

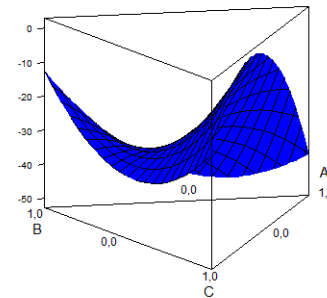
---

# Les plans d'expériences : Les mélanges

des contraintes en plus !!



Diagramme de surface du mélange de Y



# Plan du cours

---

- Introduction
- Caractérisation d'un mélange
  - Composition d'un mélange,
  - Représentation graphique
  - Modélisation
- Les plans de type I, II, III et IV

# Introduction

- Domaine d'application (Chimie)
  - optimisation des propriétés d'un produit (viscosité) à partir de la composition (concentrations) des constituants d'un mélange
- Exemple :
  - Huile : Viscosité (40° C- 100°C) et densité d'une huile dépend des **bases** et des **additifs** qui la constitue



- Huile moteur : constituants
  - » **A: esters aliphatiques**
  - » **B: esters phosphoriques**
  - » **C: silicones et silicates**
  - » **D: polyphényléthers**
  - » **E: Polyalkylène glycols**
  - » Etc...

- Yaourt : acidité
  - Lactose
  - Acide lactique
  - Ferment lactique
  - Sucre

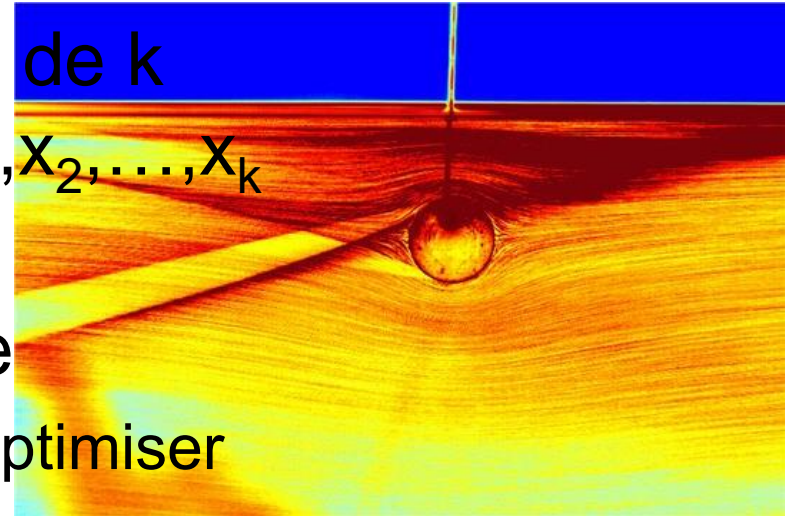


Déterminer les concentrations (xi)  
pour un niveau de viscosité fixé  
 $0 \leq x_i \leq 1$

# Formalisation : concept utilisé

---

- Soit un mélange (M) constitué de  $k$  composants en proportions  $x_1, x_2, \dots, x_k$ 
  - $x_i$  compris entre 0 et 1
- Soit  $Y$  la propriété du mélange
  - Viscosité : que l'on cherche à optimiser
- **Problématique posée :**
  - Quelle doit être la composition du mélange (proportions des constituants) pour que  $Y$  satisfasse une contrainte
  - ex :  $Y > Y_{\min}$  ou  $Y < Y_{\max} \rightarrow \text{Viscosité} = V_0$



# Démarche

---

- Classique (tâtonner !) :
  - réaliser différents mélanges et les tester ...
- Plus économique en nombre d'essai :
  - traduire les variations de  $Y$  en fonction des concentrations  $x_1, x_2, \dots, x_k$  par une relation

