition 6 :

On vient de définir récursivement $(X_k)_{k \geq 0}$ à l'aide des deux processus élémentaires suivants :

- un processus d'apparition des défauts,
- un processus de migration des défauts.

A l'instant $k\Delta t$, l'état de la surface du grain X_k est la superposition de :

- l'image formée des nouveaux défauts apparus entre $(k-1)\Delta t$ et $k\Delta t$, ces défauts sont caractérisés par le vecteur aléatoire $Y_{k-1} = (Y_{k-1}^i)_{i \in [1, N]}$
- et de $\tilde{X}_{k-1}$: image X_{k-1} après déplacement aléatoire de tous les défauts déjà existants à la date $(k-1)\Delta t$.

Commentaire :

Si $\exists i \in [1, N]$ tel que $Y_{k-1}^i = 1$ et $\tilde{X}_{k-1}^i = 1$ alors $X_k^i = 1$.

Autrement dit un nouveau défaut s'est créé en un site i déjà occupé par un défaut : le résultat de cette création de défaut est **fictif**.

En résumé du paragraphe :

Un processus temporel représentant l'état de la surface en fonction du temps vient d'être construit, l'évolution de la surface étant réduite à celle de ses défauts (nombre et position). Ce processus est basé sur deux processus temporels relatifs aux défauts : le processus d'apparition des défauts et le processus de migration des défauts.

La loi de l'apparition des défauts dépend d'un seul paramètre χ qui représente un nombre moyen de nouveaux défauts par unité de temps et par unité de surface. Quand la température et/ou la pression en gaz dépendent du temps, le paramètre χ est une fonction du temps. En effet, il y a un lien évident entre les défauts qui se forment en surface et l'état de déséquilibre (conditions de température et de pression) dans lequel on plonge la poudre.

La loi de la migration des défauts dépend des paramètres $\alpha_1, \dots, \alpha_v, \beta$. Les paramètres $\alpha_1, \dots, \alpha_v$ dépendent de la température donc du temps. En effet, la mobilité intrinsèque des défauts au sein de la structure est d'autant plus aisée que la température est élevée.

Le processus devient stationnaire quand la température et la pression sont constantes dans le temps.

Remarque : ces paramètres peuvent aussi dépendre de l'espace si la température varie d'un point à l'autre de la surface du grain. Le processus se construit de façon analogue à celui présenté ci-dessus. On fait cependant l'hypothèse que de telles variations de température n'existent pas.

La suite de ce paragraphe présente quelques illustrations des hypothèses sous lesquelles le processus représentant l'état de la surface a été introduit. Puis, le paragraphe 5 donne quelques propriétés probabilistes de ce modèle.

4.5 Illustration des hypothèses

4.5.1 Exemple de déplacement dans le cas de sites alignés

Soit la configuration suivante présentant un défaut en position centrale, entouré de deux sites libres à gauche et à droite : $(\dots 0 \ 1 \ 0 \ \dots)$. Les différentes possibilités de déplacement sont :

- une migration effective à gauche, la configuration résultante est $(\dots 1 \ 0 \ 0 \ \dots)$,
- une migration effective à droite, la configuration résultante est $(\dots 0 \ 0 \ 1 \ \dots)$,
- un non déplacement, la configuration résultante est $(\dots 0 \ 1 \ 0 \ \dots)$.

Soit la configuration suivante présentant un défaut en position centrale, entouré d'un site libre à gauche et d'un site occupé à droite : $(\dots 0 \ 1 \ 1 \ \dots)$. Les différentes possibilités de déplacement sont :

- une migration effective à gauche, la configuration résultante est $(\dots 1 \ 0 \ 1 \ \dots)$,
- une migration fictive à droite, la configuration résultante est $(\dots 0 \ 1 \ 1 \ \dots)$,
- un non déplacement, la configuration résultante est $(\dots 0 \ 1 \ 1 \ \dots)$.

Remarquons que deux déplacements différents peuvent donner la même configuration.

4.5.2 Exemple d'un système de probabilité

La structure de pavage choisie est la structure « carré » schématisée sur la figure 2. Chaque site S possède 4 voisins situés au nord, au sud, à l'est et à l'ouest. Il s'agit alors de déterminer les probabilités α_N , α_S , α_E , α_O , pour un déplacement vers le nord, le sud, l'est et l'ouest respectivement. En supposant la répartition atomique parfaitement symétrique, la **mobilité**

intrinsèque des défauts est alors caractérisée par un seul paramètre $\alpha \in \left[0, \frac{1}{4}\right]$ tel que $\alpha_N = \alpha_S = \alpha_E = \alpha_O = \alpha$. La probabilité de rester sur place est alors $1-4\alpha$.

4.5.3 Exemple de l'influence de la répartition des défauts sur le niveau énergétique de l'image

Soit une image $X = (X^1, \dots, X^6) \in \{0, 1\}^6$ toute simple comprenant 6 sites.

La structure de voisinage choisie est la suivante (chaque site possède deux voisins : un à droite et un à gauche) :

$$\forall i \in [2, 5], V^i = \{S^{i-1}, S^{i+1}\}, \quad V^6 = \{S^5, S^1\}, \quad V^1 = \{S^6, S^2\}.$$

Soient deux images $X_{(1)}$ et $X_{(2)}$ possédant chacune 3 défauts telles que :

$$X_{(1)} = (1 \ 0 \ 1 \ 0 \ 1 \ 0) \text{ et } X_{(2)} = (0 \ 1 \ 1 \ 1 \ 0 \ 0).$$

Leur énergie est alors : $H(X_{(1)}) = 12$ et $H(X_{(2)}) = 4$.

La forme énergétique proposée accorde une énergie trois fois plus faible à la seconde configuration par rapport à la première, la seconde présentant tous les défauts rapprochés les uns des autres.

4.5.4 Exemple de l'influence du paramètre β sur la forme du potentiel

La figure 4 montre l'effet catalyseur du paramètre β . Deux configurations d'énergie différente seront d'autant plus distantes que β est fort. β est le paramètre caractérisant l'**attraction** des défauts.

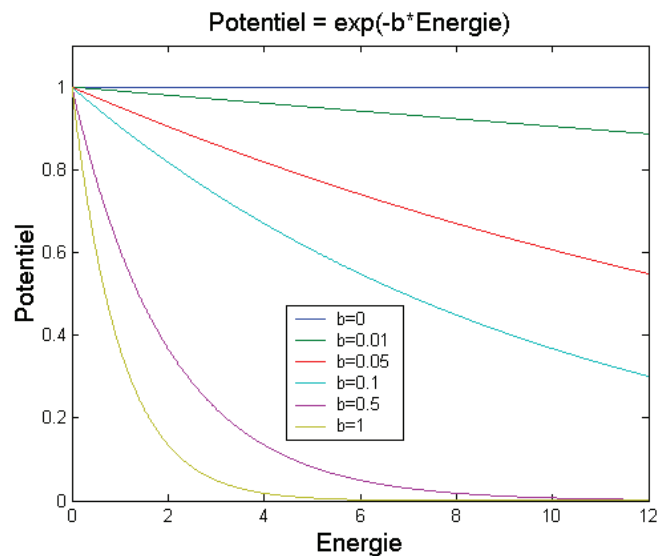


figure 4 Influence du paramètre β variant de 0 à 1 sur l'évolution du potentiel $P_{\beta}(X) = \exp(-\beta H(X))$ en fonction de l'énergie $H(X)$ de la configuration.

4.5.5 Impact du potentiel sur la modification du système de probabilité

La structure de voisinage retenue est celle de l'exemple 4.5.2. On considère le système de probabilités suivant représentant la mobilité intrinsèque :

$$\begin{cases} \alpha_N = \alpha_S = 0.08 \\ \alpha_E = \alpha_O = 0.32 \\ 1 - (\alpha_N + \alpha_S + \alpha_E + \alpha_O) = 0.20 \end{cases}$$

Ce système induit un déplacement privilégié dans la direction Est/Ouest par rapport à la direction Nord/Sud.

Soit la configuration locale suivante :

$$\begin{array}{ccccc} & & 1 & & \\ & 1 & 0 & 1 & \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ & 0 & 0 & 0 & \\ & & 0 & & \end{array}$$

où le défaut qui migre est en position centrale, les 4 sites voisins sont libres. La modification du système de probabilité est étudiée en tenant compte de l'attraction des défauts. Les potentiels des cinq configurations possibles à l'issue du déplacement (Nord, Sud, Est, Ouest,

absence de déplacement) sont calculés et le nouveau système de probabilité est évalué. Pour différentes valeurs de β , les résultats sont les suivants :

$$\beta = 0 \Rightarrow \begin{cases} p_N = p_S = 0.08 \\ p_E = p_O = 0.32 \\ 1 - (p_N + p_S + p_E + p_O) = 0.20 \end{cases}$$

Quand le paramètre β est nul, les probabilités de déplacement tiennent uniquement compte de la mobilité intrinsèque et aucunement de l'attraction des défauts. Le système initial en α n'est pas modifié.

$$\beta = 0.3 \Rightarrow \begin{cases} p_N = 0.53 \\ p_S = 0.01 \\ p_E = p_O = 0.19 \\ 1 - (p_N + p_S + p_E + p_O) = 0.07 \end{cases}$$

Quand le paramètre β est légèrement positif, les probabilités sont modifiées afin de tenir compte des zones d'attraction. Or ici on observe dans la direction Nord un groupe de défauts (3 sites à l'état 1) qui crée une zone d'attraction. Le déplacement vers le Nord devient plus probable que les autres déplacements avec une probabilité de 0,53. Les déplacements vers l'Est et Ouest sont encore possibles au détriment du déplacement vers le Sud.

$$\beta = 1 \Rightarrow \begin{cases} p_N = 1 \\ p_S = p_E = p_O = 1 - (p_N + p_S + p_E + p_O) = 0 \end{cases}$$

Quand le paramètre β est fort, les probabilités de déplacement tiennent uniquement compte des zones d'attractions des défauts, l'aspect mobilité intrinsèque est oublié.

5 Les propriétés du modèle

Théorème 1

Le processus $(X_k)_{k \geq 0}$ est une **chaîne de Markov**.

Rappelons que ce résultat signifie que la loi de l'image à l'instant $k\Delta t$ ne dépend de la loi des images aux instants $0, \dots, (k-1)\Delta t$ qu'à travers l'instant d'avant, $(k-1)\Delta t$.

Preuve :

Il s'agit d'établir que

$$\forall k \geq 1, \forall x_0, \dots, x_{k-1}, x_k \in \{0,1\}^N \quad P(X_k = x_k \mid X_{k-1} = x_{k-1}, \dots, X_0 = x_0) = P(X_k = x_k \mid X_{k-1} = x_{k-1})$$

Soit $k \geq 1$. Soient $X_0, \dots, X_{k-1}, X_k$ les images de la surface du grain aux instants $0, \dots, (k-1)\Delta t, k\Delta t$.

Soient $x_0, \dots, x_{k-1}, x_k$ des éléments de $\{0,1\}^N$.

$$\begin{aligned} & P(X_k = x_k \mid X_{k-1} = x_{k-1}, \dots, X_0 = x_0) \\ &= P(\max(\tilde{X}_{k-1}, Y_{k-1}) = x_k \mid X_{k-1} = x_{k-1}, \dots, X_0 = x_0) \\ &= P(\max(M(X_{k-1}, \varepsilon_{k-1}), Y_{k-1}) = x_k \mid X_{k-1} = x_{k-1}, \dots, X_0 = x_0) \end{aligned}$$

où ε_{k-1} est une variable aléatoire de loi uniforme sur $[0,1]$, indépendante de Y_{k-1} et $X_0, \dots, X_{k-1}$.

Par suite :

$$P(X_k = x_k \mid X_{k-1} = x_{k-1}, \dots, X_0 = x_0) = P(\max(M(x_{k-1}, \varepsilon_{k-1}), Y_{k-1}) = x_k)$$

Or :

$$P(X_k = x_k \mid X_{k-1} = x_{k-1}) = P(\max(M(x_{k-1}, \varepsilon_{k-1}), Y_{k-1}) = x_k)$$

donc on obtient que :

$$P(X_k = x_k \mid X_{k-1} = x_{k-1}, \dots, X_0 = x_0) = P(X_k = x_k \mid X_{k-1} = x_{k-1}).$$

Proposition 2

Soient x et y deux éléments de $\{0,1\}^N$.