$$Y = f(x_1, x_2, \dots, x_k)$$

→ Plans d'expériences : Plans de mélanges

---

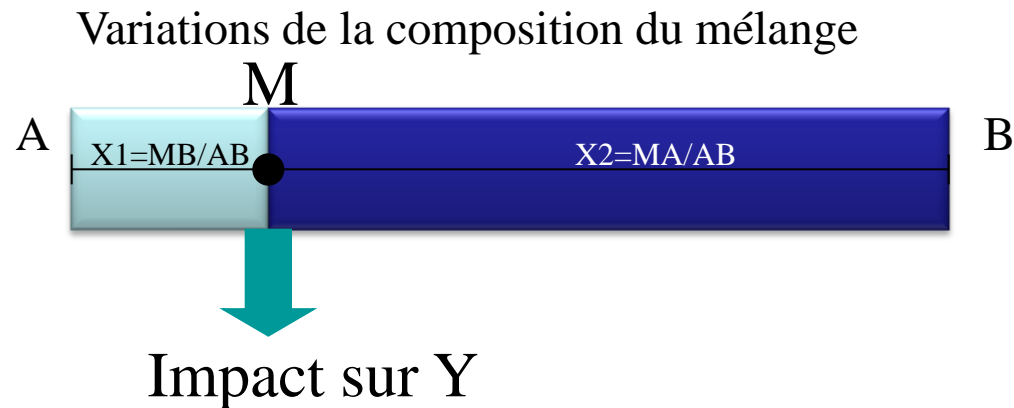
# Représentation graphique des mélanges

# Représentation graphique des mélanges

## 2 constituants

---

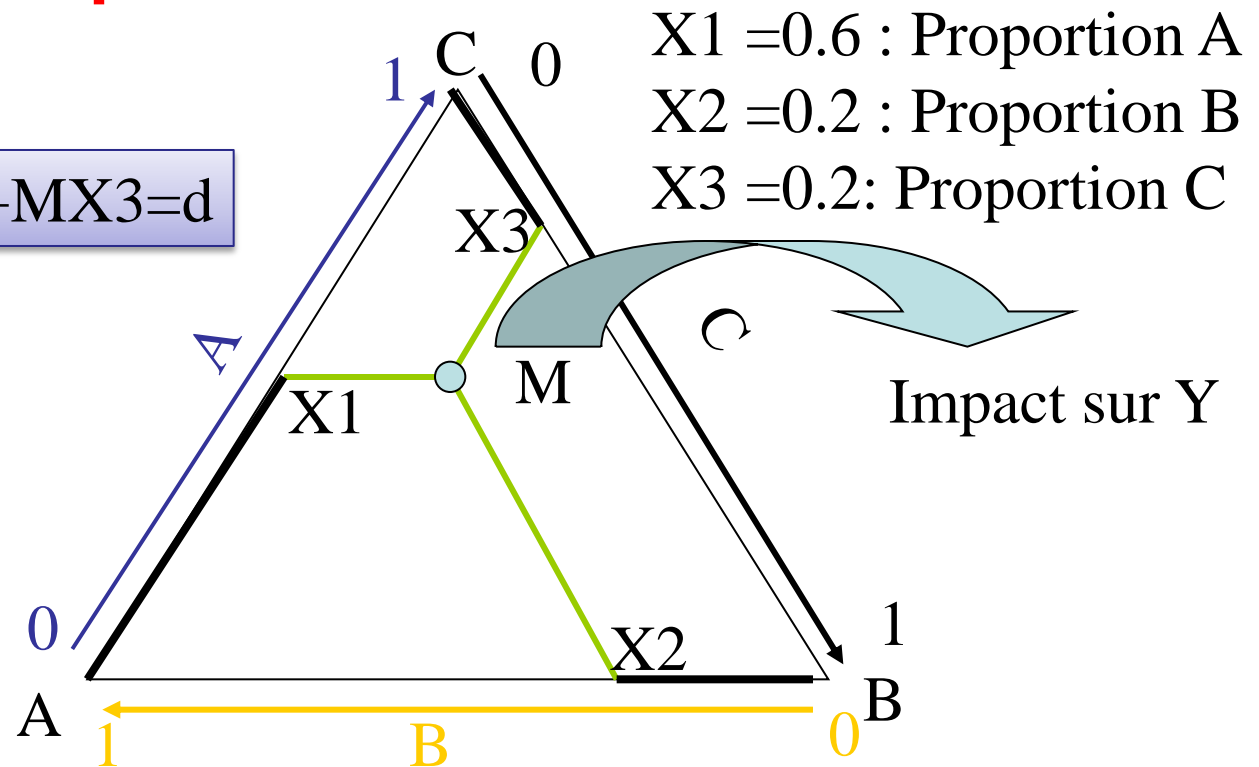
- Un mélange à  $k$  constituants est représenté par un point
  - Avec 2 constituants ,  $k=2$  : mélange binaire
    - $X_1+X_2=1$



# Représentation graphique des mélanges 3 constituants

- 3 constituants :  $X_1 + X_2 + X_3 = 1$ 
  - $k=3$  : **Représentation à l'intérieur d'un triangle équilatéral de côté d**

$$MX_1 + MX_2 + MX_3 = d$$





---

# Modélisation de la réponse

# Modèles polynomiaux

---

## **Cas linéaire** (pas d'interactions) : 3 constituants

- Contraintes imposées dans le cas de mélanges
  - $\sum x_i=1$  (i = A, B, C; somme des compositions du mélange)
- **Un modèle linéaire de mélanges n'a pas de constante,**

$$\hat{y} = E_A x_A + E_B x_B + E_C x_C$$

# démonstration

---

- **Pas de terme constant dans le modèle linéaire**

$$\hat{y} = \bar{y} + E_A x_A + E_B x_B + E_C x_C$$

$$x_A + x_B + x_C = 1 \Rightarrow \hat{y} = \bar{y}(x_A + x_B + x_C) + E_A x_A + E_B x_B + E_C x_C$$

$$\hat{y} = E'_A x_A + E'_B x_B + E'_C x_C$$

$$E'_A = \bar{y} + E_A$$

# Modèles polynomiaux

---

## Cas du 2e degré : 3 constituants A, B , C

– Propriétés : pas de terme du 2e degré

$$\sum_i x_i = 1 \quad \text{Nous pouvons écrire :} \quad x_i^2 = x_i \left( \underbrace{1 - \sum_{j \neq i} x_j}_{x_i} \right)$$

$$\hat{y} = E_A x_A + E_B x_B + E_C x_C + E_{AB} x_A x_B + E_{AC} x_A x_C + E_{BC} x_B x_C$$

Forme générale :  $i = A, B, C, D, \dots$

$$\hat{y} = \sum_{i=1}^k E_i x_i + \sum_{j>i} E_{ij} x_i x_j$$

$k(k+1)/2$  coefficients  
dans le modèle

Démonstration !

---

# Quels essais réaliser ?

Objectif : estimer les paramètres  
du modèle

# Les plans de mélanges

---

- Différents types de plans de mélanges :
  - Contraintes sur les constituants :
    - Type I :  $0 \leq x_i \leq 1$ , pas de contraintes particulières
    - Type II :  $x_i \geq a_i$ , limite inférieure
    - Type III :  $a_i \leq x_i \leq b_i$ , 2 limites (contraintes réglementaires)
    - Type IV :  $\sum_{i=2,\dots,k} x_i \ll x_1$ , cas des solutions où  $x_1$  est le solvant

# Plans de mélanges de type I

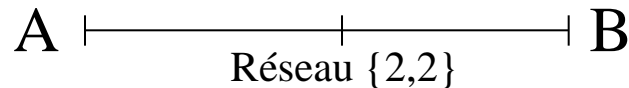
---

- Propriétés :  $0 \leq x_i \leq 1$ ,  $\sum x_i = 1$ 
  - Hypothèse : **k** constituants
  - Définition des essais : **Réseaux de Scheffé {k;n}**
    - Dépendent du degré du modèle **n** et du nombre de constituant **k**
    - Si on test différentes proportions  $x_i$  dans la série :
      - 0, 1/n, 2/n, ....n/n, avec n entier
        - » **Cas linéaire n=1** (linéaire), Valeurs possibles : 0, 1
        - » **Cas 2e ordre n=2** , valeurs possibles : 0, 1/2, 1
    - **Il y a autant de combinaisons** (de mélanges différents) que de **coefficients dans le modèle polynomial** (ordre  $n$  avec  $k$  constituants)
      - Ces **différents mélanges possibles** forment un **réseau de Scheffé {k,n}**