On note $d(x) = \sum_{i=1}^N x^i$ et $d(y) = \sum_{i=1}^N y^i$ les nombres de défauts présents sur les image x et y .

Soit $f_k(x, y) = P(X_k = y | X_{k-1} = x)$ le **noyau de transition** de la chaîne de Markov.

En reprenant la notation de Hypothèse 1 et la preuve de la Définition 1, on a :

$$f_k(x, y) = \begin{cases} 0 & \text{si } d(y) < d(x) \\ \sum_{\tilde{x} \in \tilde{\Omega}} P\left(G(x, \eta_0, \eta_1, \dots, \eta_{d(x)}) = \tilde{x}\right) (1 - q_{k-1})^{N-d(y)} (q_{k-1})^{d(y)-d(x)} & \text{sinon} \end{cases}$$

où
$$\tilde{\Omega} = \left\{ \tilde{x} \in \{0,1\}^N, \exists (e_0, e_1, \dots, e_{d(x)}) \in [0,1]^{d(x)+1} \text{ tq } \tilde{x} = G(x, e_0, e_1, \dots, e_{d(x)}) \right\}$$

$$\cap \left\{ \tilde{x} \in \{0,1\}^N, \forall i \in [1, N], \tilde{x}^i = \min(y^i, \tilde{x}^i) \right\}$$

Interprétation de la Proposition 2 :

Si l'image y contient strictement moins de défauts que l'image x alors il n'est pas possible d'observer y après avoir observé x car la migration conserve le nombre de défauts et l'apparition augmente le nombre de défauts.

$\tilde{\Omega}$ représente l'ensemble des images possibles après migration de l'ensemble des défauts de l'image x et telles que chaque défaut présent sur l'image résultat est aussi présent sur l'image y . La quantité $(1 - q_{k-1})^{N-d(y)} (q_{k-1})^{d(y)-d(x)}$ est la probabilité que Y_{k-1} contienne au moins $N - d(y)$ sites libres et $d(y) - d(x)$ sites occupés.

Preuve :

Donner les probabilités de transition revient à évaluer la fonction de $\{0,1\}^N \times \{0,1\}^N$ dans $[0,1]$ suivante $f_k(x, y) = P(X_k = y | X_{k-1} = x)$. Or la preuve du Théorème 1 a donné :

$$f_k(x, y) = P\left(\max\left(G(x, \eta_0, \eta_1, \dots, \eta_{d(x)}), Y_{k-1}\right) = y\right)$$

Si $d(y) < d(x)$ alors $f_k(x, y) = 0$

Supposons que $d(y) \geq d(x)$

$$f_k(x, y) = \sum_{\tilde{x} \in \tilde{\Omega}} P\left(G(x, \eta_0, \eta_1, \dots, \eta_{d(x)}) = \tilde{x}\right) P\left(\max(\tilde{x}, Y_{k-1}) = y\right)$$

Or pour $\tilde{x} = (\tilde{x}^1, \dots, \tilde{x}^N) \in \tilde{\Omega}$, $P(\max(\tilde{x}, Y_{k-1}) = y) = \prod_{i=1}^N P(\max(\tilde{x}^i, Y_{k-1}^i) = y^i)$.

Soient $i_1, \dots, i_{d(x)}$ tels que $\forall j, k \in [1, d(x)]$, $j \neq k \Rightarrow i_j \neq i_k$ et $\tilde{x}^{i_j} = \tilde{x}^{i_k} = 1$.

On a alors $P(\max(\tilde{x}, Y_{k-1}) = y) = (1 - q_{k-1})^{N-d(y)} (q_{k-1})^{d(y)-d(x)}$ et donc par suite

$$f_k(x, y) = \sum_{\tilde{x} \in \tilde{\Omega}} P(G(x, \eta_0, \eta_1, \dots, \eta_{d(x)}) = \tilde{x}) (1 - q_{k-1})^{N-d(y)} (q_{k-1})^{d(y)-d(x)}.$$

Résumé du paragraphe :

Le processus temporel caractérisant l'état de la surface du grain (présence ou absence de défauts) est une chaîne de Markov dont on peut en partie expliciter le noyau de transition. Cette chaîne dépend de différents paramètres :

- la loi de l'apparition des défauts dépend de χ , nombre moyen de défauts à apparaître par unité de temps et par unité de surface,
- la loi de la migration des défauts dépend de β quantifiant l'attraction des défauts entre eux, et de $\alpha_1, \dots, \alpha_v$ quantifiant la mobilité intrinsèque des molécules (défauts) au sein du réseau cristallin.

Le paragraphe suivant, c'est-à-dire le paragraphe 6, a pour objet l'évaluation de ce processus temporel relatif aux défauts et l'évaluation d'une grandeur macroscopique relative à la germination : il s'agit de l'instant de naissance du premier germe. Le paragraphe 7 concerne les difficultés de l'ajustement.

6 L'évaluation du modèle

Nous disposons d'un modèle probabiliste que l'on peut évaluer par simulation stochastique.

6.1 Principe de la simulation sur un tore

Notation 7

Soient $a, b > 0$.

Soit $S = [0, a] \times [0, b]$ telle que :

- i) $\forall x \in [0, a]$, les points $A \begin{pmatrix} x \\ 0 \end{pmatrix}$ et $A' \begin{pmatrix} x \\ b \end{pmatrix}$ sont confondus
- ii) $\forall y \in [0, b]$, les points $B \begin{pmatrix} 0 \\ y \end{pmatrix}$ et $B' \begin{pmatrix} a \\ y \end{pmatrix}$ sont confondus

La Notation 7 définit une surface d'un grain torique, surface sur laquelle il est facile de simuler des processus car elle ne possède pas de « bord ».

Notation 8

Soient $n, m \in \mathbb{N}^*$.

On note $\forall (i, j) \in [1, n] \times [1, m]$, $S^{i,j} = \left[\frac{(i-1)a}{n}, \frac{ia}{n} \right] \times \left[\frac{(j-1)b}{m}, \frac{jb}{m} \right]$.

La Notation 8 définit le pavage « carré » illustré sur la figure 2. Chaque site est de surface identique $s_0 = \frac{a*b}{n*m}$. Ce pavage contient $n*m$ sites.

Notation 9

On note $\forall (i, j) \in [1, n] \times [1, m]$, $V^{i,j} = \{S^{i-1,j}, S^{i+1,j}, S^{i,j-1}, S^{i,j+1}\}$ avec les conventions

suivantes : $\forall j \in [1, m]$, $\begin{cases} S^{n+1,j} = S^{1,j} \\ S^{0,j} = S^{n,j} \end{cases}$ et $\forall i \in [1, n]$, $\begin{cases} S^{i,m+1} = S^{i,1} \\ S^{i,0} = S^{i,m} \end{cases}$.

Les sites voisins $S^{i-1,j}, S^{i+1,j}, S^{i,j-1}, S^{i,j+1}$ seront appelés respectivement les voisins Est, Ouest, Nord et Sud du site $S^{i,j}$.

La Notation 9 définit la structure de voisinage.

Objectif : on désire obtenir la réalisation $(x_k)_{k \geq 0}$ de la chaîne $(X_k)_{k \geq 0}$ où $\forall k \geq 0$, X_k est la matrice aléatoire représentant la surface du grain à l'instant $k\Delta t$ telle que :

- $X_k = (X_k^{i,j})_{(i,j) \in [1,n] \times [1,m]} \in \mathfrak{M}_{n \times m}$,
- $\forall (i,j) \in [1,n] \times [1,m]$, l'élément $X_k^{i,j}$ représente l'état du site $S^{i,j}$ à l'instant $k\Delta t$.
 $X_k^{i,j} = 1$ indique la présence d'un défaut sur le site considéré, $X_k^{i,j} = 0$ caractérise l'absence d'un défaut.

Commentaires :

On rappelle que les paramètres $\chi, \beta, (\alpha_N, \alpha_S, \alpha_E, \alpha_O)$ et Δt caractérisent respectivement :

- l'apparition des défauts, χ s'exprime en nombre de défauts par unité de surface et par unité de temps,
- l'attraction des défauts : plus β est fort et plus les défauts auront tendance à se regrouper,
- la mobilité intrinsèque des défauts au sein de la structure : elle ne tient pas compte de l'attraction des défauts. α_N (resp. $\alpha_S, \alpha_E, \alpha_O$) représente la probabilité pour un défaut de bouger vers le voisin Nord (resp. Sud, Est, Ouest).
- L'intervalle de temps Δt qui sépare deux instants successifs.

Pour la simulation on utilisera le paramètre de la loi de Bernoulli q qui dépend de χ et de Δt .

Initialisation des paramètres

$$\Delta t, \chi, \beta, (\alpha_N, \alpha_S, \alpha_E, \alpha_O)$$

$$\text{On pose } q = 1 - \exp\left(-\chi \frac{a * b}{n * m} \Delta t\right).$$

Initialisation la boucle sur le temps

Soit $k=0$, on pose $\forall (i, j) \in [1, n] \times [1, m], x_0^{i,j} = 0$.

BOUCLE sur les pas de temps $k = k+1$

On pose $d_{k-1} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m x_{k-1}^{i,j}$ le nombre de défauts présents sur l'image x_{k-1} à l'instant $(k-1)\Delta t$.

On note $(i_1, j_1), \dots, (i_{d_{k-1}}, j_{d_{k-1}})$ les indices des sites présentant un défaut.

- **Simulation** uniforme d'une permutation de $\{1, \dots, d_{k-1}\}$ dans $\{1, \dots, d_{k-1}\}$. On note $(\sigma(1), \dots, \sigma(d_{k-1}))$ le résultat de la permutation.
- **Simulation** de $\tilde{X}_{k-1}$, surface du grain après **migration** de l'ensemble des défauts :
 - génération de $k-1$ nombres aléatoires uniformes dans $[0,1]$: $\mathcal{E}_{\sigma(1)}, \dots, \mathcal{E}_{\sigma(d_{k-1})}$.
 - $\tilde{x}_{k-1}$ est le résultat de la migration du défaut présent en $\sigma(1)$, puis de celui en $\sigma(2), \dots$ et celui en $\sigma(d_{k-1})$.
- **Simulation** de Y_{k-1} caractérisant l'**apparition** des nouveaux défauts pendant $[(k-1)\Delta t, k\Delta t]$:
 - génération de $n * m$ nombres aléatoires uniformes dans $[0,1]$: $(v_{i,j})_{(i,j) \in [1,n] \times [1,m]}$.
 - $\forall (i, j) \in [1, n] \times [1, m] \quad y_{k-1}^{i,j} = 1_{v_{i,j} > p}$.

On pose $x_k = \max(\tilde{x}_{k-1}, y_{k-1})$

FIN de la BOUCLE sur les pas de temps

Ainsi, de proche en proche on obtient l'évolution de l'état de la surface du grain en fonction du temps.

6.2 Exemples de simulation

On considère le cas suivant :

- la surface du grain est caractérisée par la partie $[0,1] \times [0,1]$ de $\mathbb{R}^2$ et est discrétisée en 50×50 sites de surface $s_0 = \frac{1}{50 \times 50} m^{-2}$,
- le temps est discrétisé en une suite d'intervalles de longueur $\Delta t = 1$,
- l'apparition des défauts est caractérisée par le paramètre de la loi de Bernoulli $q = 10^{-2.5}$ correspondant à un nombre $\chi = \frac{1}{s_0 \Delta t} \ln \left(\frac{1}{1-q} \right) = 1.4 \times 10^{-3.4}$ de défauts par unité de surface et par unité de temps,
- la migration des défauts est donnée par le système suivant :

$$\begin{cases} \alpha_N = \alpha_S = \alpha_E = \alpha_O = 0.15 \\ \alpha_C = 0.4 \end{cases}$$

Ainsi, d'après ce système de probabilité et sans tenir compte d'attraction éventuelle entre défauts, le défaut a 60% de chance de bouger et 40% de chance de rester sur place. A ce système on peut associer un coefficient de diffusion du défaut au sein de la structure, ce coefficient s'obtient de la façon suivante [Guyon-1991] :

$$\begin{aligned} D\Delta t &= E(\text{deplacement}^2) \\ \Leftrightarrow D\Delta t &= \alpha_N d_N^2 + \alpha_E d_E^2 + \alpha_S d_S^2 + \alpha_O d_O^2 \\ \Leftrightarrow D &= \frac{4\alpha d^2}{\Delta t} = 2.4 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

car le pavage est supposé carré et les probabilités homogènes en espace.

- l'attraction des défauts est caractérisée par le paramètre $\beta = 0.3$.

La simulation de l'apparition et de la migration des défauts s'arrête quand le premier germe est formé.

Il s'agit alors de définir le germe. C'est un regroupement de défauts caractérisé par une géométrie, disposition des défauts les uns par rapport aux autres et par un nombre de défauts. La géométrie et le nombre de défauts définissant le germe est un choix qui découle des informations cristallographiques et des propriétés des solides mis en jeu.

⁴ On remarque que γ est proportionnel à p en première approximation.

Par exemple, dans le cas d'un réseau atomique rectangulaire représenté par une simple grille où chaque case peut contenir un défaut, le germe peut avoir une géométrie en croix à 5 défauts, une géométrie en carré à 4 ou 9 défauts (figure 5) etc.

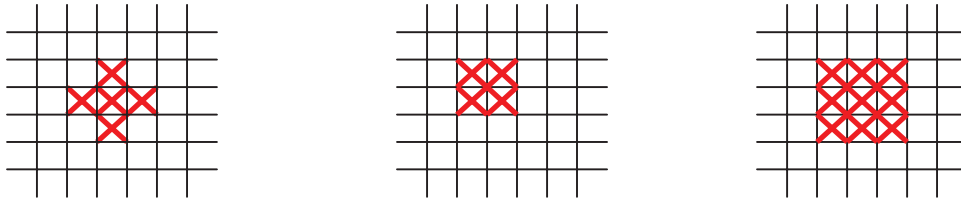


figure 5 Exemple de 3 germes de taille et de forme différentes

Trois exemples de la photographie de la surface du grain à l'instant où on observe la création du premier germe sont donnés ci-après sur la figure 6. Sur ces photographies les défauts sont représentés par des croix rouges. Le germe est un ensemble de croix rouge regroupés dans un cercle vert.

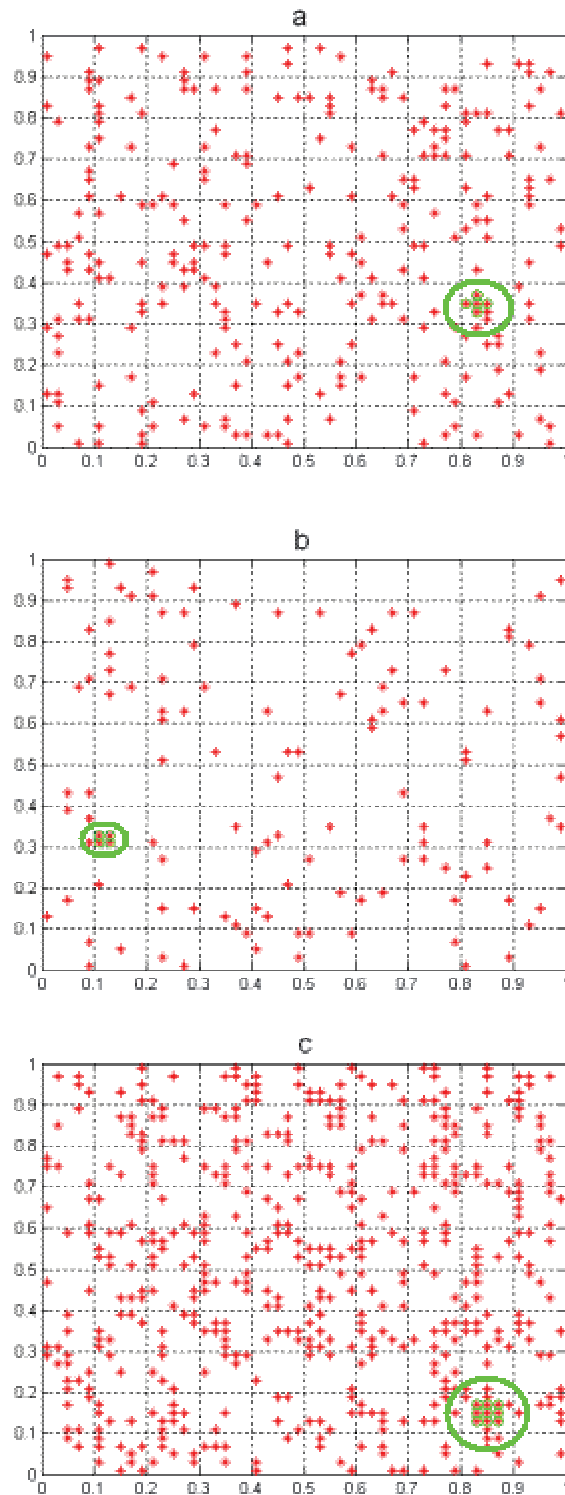


figure 6 a b c Photographies de la surface du grain à l'instant de formation du premier germe. La surface comporte 2500 sites élémentaires, les défauts sont représentés par une croix rouge. Le germe matérialisé par un cercle est formé de 5 défauts en croix sur la figure a, de 4 défauts en carré sur la figure b, de 9 défauts en carré sur la figure c.

Le **temps d'attente**, ou **temps de formation du premier germe**, avant la création du premier germe est une variable aléatoire. Il s'agit d'un temps d'arrêt de la chaîne de Markov. La figure 7 présente l'histogramme de 100 simulations de temps d'attente obtenues sur le jeu de paramètres introduit ci-dessus et en considérant que le germe est constitué de 5 défauts regroupés en croix. On remarque que la distribution de cet échantillon est très voisine de la distribution de loi normale (le test de Kolmogorov n'est pas rejeté). On notera cependant un écart sur les queues de distribution.

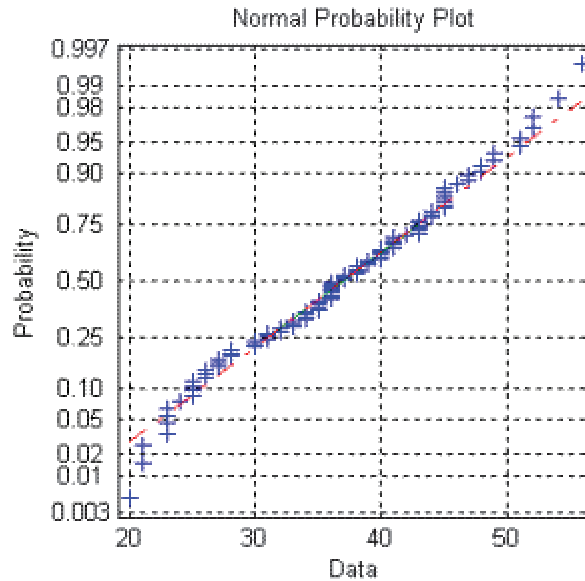


figure 7 présente la droite de Henri des 100 temps d'attente simulés.

6.3 Impact des paramètres sur le temps de formation du 1^{er} germe

On désire vérifier que les paramètres caractérisant l'apparition, la migration et l'attraction des défauts ont l'effet attendu sur le temps d'attente, temps de formation du premier germe.

Pour se faire, on se place dans le même cas que précédemment, le germe étant caractérisé par un regroupement en croix de 5 défauts et on fait varier les paramètres autour de la valeur

médiane introduite au paragraphe précédent :
$$\begin{cases} q = 10^{-2.5} \\ \alpha = 0.15 \\ \beta = 0.3 \end{cases}$$
 . Le domaine engendré par la

variation des paramètres et sur lequel on veut étudier le comportement du temps d'attente est le suivant : $[10^{-3}, 10^{-2}] \times [0.05, 0.25] \times [0, 0.6]$.

Interprétation de ce domaine d'étude :

- La plage de variation $[10^{-3}, 10^{-2}]$ pour q correspond à la plage suivante de variation pour χ : $[4,3 \times 10^{-4} m^{-2} s^{-1}, 4,3 \times 10^{-3} m^{-2} s^{-1}]$.
- La valeur 0.05 pour α implique un pourcentage total de migration de 20% alors que la valeur de 0.25 implique un pourcentage de migration de 100%. Dans ce dernier cas, le défaut est obligé de bouger, c'est à dire de permuter avec un de ses voisins. S'il est entouré de défauts, le résultat de la migration est fictif.
- Les bornes de la plage de variation de β correspondent d'une part à une absence totale d'attraction des défauts, les défauts migrent uniquement par mobilité intrinsèque, et d'autre part à une très forte attraction des défauts entre eux.

Sur ce domaine on étudie l'impact des paramètres en réalisant un plan d'expériences factoriel 2^3 [Montgomery-1997]. Le plan d'expérimentation est donné par le Tableau 1.

Expérience	q	α	β	n	forme
1	0,001	0,05	0	50	croix
2			0,6		
3		0,25	0		
4			0,6		
5	0,01	0,05	0		
6			0,6		
7		0,25	0		
8			0,6		

Tableau 1 Plan d'expérimentation pour déterminer l'impact des paramètres (apparition, migration, attraction) sur le temps d'attente.

Les expériences sont ici toutes réalisées sur une surface comprenant 2500 sites et en considérant qu'un germe est constitué de 5 défauts en croix.

Une expérience est la simulation de 20 temps d'attente. L'obtention d'un temps d'attente résulte de la simulation de la chaîne de Markov, c'est-à-dire de la simulation de l'évolution temporelle de la surface du grain.

L'objectif de l'étude est de caractériser l'impact des paramètres sur la loi de la variable aléatoire « temps de formation du 1^{er} germe » encore appelée « temps d'attente ».

Etude qualitative :

Dans un premier temps, les allures des 8 distributions sont comparées visuellement en utilisant des box plots (intervalle interquartile contenant la médiane et prolongé avec le premier et le dernier déciles).

Les résultats, présentés sur la figure 8, sont :

- Les temps des distributions 1,2,3 et 4 sont beaucoup plus élevés que ceux des autres distributions. Or ces expériences correspondent à une apparition de défauts faible. Une apparition forte des défauts diminue le temps de formation du premier germe.

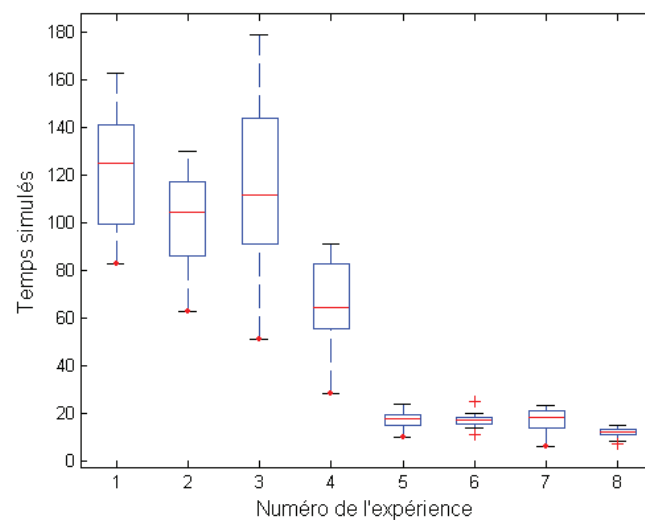


figure 8 Distributions (Box Plot) des 20 *temps d'attente* simulés sur 8 jeux de paramètres différents. Les jeux de paramètres sont issus d'un plan d'expériences factoriel complet à 3 facteurs et 2 niveaux par facteur.