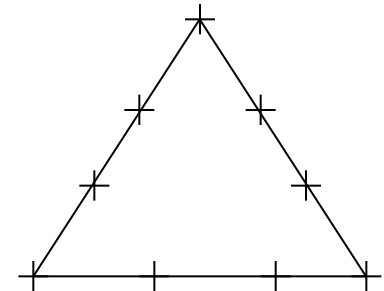
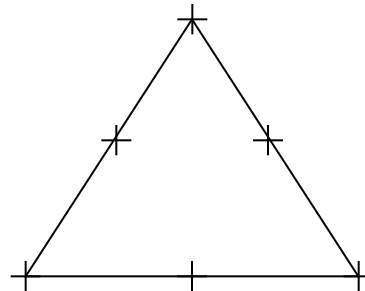
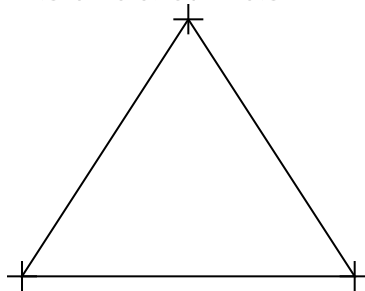
# Plans de mélanges de type I

---

- Réseaux de Scheffé {k: nb de constituants, n: degré du modèle}
- 2 constituants



3 constituants



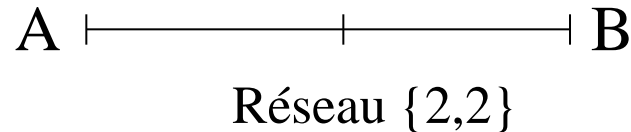


# Essais en fonction du modèle

## 2 facteurs

---

Modèle du 2e degré :  $n=2$ ,  
2 constituants :  $k=2$

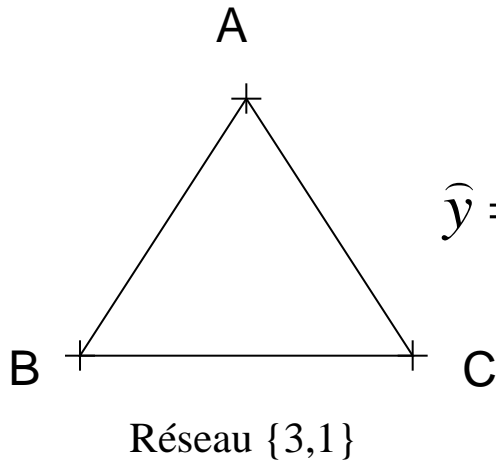


$$\hat{y} = E_A x_A + E_B x_B + E_{AB} x_A x_B$$

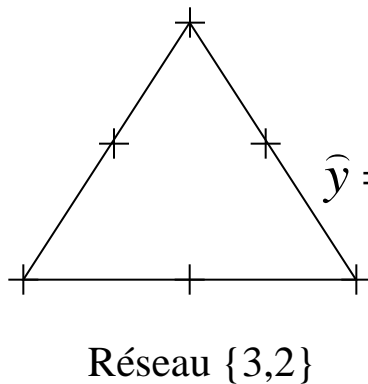
# Essais en fonction du modèle

## 3 facteurs

---



$$\hat{y} = E_A x_A + E_B x_B + E_C x_C$$



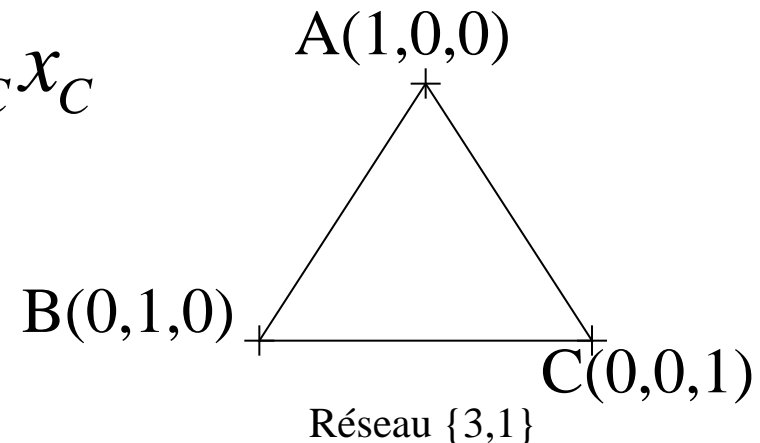
$$\hat{y} = E_A x_A + E_B x_B + E_C x_C + E_{AB} x_A x_B + E_{AC} x_A x_C + E_{BC} x_B x_C$$