- les valeurs de la 2^{ème} distribution sont plus faibles que celles de la première série. Il en est de même pour les valeurs de la 4^{ème} distribution (resp. 6^{ème} et 8^{ème}) par rapport aux valeurs de la 3^{ème} distribution (resp. 5^{ème} et 7^{ème}). Ces distributions (expériences 1,3,5,7) correspondent à une attraction nulle des défauts. Ainsi, donner la possibilité aux défauts de s'attirer permet de diminuer le temps d'attente avant la formation du 1^{er} germe.
- l'effet de la mobilité intrinsèque s'obtient en comparant les distributions 2 et 4 par exemple. Les valeurs de la 2^{ème} distribution obtenue avec une faible mobilité sont plus fortes que celles de la 4^{ème} obtenue avec une forte mobilité : le temps d'attente est plus faible quand les défauts migrent aisément.

La dispersion et la moyenne des valeurs varient de la même façon d'une distribution à l'autre. Ainsi l'étude quantitative a été réalisée sur le logarithme des temps d'attente afin de stabiliser la dispersion. Les distributions des logarithmes sont présentés sur la figure 9.

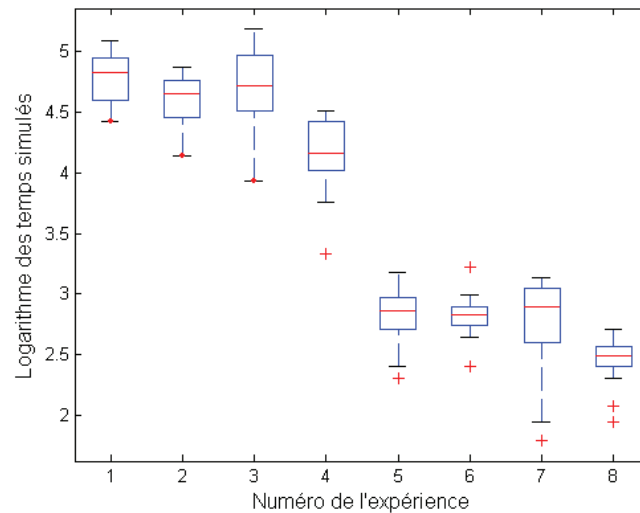


figure 9 Distributions (Box Plot) des 20 *logarithmes des temps d'attente* simulés sur 8 jeux de paramètres différents. Les jeux de paramètres sont issus d'un plan d'expériences factoriel complet à 3 facteurs et 2 niveaux par facteur.

Etude quantitative :

On désire maintenant quantifier l'influence des paramètres sur le temps d'attente. Cette quantification s'obtient par une étude classique de régression linéaire. Cette étude met en évidence un lien linéaire entre les paramètres et le logarithme des temps d'attente. La table d'analyse de variance [Box-1987] présentée en figure 10 montre que :

- la variabilité de la réponse est largement expliquée par la variabilité des facteurs, le R^2 ajusté est supérieur à 92%,
- les trois effets principaux sont significatifs, les p-valeurs sont très petites,
- les effets sont tous négatifs et valent $-0,92$; $-0,121$; $-0,1315$ pour l'apparition, la migration, l'attraction respectivement. Ces valeurs consolident les observations déjà faites : plus le nombre de défauts est grand, plus le mouvement des défauts au sein de la structure est aisé, plus l'attraction des défauts est forte et plus le temps qu'il faut attendre pour voir apparaître le premier germe est faible.

Table d'analyse de variance					
Source	df	SS	MS	F	p
Regression	3	141.8	47.27	637.2	0
Error	156	11.57	0.07418		
Total	159	153.4			

Coefficients			
Root MSE	0.2724	R-square	0.9246
		R-sq(adj)	0.9231

Paramètres estimés				
Predictor	Coeff	Stdev	t-ratio	p
intercept	3.64	0.02153	169	0
log(1/q)	-0.9243	0.02153	-42.93	0
α	-0.121	0.02153	-5.618	8.645e-008
β	-0.1315	0.02153	-6.108	7.702e-009

figure 10 Table d'analyse de variance du modèle suivant où $\varepsilon \sim N(0, \sigma^2)$:

$$\ln(Tps) = K_0 + K_1 \log\left(\frac{1}{q}\right) + K_2 \alpha + K_3 \beta + \varepsilon.$$

Remarque : quand on compare visuellement les distributions des logarithmes des temps d'attente, présentées sur la figure 9, on observe :

- le même impact décrit précédemment sur le niveau des séries,
- l'absence d'impact sur la dispersion des séries.

Conclusions :

Les résultats attendus ont bien été démontrés :

- plus l'apparition des défauts est élevée et moins le temps d'attente est long,
- plus la mouvement des défauts au sein de la structure cristalline est aisé et moins le temps d'attente est long,
- plus l'attraction des défauts est forte et moins le temps d'attente est long.

Cette étude est une première approche de la dépendance existant entre les paramètres et le logarithme des temps d'attente.

Impact de la taille de la surface :

On reprend l'exemple de simulation présenté au paragraphe 6.2 en considérant une surface 4 fois plus grande. La surface est alors la partie $[0,2] \times [0,2]$ de $\mathbb{R}^2$ discrétisée en 100×100 sites. La surface élémentaire d'un site est ainsi conservée et égale à $s_0 = \frac{1}{50 \times 50} m^{-2}$. Les valeurs des autres paramètres sont également conservées : $\Delta t = 1$, $q = 10^{-2.5}$, $\alpha = 0.15$, $\beta = 0.3$ et un germe est un regroupement en croix de 5 défauts. On compare alors les deux distributions des temps de formation du premier germe. Les résultats sont présentés sous forme de Box Plot sur la figure 11.

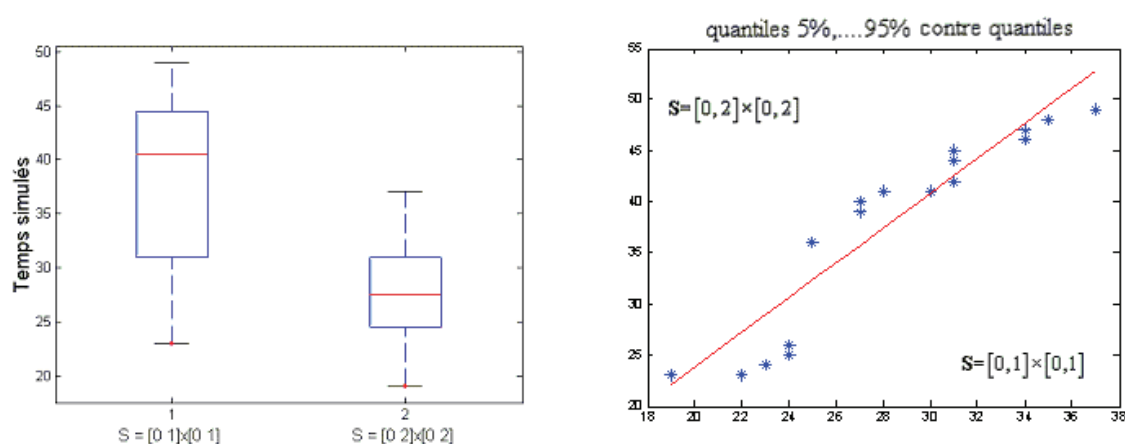


figure 11 Deux distributions des 20 temps d'attente simulés (box plots et qq plots), dans le premier cas sur la surface $[0,1] \times [0,1]$ à 2500 sites et dans le deuxième cas sur la surface $[0,2] \times [0,2]$ 4 fois plus grande à 10000 sites.

La principale différence entre les deux distributions représentées sur la figure 11, est l'écart entre les niveaux des séries. Les temps de formation du premier germe sont plus faibles quand la surface est plus grande. En effet, on peut partitionner la surface $[0,2] \times [0,2]$ en quatre parties de même aire, sur chaque élément de la partition on observe la date de formation du premier germe, et aux effets de frontières près, le temps d'attente est la plus petite de ces quatre dates observées, il est donc plus petit que une seule de ces dates. Ce phénomène est abordé plus en détail dans la section suivante.

Impact de la géométrie du germe :

On reprend, une fois encore, l'exemple de simulation présenté au paragraphe 6.2 en modifiant la forme du germe. La surface est la partie $[0,1] \times [0,1]$ de $\mathbb{R}^2$ discrétisée en 50×50 sites de surface $s_0 = \frac{1}{50 \times 50} m^{-2}$. Les autres paramètres ont les valeurs suivantes : $\Delta t = 1$, $q = 10^{-2.5}$, $\alpha = 0.15$, $\beta = 0.3$. On compare alors trois distributions des temps de formation du premier germe : dans le premier cas le germe est un carré de 4 défauts (figure 6a), dans le deuxième cas le germe est une croix de 5 défauts (figure 6b) et dans le troisième cas le germe est un carré de 9 défauts (figure 6c). Les résultats sont présentés sous forme de box plots sur la figure 12.

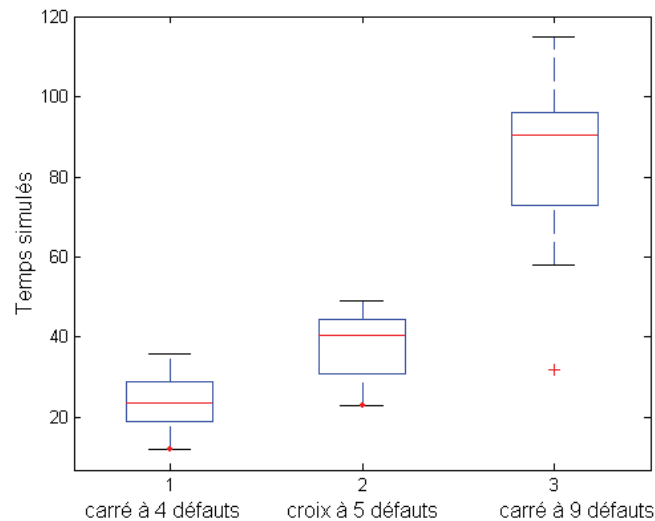


figure 12 Trois distributions des 20 temps d'attente simulés pour trois formes de germe différentes : le carré à 4 défauts, la croix à 5 défauts et le carré à 9 défauts.

La figure 12 présente l'impact évident de la forme du germe sur le temps de formation du premier germe. Plus la taille est grande et plus le temps est long avant d'observer un regroupement de défauts suffisant à la formation d'un germe.

Résumé du paragraphe :

On vient de proposer un modèle probabiliste pour le phénomène de germination en cinétique hétérogène. Ce modèle a pour premier objectif de comprendre le processus de germination. On a donc proposé un modèle microscopique, basé sur l'hypothèse suivante : localement le changement de phase s'effectue si la structure cristalline est instable, fragilisée. Or l'instabilité est créée par la présence de défauts au sein du réseau cristallin. Quand localement, le nombre de défauts présents est suffisant, le changement de phase s'effectue. On suppose donc qu'un germe est un agglomérat ou regroupement de défauts sur la surface du grain. Ainsi pour modéliser le phénomène de germination, on a modélisé deux phénomènes existants : l'apparition des défauts et la migration de ces défauts. On a donné les propriétés de ce modèle permettant de l'évaluer par simulation stochastique. On a donné des exemples de simulations et étudié la sensibilité de la germination aux variations des paramètres de la simulation, la germination étant résumée à l'instant de formation du premier germe. Il convient maintenant de parler d'ajustement où comment estimer de façon « raisonnable » les paramètres du modèle ?

7 Les difficultés de l'ajustement

Pour effectuer l'ajustement on se place dans le cas du sulfate de lithium monohydraté. Les expériences sont effectuées sur des monocristaux, c'est-à-dire sur un seul grain, les grains étant suffisamment gros pour être dissociés les uns des autres. Afin de réaliser l'ajustement dans les meilleures conditions possibles il s'agit de recueillir le maximum de données concernant le solide. Ces données servent :

- d'une part à renseigner certains éléments de la simulation comme la taille d'un site élémentaire, la taille de la surface totale du grain, la forme d'un germe etc.,
- d'autre part à trouver le meilleur point d'initialisation possible pour l'optimisation, optimisation nécessaire à tout ajustement.