# Plans de mélanges de type I

---

- **Exemple d'application**
  - Comportement à froid d'un mélange de 3 constituants
  - Précision sur la tenu au froid est +/- 0,5°
  - Hypothèse sur le modèle linéaire

$$\hat{y} = E_A x_A + E_B x_B + E_C x_C$$



# Plans de mélanges de type I

- **Exemple d'application : plan d'expériences**

Point	A	B	C	Tenu au froid (°C)
1	1	0	0	-40.5
2	0	1	0	-12.5
3	0	0	1	-19
4	1/3	1/3	1/3	-26.9

Essai au centre  
du domaine

$$\hat{y} = E_A x_A + E_B x_B + E_C x_C$$

Estimer les effets moyens ???

# Plans de mélanges de type I

---

- **Exemple d'application : Validation du modèle linéaire**



$$Y_{\text{modele}} = -40.5 x_A - 12.5 x_B - 19 x_C$$

- **Essai au centre :  $Y = -26.9^{\circ}\text{C}$**
- **Valeur donnée par le modèle :  $Y_{\text{modele}} = -24^{\circ}\text{C}$**

Ecart absolu =  $2.9^{\circ}\text{C}$  supérieur à la précision de mesure ( $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ ),

**le modèle est donc rejeté**

---

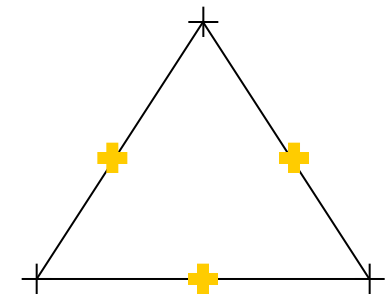
Rechercher un modèle du 2e  
degré

# Plans de mélanges de type I

- Modèle quadratique (+ interactions)

$$\hat{y} = E_A x_A + E_B x_B + E_C x_C + E_{AB} x_A x_B + E_{AC} x_A x_C + E_{BC} x_B x_C$$

Point	A	B	C	Tenu au froid (°C)
1	1	0	0	-40.5
2	0	1	0	-12.5
3	0	0	1	-19
5	0.5	0.5	0	-28.6
6	0.5	0	0.5	-30.8
7	0	0.5	0.5	-18.5



Réseau {3,2}

# Plans de mélanges de type I

---

- Modèle quadratique ( + interactions)

$$\hat{y} = -40.5x_A - 12.5x_B - 19.0x_C - 8.4x_Ax_B - 60.2x_Ax_C + 45.8x_Bx_C$$

Validation du modèle ?

Ajouter des essais ?



# Plans de mélanges de type I

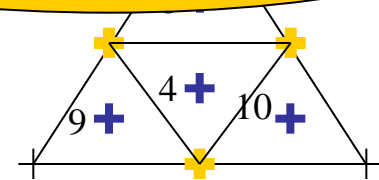
- Validation du modèle

$$\hat{y} = -40.5x_A - 12.5x_B - 19.0x_C - 8.4x_Ax_B - 60.2x_Ax_C + 45.8x_Bx_C$$

On prend des essais au centres de gravité des différents essais

Modèle jugé Valide !  
Ecart  $< 0.5^\circ$

Point	A	B	C	Tenu au froid (°C) observée	Tenu au froid (°C) calculée
4	2/6	2/6	2/6	-26,9	-26,5
8	4/6	1/6	1/6	-29,6	-29,8
9	1/6	4/6	1/6	-24,2	-24,6
10	1/6	1/6	4/6	-23,5	-23,3