La figure 13 montre l'évolution du degré d'avancement de deux grains en fonction du temps. Le degré d'avancement est nul tant que la réaction n'a pas commencé. Il vaut 1 quand la totalité du solide réactif est transformée.

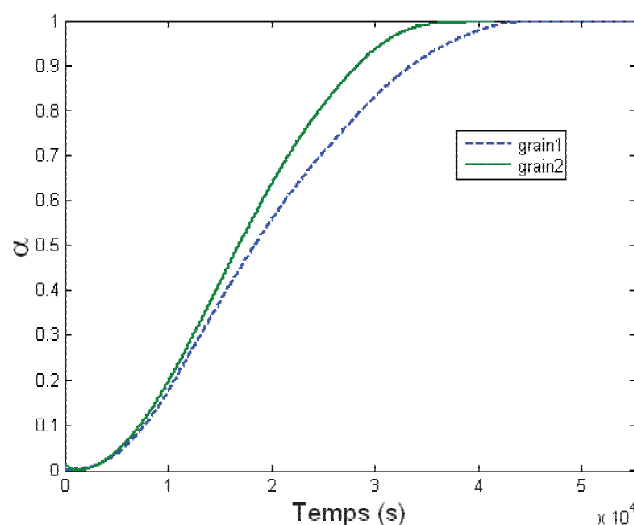


figure 13 Evolution du degré d'avancement en fonction du temps pour deux grains de Sulfate de Lithium.

Discretisation de la surface :

L'observation cristallographique du sulfate de lithium nous renseigne sur les caractéristiques géométriques d'un site élémentaire. Dans le cas du sulfate de lithium le défaut est une lacune d'une molécule d'eau. Or une maille cristallographique contient deux molécules d'eau. Le site élémentaire pour un défaut occupe donc la moitié de la surface d'une maille. Comme le

montre la figure 14, le maillage est rectangulaire. Le maillage et la structure de voisinage sont représentés sur figure 15. Les dimensions et la surface du site sont les suivantes, en notant la largeur du rectangle d_E (E comme ouest) et la longueur d_N (N comme Nord) :

$$\begin{cases} d_N = 8.32 \times 10^{-10} \\ d_E = 2.42 \times 10^{-10} \end{cases} \text{ et } s_0 = d_N \times d_E$$

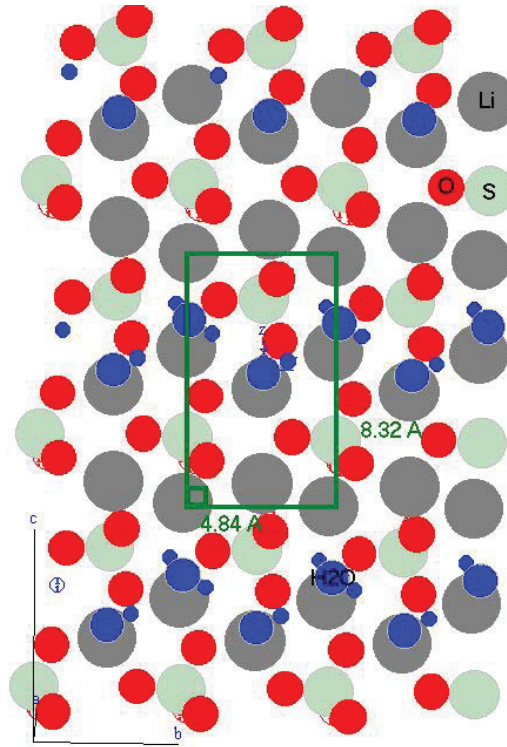


figure 14 Plan cristallographique (-1,0,1) : les symboles des atomes de soufre, de lithium, d'oxygène et des molécules d'eau sont indiqués sur le schéma (en haut à droite). La maille cristallographique est représentée par le rectangle central.

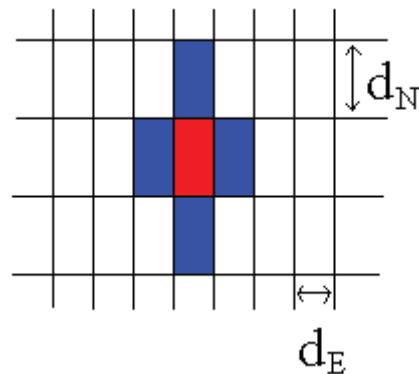


figure 15 Pavage et structure de voisinage utilisés dans la modélisation de la germination de la déshydratation du sulfate de lithium.

De plus, on connaît la surface d'un grain grâce à la mesure de sa masse et à la connaissance de sa masse volumique, on peut donc évaluer le nombre de sites élémentaires qu'elle totalise.

Exemple : une des expériences de déshydratation a été réalisée sur un grain ayant les

dimensions suivantes : $\begin{cases} \text{longueur} = 2010 \mu m \\ \text{largeur} = 1300 \mu m \\ \text{épaisseur} = 350 \mu m \end{cases}$, donc une surface totale de $7.54 \times 10^{-6} m^2$ et

donc un nombre de sites élémentaires de l'ordre de 4×10^{13} .

Discretisation du temps :

A priori, le temps de réaction pour la transformation d'un grain de sulfate de lithium est de l'ordre d'une vingtaine de minutes comme le montre la figure 13. Le pas de temps doit être nettement plus petit afin que les hypothèses de migration et d'apparition entre deux instants successifs soient réalistes. Le pas de temps Δt est un paramètre à évaluer.

Apparition des défauts :

Dans le cas du sulfate de lithium, l'apparition des défauts correspond à la disparition des molécules d'eau. Pour renseigner le phénomène d'apparition il faudrait pouvoir connaître les valeurs de l'un ou l'autre des paramètres suivants :

- q : la probabilité de départ d'une molécule d'eau pendant Δt ,
- χ le nombre moyen de molécules d'eau à partir par unité de surface et par unité de temps.

Ces valeurs ne sont pas faciles à évaluer directement.

Mouvement des défauts :

Quantifier le mouvement des défauts revient, dans notre exemple, à quantifier le mouvement des molécules d'eau au sein du solide hôte.

D'une part, les données que l'on trouve dans la littérature concernent le coefficient de diffusion de l'eau dans un solide et il est évalué à $D = 10^{-12} m^2 s^{-1}$ (voire $10^{-13} m^2 s^{-1}$). Ce coefficient est relié au déplacement par la relation suivante [Guyon-1993] :

équation 1 Relation entre le coefficient de diffusion et le déplacement aléatoire

$$D\Delta t = E\left(\overline{OP^2}\right) \text{ où } \begin{cases} O \text{ est la position initiale de la molécule} \\ P \text{ est la position de la molécule après } \Delta t \end{cases}$$

On note que le déplacement de la molécule est aléatoire, donc la position du point P aussi et donc la norme du vecteur $\overrightarrow{OP}$.

D'autre part, l'observation de la figure 14 montrant que sur l'axe Nord-Sud deux molécules d'eau successives sont séparées par un atome de Lithium, fait supposer que le déplacement est beaucoup plus aisé dans la direction Est-Ouest que dans la direction Nord-Sud. Supposons qu'il existe un coefficient de proportionnalité $\lambda > 1$ tel que $D_{E-O} = \lambda D_{N-S} = D$ où D_{E-O} (resp. D_{N-S}) représente la diffusion des molécules suivant l'axe Est-Ouest (resp. Nord-Sud).

Soit $(\alpha_N, \alpha_S, \alpha_E, \alpha_O, \alpha_C)$ le jeu de paramètres caractérisant la mobilité intrinsèque des défauts. α_N (resp. $\alpha_S, \alpha_E, \alpha_O, \alpha_C$) représente la probabilité pour un défaut de se déplacer vers le nord (resp. sud, est, ouest ou de rester sur place), en l'absence d'attraction des défauts.

Si on suppose de plus que le déplacement moyen est nul, c'est-à-dire que $\alpha_N = \alpha_S$ et $\alpha_E = \alpha_O$

alors la relation de l'équation 1 entraîne les relations suivantes $\alpha_N = \frac{D\Delta t}{2\lambda d_N^2}$ et $\alpha_E = \lambda \frac{d_N^2}{d_E^2} \alpha_N$.

Ainsi en ce qui concerne l'ajustement, pour un pas de temps donné, si on suppose λ connu, le jeu de paramètres caractérisant la mobilité des défauts se réduit un seul paramètre : le coefficient de diffusion dont on connaît l'ordre de grandeur.

Attraction des défauts :

Nous n'avons trouvé aucune donnée physique connue à rapprocher du paramètre β .

Ainsi tous ces renseignements permettent de calibrer :

- $N = 4 \times 10^{13}$: le nombre de sites,
- $d_N = 8.32 \times 10^{-10} m$ et $d_E = 2.42 \times 10^{-10} m$ les dimensions du site élémentaire,
- $s_0 = 2.013 \times 10^{-19} m^{-2}$ la surface élémentaire d'un site.

Pour un pas de temps Δt donné, les paramètres à estimer sont :

- α tel que
$$\begin{cases} \alpha_N = \alpha_S = \alpha \\ \alpha_E = \alpha_O = \lambda \frac{d_N^2}{d_E^2} \alpha \end{cases}$$
 avec $\frac{D\Delta t}{2\lambda d_N^2}$ comme point d'initialisation pour α ,
- χ (ou q) et β dont les valeurs initiales ne sont pas connues.

Ces données posent d'emblée le problème du nombre gigantesque de sites élémentaires que compte la surface d'un monocristal.

7.1 Le nombre de sites élémentaires est très grand

La surface d'un grain de sulfate de lithium sur laquelle on veut caractériser le processus de germination est immense. Elle contient un nombre de sites gigantesque (10^{13} sites). Simuler l'évolution temporelle de l'état de chacun de ces sites par simulation stochastique est complètement illusoire.

Il faut alors cibler plus précisément le besoin. Le besoin est celui de caractériser la germination. Le processus spatial et temporel de l'apparition et la migration des défauts ne nous intéresse pas en tant que tel. Ce que l'on cherche à atteindre est bel et bien la loi du processus de germination. Dans un premier temps il convient donc de déterminer la loi de la date de formation du premier germe.

7.1.1 Définitions et position du problème

Définition 7

On définit, à l'instant $k\Delta t$, la fonction g_i qui caractérise la présence d'un germe au site S^i et la fonction g qui caractérise la présence d'un germe sur S par :

$$\forall k \geq 0, g_i(X_k) = \begin{cases} 1 & \text{si } X_k^i = X_k^{i_1} = \dots = X_k^{i_v} = 1 \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

$$\forall k \geq 0, g(X_k) = \begin{cases} 1 & \text{si } \exists i \in [1, N] \text{ tel que } g_i(X_k) = 1 \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

Où le processus $(X_k)_{k \geq 0}$ est défini dans la Définition 6.

Définition 8

Soit $\tau(S)$ la date de formation du premier germe, $\tau(S)$ est un temps d'arrêt de la chaîne de Markov défini par :

$$\tau(S) = \min \{k \geq 0, g(X_k) = 1\}$$

Objectif :

Le problème que l'on cherche à résoudre est la détermination par la simulation de la loi de $\tau(S)$. Or pour simuler une réalisation de cette variable aléatoire il faut simuler toute la chaîne

de Markov, c'est-à-dire l'évolution temporelle de la surface du grain. Ce qui est irréalisable compte tenu du nombre gigantesque de sites élémentaires.

7.1.2 Une perspective de résolution

Afin d'accéder à sa loi, l'idée serait de diviser S en sous-surfaces $S^{(1)}, \dots, S^{(M)}$ et de calculer τ sur chacune des sous-surfaces.

Hypothèse 3

On suppose que la surface S à N sites s'écrit :

$$S = \bigcup_{i \in [1, M]} S^{(i)} \text{ où } \forall i \in [1, M], S^{(i)} = \left\{ S^{\frac{(i-1)N}{M}+1}, \dots, S^{\frac{iN}{M}} \right\}.$$

Par l'Hypothèse 3 on suppose qu'il existe une partition de S en M parties $S^{(1)}, \dots, S^{(M)}$ à $\frac{N}{M}$ sites chacune.

Définition 9

En reprenant l'Hypothèse 3 et la Définition 7, on définit $\tau(S^{(i)})$, date de formation du premier germe sur $S^{(i)}$, par :

$$\tau(S^{(i)}) = \min \left\{ k \geq 0, \exists j \in \left[1, \frac{N}{M} \right], g_l(X_k) = 1 \text{ où } l = (i-1)\frac{N}{M} + j \right\}$$

De même que $\tau(S)$, $\tau(S^{(i)})$ est une variable aléatoire. Et de façon évidente, on a :

Proposition 3

En reprenant la Définition 8,

$$\tau(S) = \min \left\{ \tau(S^{(1)}), \dots, \tau(S^{(M)}) \right\}$$

Ce résultat est cohérent avec ce qui a été observé sur la figure 11, où le temps d'attente est plus faible quand la surface est plus grande.

On remarque donc que $\tau(S)$ à une structure particulière : c'est le minimum de M variables aléatoires. Pour déterminer la loi de $\tau(S)$, il faut alors déterminer la loi de chacune de ces variables et leur comportement collectif.

Proposition 4

$\tau(S^{(1)}), \dots, \tau(S^{(M)})$ sont des variables aléatoires de même loi, mais non indépendantes.

Preuve :

Les variables $\tau(S^{(1)}), \dots, \tau(S^{(M)})$ sont de même loi car le processus spatial $(X_k^i)_{i \in [1, N]}$, sur lequel elles sont définies, est stationnaire.

Elles ne sont pas indépendantes car les structures de voisinages de $S^{(1)}, \dots, S^{(M)}$ ne sont pas disjointes. En effet, $\exists j \in [1, M]$ tel que $S^j \in S^{(1)}$ et $V^j \not\subset S^{(1)}$. Ce sont les phénomènes de frontières.

D'un point de vue probabiliste, les conséquences sont alors les suivantes :

- l'état de la partie $S^{(m)}, m \in [1, M]$ à l'instant $k\Delta t$ dépend de l'état des surfaces $S^{(1)}, \dots, S^{(M)}$ à travers le processus de migration. En effet, la migration d'un défaut s'effectuant dans le voisinage, le défaut qui appartient à la partie $S^{(m)}, m \in [1, M]$ n'est pas assuré d'appartenir encore à cette partie après la migration.
- L'observation d'un germe sur $S^{(m)}, m \in [1, M]$ à l'instant $k\Delta t$ dépendant de l'état de $S^{(m)}$ et aussi de $S^{(1)}, \dots, S^{(M)}$ à l'instant $k\Delta t$ car les structures de voisinage se chevauchent.

Prospective

- Si les variables $\tau(S^{(1)}), \dots, \tau(S^{(M)})$ peuvent être supposées indépendantes alors la loi de $\tau(S)$ est proche de l'une des lois asymptotiques suivantes : Weibull, Gumbel, ou Frechet. Afin d'estimer le processus $(X_k)_{k \geq 0}$, il faut alors relier les paramètres $\chi, \beta, (\alpha_N, \alpha_S, \alpha_E, \alpha_O)$ à ceux de la loi asymptotique.
- Quantifier l'hypothèse d'indépendance asymptotique.

Commentaires :

Le fait que les variables $\tau(S^{(1)}), \dots, \tau(S^{(M)})$ puissent être supposées comme presque indépendantes quand $M \ll N$ est évident. En effet, dans ce cas, les « phénomènes frontières », c'est à dire les chevauchements des voisinages pour les sites en bordure de domaine sont négligeables. Il faudrait quantifier cette indépendance dans le cadre du théorème sur les lois max-stables précédemment évoqué. Une première simulation a été effectuée dans le but de vérifier cette supposition.

Pour cela on introduit la définition suivante :

Définition 10

Soient $\tilde{\tau}^{(1)}, \dots, \tilde{\tau}^{(M)}$ sont M variables aléatoires indépendantes et de même loi telles que $\forall i \in [1, M], \tilde{\tau}^{(i)} = \tau(S')$ où S' est une surface à $\frac{N}{M}$ sites.

On pose alors $\tilde{\tau} = \min(\tilde{\tau}^{(1)}, \dots, \tilde{\tau}^{(M)})$

En reprenant, l'Hypothèse 3, on désire vérifier par la simulation que $\tau(S)$ est approximativement de même loi que $\tilde{\tau}$. On considère l'exemple de simulation présenté au paragraphe 6.2. La surface est divisée en sites élémentaires de surface $s_0 = \frac{1}{50 \times 50} m^{-2}$. Les autres paramètres ont les valeurs suivantes : $\Delta t = 1$, $q = 10^{-2.5}$, $\alpha = 0.15$, $\beta = 0.3$. Le germe est un regroupement de 5 défauts en croix.

La simulation d'une réalisation de $\tau(S)$ s'effectue en simulant le processus d'apparition et de migration des défauts sur $S = [0, 2] \times [0, 2]$ discrétisée en 100×100 sites élémentaires. $\tau(S)$ est le premier instant où on observe un germe sur la surface.

La simulation d'une réalisation de $\tilde{\tau}$ s'effectue en deux temps :

- on simule indépendamment quatre réalisations, notées $\tau^{(1)}, \dots, \tau^{(4)}$, de $\tau(S')$ où $S' = [0, 1] \times [0, 1]$ discrétisée en 50×50 sites élémentaires.
- $\tilde{\tau}$ est alors la plus petite de ces quatre valeurs.

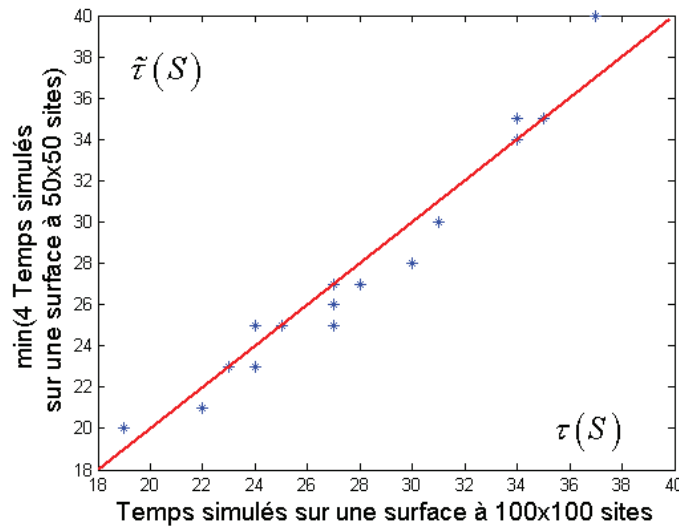


figure 16 Comparaison des quantiles simulés 5%, 10%, ..., 95% de la loi de $\tilde{\tau}$ contre ceux de la loi de $\tau(S)$. Les spécifications de la simulation sont dans le texte.

La figure 16 montre la comparaison de ces distributions à l'aide d'un tracer quantile contre quantile. Malgré un intervalle $\Delta t = 1$ trop grand, Les distributions semblent se superposer. On remarquera cependant que l'intervalle de temps $\Delta t = 1$ est trop grossier pour tenir compte de ce résultat.

En supposant que ce résultat soit confirmé et généralisé, on pourra à l'avenir obtenir, de façon approchée, la loi de $\tau(S)$ en simulant $\tilde{\tau}$, c'est à dire en simulant M fois le processus de germination sur une surface à $\frac{N}{M}$ (surface de taille bien plus petite que la surface totale) puis en considérant le minimum de ces M valeurs.

On retrouve plus des détails sur les lois asymptotiques de valeurs extrêmes dans [Breiman-1992].

On peut donc envisager pouvoir résoudre le problème pour la date de formation du premier germe. Cependant, si on veut modéliser la dynamique du processus global de germination/croissance, c'est beaucoup plus difficile.

7.2 La mesure est macroscopique

On montre qu'on pourra vraisemblablement à l'avenir atteindre la loi de $\tau(S)$, date d'apparition du premier germe par simulation. La question qui se pose alors tout naturellement est la suivante : est-ce une quantité physiquement observable ? Est ce que $\tau(S)$ est mesurable ? Si non, que peut on observer expérimentalement ? Quelles grandeurs peut on mesurer ? Deux techniques sont actuellement utilisées pour obtenir des informations :

1°) L'observation au MEB (microscope électronique à balayage)

A un instant donné, on peut arrêter la réaction et observer l'état de la surface du grain par microscopie. Cependant il est très peu probable qu'on arrête la réaction au moment où le tout premier germe vient de se former. Cette technique permet donc d'établir le modèle de transformation (croissance anisotrope ou isotrope par exemple) par des photographies ponctuelles de l'état de la surface mais ne permet pas d'accéder à $\tau(S)$.

2°) La thermogravimétrie

On mesure, à l'aide d'une thermobalance, l'évolution temporelle de la perte de masse. En effet, le solide A et le solide B n'ayant pas la même masse molaire, la transformation de A en B s'accompagne d'un changement de masse, une perte de masse en général. Dans le cas du sulfate de lithium, le solide se déshydrate petit à petit. La réaction s'accompagne donc d'une perte de masse. En utilisant la stœchiométrie de la réaction et les masses molaires des composés chimiques, on peut transformer judicieusement les données relatives à la perte de masse en une courbe donnant le degré d'avancement en fonction du temps. Sur cette courbe on peut repérer des instants bien particuliers :

- le moment où l'état d'avancement de la réaction est égal à 5% (voir plus petit si la précision de la thermobalance (bruit d'instrumentation) permet de détecter de très petites variations de masse),
- l'instant de demi-réaction : la moitié de la poudre est transformée,
- l'instant où la quasi totalité de la poudre (ou du solide initial) est transformée.

Ces deux techniques, quoique très utiles d'un point de vue cinétique ne permettent pas d'accéder à la grandeur que l'on veut simuler : la date de formation du premier germe. En effet, la thermogravimétrie est une mesure d'un phénomène macroscopique car décelable par

simple pesée de la perte de masse. L'instant d'apparition du premier germe est quant à lui une grandeur microscopique. Ces deux grandeurs ne peuvent être mises en relation directement.

7.3 Retour d'expériences : quelles sont les perspectives ?

Les paragraphes précédents présentent plusieurs difficultés relatives à l'ajustement. Les difficultés relèvent des sens direct et indirect.

Tout d'abord, la principale difficulté du sens direct est la suivante. Le modèle que l'on propose repose sur une description fine des phénomènes qui conduisent, le suppose-t-on, à la formation d'un germe. Ces phénomènes d'apparition et de migration de défauts à la surface du grain sont des phénomènes microscopiques, ils relèvent de l'échelle cristallographique. Or la surface d'un grain comporte un nombre gigantesque de mailles cristallographiques, ce nombre énorme rend difficile la simulation.

La deuxième difficulté relève de l'inadéquation entre la mesure expérimentale qui est macroscopique (perte de masse décelable par la thermobalance) et la grandeur microscopique (date de naissance du premier germe) à laquelle on peut accéder par simulation.

Les perspectives de notre travail concernent donc la résolution de ces deux difficultés.

Concernant la simulation, le travail a été tout juste entamé dans le sens du paragraphe 7.1. Il faudra par la suite envisager d'utiliser des algorithmes de simulation MCMC de type Métropolis [Guyon-1993].

En ce qui concerne la deuxième difficulté, les pistes de travail sont nombreuses et diverses :

- Tout d'abord, il est possible de travailler sur l'aspect expérimental. Il existe des techniques d'observation microscopique plus élaborées que le MEB qui permettraient d'observer l'évolution de la surface du grain en temps réel. Il s'agit de la microscopie environnementale.
- D'autre part, on peut intégrer la simulation du phénomène microscopique de germination au sein du phénomène macroscopique de germination/croissance. Pour ce faire un travail approfondi sur la loi du processus de germination est nécessaire. Il s'agit d'étudier le processus global de germination, processus d'apparition des germes dans l'espace (surface du grain) et dans le temps. Le processus de germination utilisé jusqu'à présent, et modélisé par un processus de Poisson, repose sur une vitesse de germination constante dans le temps, ceci se

traduisant par l'apparition de germes à des dates telles que l'intervalle de temps qui sépare l'apparition successive de deux germes est de la loi exponentielle, de paramètre constant. Il est maintenant important d'étudier le comportement probabiliste de la série des dates d'apparition des germes en tenant compte du nouveau modèle, c'est à dire qu'un germe est un regroupement de défauts, ceux-ci naissent et migrent en surface. On s'attend à ce que l'instant qui sépare deux dates consécutives diminue avec le temps. En effet, le nombre de défauts présents en surface augmente avec le temps, la formation d'un germe est de plus en plus aisée avec le temps, la vitesse de germination est alors certainement une fonction croissante du temps. Concrètement, afin de simuler le processus de germination/croissance, on procède en deux étapes. La première étape consiste à simuler en surface le processus de germination : on détient alors la réalisation d'un historique d'instant et de lieux de germes apparus. Dans une seconde étape, cet historique vient remplacer la réalisation du processus de Poisson dans la simulation usuelle de germination/croissance.

L'une ou l'autre de ces deux idées devraient permettre l'ajustement entre le modèle et la mesure expérimentale :

- L'ajustement permettrait d'infirmer le modèle aujourd'hui proposé et de comprendre enfin les étapes chimiques nécessaires à la formation d'un germe. On pourrait alors proposer des lois comportementales reliant les facteurs externes de température et de pression à la vitesse de germination.
- Les paramètres du modèles seraient estimés, le modèle inféré pourrait être utilisé comme modèle prédictif.

En résumé du chapitre :

Ce dernier chapitre de la thèse porte sur un phénomène peu étudié jusqu'à présent : la germination. L'objectif de ce travail est, dans un premier temps de comprendre le processus de germination qui intervient en compétition avec le processus de croissance dans le cadre de certaines transformations de poudre : décarbonatation du carbonate de calcium, déshydratation du sulfate de lithium monohydraté etc. Dans un deuxième temps, l'enjeu porte sur l'intégration des résultats de cette réflexion dans la modélisation de la dynamique globale de la transformation de poudre par germination/croissance. Les attentes portent sur un meilleur ajustement à l'expérience.

Conclusion

1 Les contributions scientifiques

De nombreux produits chimiques, produits de consommation courante comme la chaux ou produits plus spécifiques comme des composés radioactifs, sont obtenus par transformation thermique de solides divisés appelés poudres. A l'échelle industrielle, il est crucial de maîtriser la transformation de ces poudres pour limiter les temps et les coûts de fabrication tout en conservant une bonne qualité des solides transformés. C'est pour cela que les professionnels de l'industrie chimique sont demandeurs de modèles de réaction pour assurer prévision, suivi et contrôle de leur production. Afin de modéliser le réacteur industriel, c'est-à-dire le four au sein duquel se déroule la réaction chimique, il faut coupler les modèles d'échanges de matière et d'écoulements thermiques avec des modèles cinétiques réalistes (étude de la vitesse de la transformation).

Dans ce contexte, notre travail concerne la modélisation de la vitesse de la réaction chimique dans le cas où la transformation se déroule par germination aléatoire en surface et croissance isotrope. Les phénomènes mis en jeu étant complexes, la vitesse de réaction est difficile à expliciter et souvent, pour simplifier la modélisation du four, on lui attribue des lois simples et connues [Avrami-1939], [Avrami-1940], [Avrami-1941] qui ne sont pas justifiées. Quelques calculs ont été cependant développés par Mampel [Mampel-1940], mais ces calculs sont lourds et dépendent de la géométrie des grains de la poudre. Ils existent uniquement pour quelques formes particulières (sphère, cylindres etc.), on parle alors de modèle géométrique, ils ne concernent que certains modes de croissance (surface interne) et ne sont utilisables que dans le cas de conditions isotherme/isobare. Par exemple, il n'existe pas de modèle pour les quatre réactions suivantes :

- la décarbonatation du carbonate de calcium CaCO_3 : les grains sont cubiques et la taille variable d'un grain à l'autre,
- la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté $\text{Li}_2\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})$: les grains sont des plaquettes hexagonales,
- la réduction de l'octooxyde de triuranium U_3O_8 par l'ammoniac : l'étape qui limite la croissance est à l'interface externe,
- la réduction de l'octooxyde de triuranium U_3O_8 par l'hydrogène : le début de réaction se fait en conditions non isotherme, non isobare.

Contributions sur la modélisation de la vitesse de réaction

C'est pourquoi, la thèse se positionne tout d'abord, en réponse à ce manque du côté de la **modélisation**. Nous proposons d'écrire le degré d'avancement de la réaction sur un grain sous la forme d'une variable aléatoire qui dépend directement du processus de germination. L'écriture ainsi établie est générale : elle s'affranchit de toute considération géométrique et elle est valable pour des conditions non isotherme non isobare. Le comportement de la poudre s'interprète alors comme la mutualisation des comportements individuels des grains et le degré d'avancement de la réaction est l'espérance mathématique du degré d'avancement d'un grain.

Du point de vue de son **évaluation numérique**, comme toute espérance d'une variable aléatoire, cette écriture du degré d'avancement a l'avantage de s'évaluer numériquement en utilisant une méthode de Monte Carlo. Cette méthode, basée sur la simulation de variables aléatoires, conserve tout l'aspect générique du modèle : indépendance par rapport à la taille des grains, à leur forme, conditions de température et de pression dépendant du temps, etc. Cette méthode est très adaptable car les variables aléatoires simulées ont un sens physique. Il s'agit par exemple du nombre de germes, de la position de ces germes à la surface du grain, des instants de naissance de ces germes...Cependant, la souplesse d'une telle évaluation se paye par un temps de calcul élevé. Nous avons alors proposé un estimateur optimisé permettant de réduire considérablement ce temps calcul. Cet estimateur est de variance plus petite que l'estimateur naïf, donc il converge plus rapidement. La réduction de la variance s'est faite en utilisant des techniques de variables de contrôle et d'« importance sampling ». Les variables de contrôle sont basées sur le processus de Poisson et également, de façon plus originale, sur la forme des grains. L'idée est de se servir des calculs simples qui existent et qui portent sur des grains de forme sphérique pour accélérer la simulation pour les grains cubiques par exemple. Les résultats obtenus sur la réduction du temps de calcul sont bons, voire même très bons pour certaines plages de variation des paramètres.

Ainsi, ces travaux permettent de modéliser et d'évaluer la vitesse de réaction de certaines transformations chimiques restées jusqu'alors non étudiées. On a alors pu quantifier que les facteurs géométriques pris en compte dans le modèle ont un impact fort sur l'**estimation** des vitesses de germination et de croissance donc, par suite, sur la prévision des vitesses de transformation. De même, le fait de pouvoir évaluer le modèle dans des conditions de température et de pression évoluant avec le temps est un atout considérable, pour la raison,

toute simple qu'aucune réaction ne peut se dérouler entièrement en conditions isotherme et isobare et surtout parce que la température et la pression ne sont pas constantes dans le cadre industriel.

Contribution sur les méthodes d'ajustement

Dans un deuxième temps cette thèse se positionne en réponse à un manque de méthodes dans la démarche d'ajustement du modèle. Aujourd'hui, l'ajustement est fait par tâtonnement plus que méthodologiquement. On propose alors de réaliser l'ajustement en trois étapes : 1°) la caractérisation de la structure probabiliste du degré d'avancement mesuré, 2°) l'optimisation de la vraisemblance dont l'expression dépend directement de la structure probabiliste caractérisée, 3°) la propagation des incertitudes en utilisant le modèle probabiliste caractérisé. L'inférence statistique ainsi réalisée permet de caractériser de façon précise les paramètres du modèle et les incertitudes qui reposent sur ces estimations.

Ces travaux de thèse posent les prémices d'une telle étude sur l'inférence. En particulier, ils donnent une première quantification de la sensibilité de l'estimation à la variabilité des données expérimentales, données « support » à l'ajustement. La variabilité de ces données vient d'une part de l'instrument de mesure : la thermobalance, d'autre part elle vient de l'erreur de modèle : le modèle représente la réalité de façon trop idéaliste (nombre infini de grains dans la poudre, indépendance des transformations d'un grain à l'autre etc.).

Cependant, du fait de la non répétabilité de l'expérience, ces travaux ne constituent qu'une première étape vers un ajustement de qualité. Ils montrent aussi et surtout que la germination, gouvernée par le paramètre γ est estimée beaucoup moins précisément que la croissance, gouvernée par le paramètre ϕ .

Contribution sur l'étude de la germination

La variabilité de l'estimation du paramètre γ nous amène à remettre en cause le modèle Poissonien pour la germination. Ces travaux présentent ainsi une première réflexion vers un modèle microscopique plus précis que le modèle Poissonien, basé sur la dynamique spatio-temporelle d'apparition et de migration de défauts au sein de la structure cristalline. Le germe est un regroupement de défauts dans un certain voisinage, ce groupe est caractérisé par une forme géométrique et un nombre. L'espoir de ce travail sur la germination réside dans l'obtention d'une loi de germination différente de la loi Poissonienne et telle qu'elle permette un ajustement plus fiable.

2 Quelques perspectives

Deux modélisations sont introduites dans ces travaux de thèse :

- Le modèle de la transformation de poudre par germination aléatoire et croissance isotrope : la géométrie étant quelconque et les conditions de température et de pression non constantes dans le temps.
- Le modèle microscopique du processus de germination.

Ces deux modèles sont évalués par simulation stochastique : évaluation très souple mais lente. Dans le premier cas la simulation est possible car elle a été considérablement accélérée, l'optimisation reste lente cependant. Dans le deuxième cas, du fait du caractère microscopique (échelle du site cristallographique élémentaire), la simulation est très lourde, le nombre de sites élémentaires que contient la surface étant gigantesque. Certaines perspectives sont envisageables pour rendre possible la simulation et permettre l'évaluation de certaines grandeurs (temps de formation des premiers germes) qui sont à relier aux données expérimentales disponibles. L'ajustement de ce modèle proposé pour la germination sera la conséquence des résultats de travaux complémentaires.

3 La thèse au sein du projet Infotherm

Cette thèse s'est déroulée d'octobre 2000 à décembre 2004 au sein du département 3MI de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne. Elle s'est insérée au sein du projet Infotherm, projet pluriannuel regroupant trois départements de recherche et financé par trois entreprises : Pechiney, le Commissariat d'étude Atomique et Comhurex de la Cogema. Il convient donc de faire le bilan du déroulement de ce projet dont la fin est prévue pour juin 2005.

Objectif du projet :

L'objectif est de donner un outil logiciel de modélisation des réacteurs industriels.

Or comme le fonctionnement de ces fours se base sur un certain nombre de bilans faisant intervenir :

- d'une part, des échanges relatifs aux processus non réactionnels au sein du réacteur : écoulement des fluides, transfert des gaz, échanges thermiques avec les parois,

- d'autre part, des échanges de matières et de chaleurs directement liées à la vitesse de réaction,

pour modéliser le réacteur il faut modéliser ces deux problématiques puis les coupler.

Déroulement du projet :

Le projet s'est déroulé sur 6 ans de 1999 à 2005 avec deux réunions par an donnant l'état de l'avancement des travaux. Ces réunions qui rassemblent industriels et universitaires ont permis de faire évoluer les objectifs et les directions de recherche de façon à garder la cohérence entre les recherches universitaires effectuées et les besoins industriels annoncés.

Résultats :

Le volet « écoulements » du projet, c'est-à-dire la modélisation de la thermobalance, fut confiée au LSG2M de Nancy et s'est conclu par la soutenance de thèse de Arnaud Genin [Genin-2004]. Le volet « réaction chimique » fut l'objet de la thèse de Stéphane Perrin [Perrin-2003] qui s'est déroulée au sein du département PROCESS de Saint-Etienne. Ainsi, il a étudié comment modéliser la déshydroxylation de la kaolinite, la réduction de l'octaoxyde de triuranium par l'hydrogène et la décarbonatation du carbonate de calcium. Cette dernière transformation n'a pu être abordée que grâce au modèle stochastique proposé dans le contenu de cette thèse et implémenté au sein du département 3MI. A côté du développement des modèles et des méthodes décrits dans ce document, le département a permis l'élaboration d'un logiciel « laboratoire » contenant tous les modèles de cinétique hétérogène existants. Aujourd'hui le département joue un rôle de médiateur entre le département PROCESS et le LSG2M pour l'intégration des différents résultats sur les écoulements thermiques et sur les modèles de réaction.

Bibliographie générale

- [Avrami-1939] Avrami, *J. Chem. Phys.*, 7 (1939) 1103, 8 (1940) 212, 9 (1941) 177.
- [Barret-1973] P. Barret, « Cinétique hétérogène », Gauthier Villars, Paris, (1973).
- [Bates-1998] D.M. Bates, D.G. Watts, « Nonlinear regression analysis and its applications », Wiley, New York, (1998).
- [Benoist-1994] D. Benoist, Y. Tourbier, S. Germain-Tourbier, « Plans d'expériences : construction et analyse », Technique & documentation, Paris, (1994).
- [Bogdanov-1995] A.V. Bogdanov, G.V. Dubrovskiy, M. P. Krutikov, D. V. Kulginov, V. M. Strelchenya, « Interaction of gases with surfaces », Springer, Berlin, (1995).
- [Bouineau-1998] V. Bouineau, M. Pijolat, M. Soustelle, « Characterisation of the chemical reactivity of a CaCO_3 powder for its decomposition », *J. Europ. Ceram. Soc.*, 18 (1998) 1319.
- [Box-1987] G. E. P. Box, N. R. Draper, « Empirical model-building and response surfaces », Wiley, New York, (1987).
- [Breiman-1992] L. Breiman, « Probability », SIAM, Philadelphie, (1992).
- [Brun-1999] C. Brun, F. Valdivieso, M. Pijolat, M. Soustelle, « Reduction by hydrogen of U_3O_8 into UO_2 : nucleation and growth rates ; influence of hydration », *J. Phys Chem.*, 1 (1999) 471.
- [Burger-2001] M. Burger, V. Capasso, « *Mathematical and simulation of non-isothermal crystallization of polymers* *Math. Mod. Meth. Appl. Sci.*, 11 (6) (2001) 1029.
- [Burger-2002] M. Burger, V. Capasso, G. Eder, « Modelling of polymer cristallisation in temperature fields », *Zeit. Angew. Math. Mech.*, 82 (1) (2002) 52.
- [Davis-1991] A. Davis, P.J. Brockwell, « Time series : theory and methods », Springer-Verlag, New-York, (1991).
- [Delmon-1969] B. Delmon, « Introduction à la cinétique hétérogène », Technip, Paris, (1969).
- [Eder-1996] G. Eder, « Crystallisation kinetic equations incorporating surface and bulk nucleation processes », *Zeit. Angew. Math. Mech.*, 76 (1996) S4.
- [Erofeev-1946] B. V. Erofeev, *C.R. Dokl. Acad. Sci. URSS*, 52 (1946) 511.
- [Fishman-1996] S. G. Fishman, « Monte Carlo: concepts, algorithms and applications », Springer, New-York, (1996).
- [Galwey-1999] A.K. Galwey, M.E. Brown, « Thermal decomposition of ionic solids », Elsevier, Amsterdam, (1999).

- [Genin-2004] A. Genin, « Modélisation des phénomènes de transport dans une thermobalance », thèse de doctorat en science et ingénierie des matériaux de l'Inst. Nat. Pol. de Lorraine, (2004).
- [Guyon-1991] E. Guyon, J. P. Hulin, L. Petit, « Hydrodynamique physique », Ed. CNRS, Paris, (1991).
- [Guyon-1993] X. Guyon, « Champs aléatoires sur un réseau : modélisations, statistique et applications », Masson, Paris, (1993).
- [Hammersley-1964] J. M. Hammersley, D. C. Handscomb, « Monte carlo methods », Chapman and Hall, London, (1964).
- [Helbert-2003] C. Helbert, L. Carraro, « Modélisation stochastique et simulation de la transformation de poudre par germination-croissance », *Journées de Statistique, SFDS* (2003).
- [Helbert-2004] C. Helbert, E. Touboul, S. Perrin, L. Carraro, M. Pijolat, « Stochastic and deterministic models for nucleation and growth in non-isothermal and/or non-isobaric powder transformations. », *Chem. Eng. Science* 59 (2004) 1393.
- [Ikeda-1981] N. Ikeda, S. Watanabe, « Stochastic differential equations and diffusion processes », North-Holland, New-York, (1981).
- [Johnson-1939] W. A. Johnson, R. F. Mehl, « Reaction kinetics in processes of nucleation and growth », *Trans. Amer. Inst. Ming. Metal. Engrs.* 135 (1939) 416.
- [Karatzas-1991] I. Karatzas, S. E. Shreve, « Brownian motion and stochastic calculus », Springer, New York, (1991).
- [Kendall-1976] M. G. Kendall, A. Stuart, « The advanced theory of statistics », Griffin, London (1976).
- [Kolmogorov-1937] A. N. Kolmogorov, *Bull. Acad. Sci. USSR, Math Series* (1937) 355.
- [Korobov-1993] A. Korobov, « The rate of a heterogeneous chemical reaction as a measure of the random marked-point process », *Thermoch. Acta*, 224 (1993) 281.
- [Korobov-1996] A. Korobov, « Convexity requirement in the geometric-probabilistic approach to heterogeneous chemical kinetics », *J. of Thermal Anal.*, 46 (1996) 49 et « Heterogeneous chemical kinetics in two dimensions: two ways of discrete description », *Thermoch. Acta*, 279 (1996) 191.
- [Korobov-1998] A. Korobov, « Discrete versus continual description of solid state reaction dynamics from angle of meaningful simulation », *Discr. dyn. in nature and soc.*, 4 (1998) 165.

- [Korobov-1999] A. Korobov, « Planigon tessellation cellular Automata », *J. of math. Chem.*, (1999).
- [Korobov-2003] A. Korobov, « Experiment vs. theory in solid-state reaction kinetics: a discrete model for NH_4HCO_3 thermal decomposition », *J. of therm. anal. and calor.*, 74 (2003) 211.
- [Lalauze-1976] R. Lalauze, A. Souchon, M. Soustelle, « Theoretical study of heterogeneous reaction kinetics comparison between microcalorimetric and thermogravimetric curves », *Oxydation of metals*, 10(2) (1976) 105.
- [Mampel-1940] K. L. Mampel, « Die Zeitemsatzformeln für ein Pulver aus kugelförmigen Teilchen », *Z. Phys. Chem. A* 187 (1940) 43 et 235.
- [Micheletti-2000] A. Micheletti, M. Burger, « Stochastic simulation of nonisothermal crystallization of polymers », *Universita Degli Studi di Milano*, 23 (2000).
- [Milchev-1998] A. Milchev, « Electrochemical nucleation on active sites—what do we measure in reality? », *J. Electroanal. Chem.*, 457 (1998) 35.
- [Montgomery-1997] D.C. Montgomery, « Design and analysis of experiments fourth edition », Wiley, New York, (1997).
- [Niederreiter-1992] T. Niederreiter, « Random number generation and quasi-Monte-Carlo methods », SIAM, Philadelphie, (1992).
- [Owen-2000] A. Owen, Y. Zhou, « Safe and effective importance sampling », *J. Am. Stat. Assoc.*, (2000) 135.
- [Perrin-2003] S. Perrin, « Modélisation de la cinétique de transformations non isothermes et (ou) non isobares. Application à la déshydroxylation de la kaolinite et à la réduction de l'octaoxyde de triuranium par l'hydrogène », thèse de doctorat en génie des procédés de l'Ec. Nat. Sup. des Mines de Saint-Etienne, (2003).
- [Prum-1986] B. Prum, « Processus sur un réseau et mesures de Gibbs. Applications », Masson, Paris, (1993).
- [Renyi-1961] A. Renyi, « Calcul des probabilités », Dunod, Paris, (1961).
- [Ripley-1987] B. D. Ripley, « Stochastic simulation », Wiley, New-York, (1987).
- [Saporta-1990] G. Saporta, « Probabilités, statistiques et analyse des données », Technip, Paris, (1990).
- [Severini-2000] A. Thomas Severini, « Likelihood methods in statistics », Oxford, (2000).

- [Sharp-1966] J.H. Sharp, G.W. Brindley, B.N.N. Achar, « Numerical data for some commonly used solid state reaction equations », *J. Amer. Ceram. Soc.*, 49 (1966) 379
- [Soustelle-1990] M. Soustelle, « Modélisation macroscopique des transformations physico-chimiques », Masson, Paris, (1990).
- [Soustelle-1997] M. Soustelle, M.Pijolat, « Experimental methods useful in the kinetic modelling of heterogeneous reactions », *Solid State Ionics*, 95 (1997) 33.
- [Stoyan-1987] D. Stoyan, W. S. Kendall, J. Mecke, « Stochastic geometry and its applications », Wiley, Berlin, (1987).
- [Surla-2001] K. Surla, F. Valdivieso, M. Pijolat, M. Soustelle, M. Prin, « Kinetic study of the oxidation by oxygen of liquid Al–Mg 5% alloys », *Solid State ionics*, 143 (2001) 355.
- [Tassi-1989] P. Tassi, « Méthodes Statistiques », Economica, Paris, (1989).
- [Valdivieso-1997] F. Valdivieso, V. Bouineau, M. Pijolat, M. Soustelle, « Kinetic study of the dehydration of lithium sulphate monohydrate », *Sol. St. ion.*, 101 (1997) 1299.
- [Viricelle-1995] J. P. Viricelle, M. Pijolat, M. Soustelle, « Transformation of cerium (III) hydroxycarbonate into ceria. I : nucleation and growth rates of ceria », *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 91(24) (1995) 4431.

MODELES PROBABILISTES DE GERMINATION / CROISSANCE

POUR LA TRANSFORMATION DES POUDRES

Résumé :

Ce travail se place dans le cadre physico-chimique du modèle de Mampel : modèle de la transformation des poudres par germination surfacique et croissance isotrope. Tout d'abord, une relecture probabiliste des hypothèses du modèle existant permet d'établir une expression générale du degré d'avancement de la transformation. Elle s'affranchit de toute considération géométrique et est valable en conditions non isothermes non isobares. L'évaluation numérique se fait naturellement par la méthode de Monte Carlo. L'accélération de la simulation est alors réalisée en mettant en œuvre différentes techniques de réduction de variance. Ensuite, on montre que la caractérisation probabiliste du degré d'avancement expérimental permet de quantifier et de réduire les incertitudes inhérentes à l'estimation. Enfin, le modèle de la germination est repensé d'un point de vue microscopique. Le germe est alors modélisé par un agglomérat de défauts qui apparaissent et migrent au sein du réseau cristallin.

Mots Clés :

Processus spatio-temporel de Poisson ; Germination et Croissance ; Monte Carlo, Réduction de variance ; Quantification des incertitudes ; Sensibilité aux paramètres ; Chaîne de Markov.

NUCLEATION AND GROWTH PROBABILISTIC MODELS

FOR POWDERS TRANSFORMATION

Summary :

This work focuses on powder transformations using the Mampel model, i.e. which proceed by surfacic nucleation and isotropic growth. In the first part, using a probabilistic approach, a new expression of the fractional conversion is established. This expression is more general than the existing ones because it is free of any geometrical dependence and is available in non isothermal and non isobaric conditions. The fractional conversion is then numerically evaluated by a Monte Carlo method. Different variance reduction methods are implemented, allowing to improve time calculation. In the following part it is shown how the probabilistic structure of the measured fractional conversion influences the choice of the fitting method and leads to the quantification of the parameters uncertainties. Finally, a new nucleation model is introduced. It describes the phenomenon from a microscopic point of view where a nucleus is a group of defects which appears and moves randomly in the crystalline structure.

Key words :

Poisson point process ; Nucleation and growth ; Monte Carlo method ; Variance reduction ; Uncertainties quantification ; parameters sensibility.