Réseau {3,2}

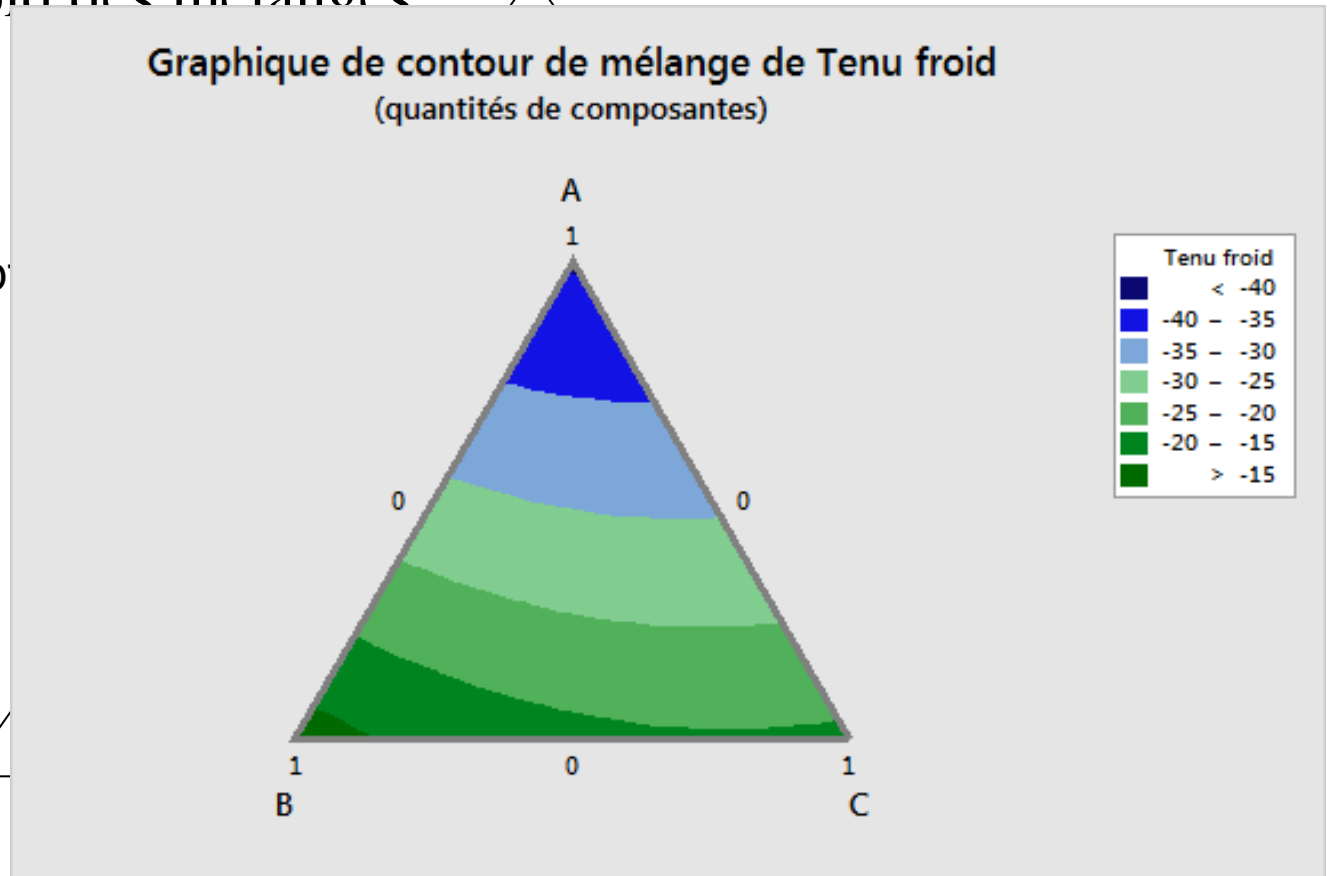
# Tracé des isoréponses

Tenue au froid des mélanges

A  
△

Abaques  
Recherche de l'op

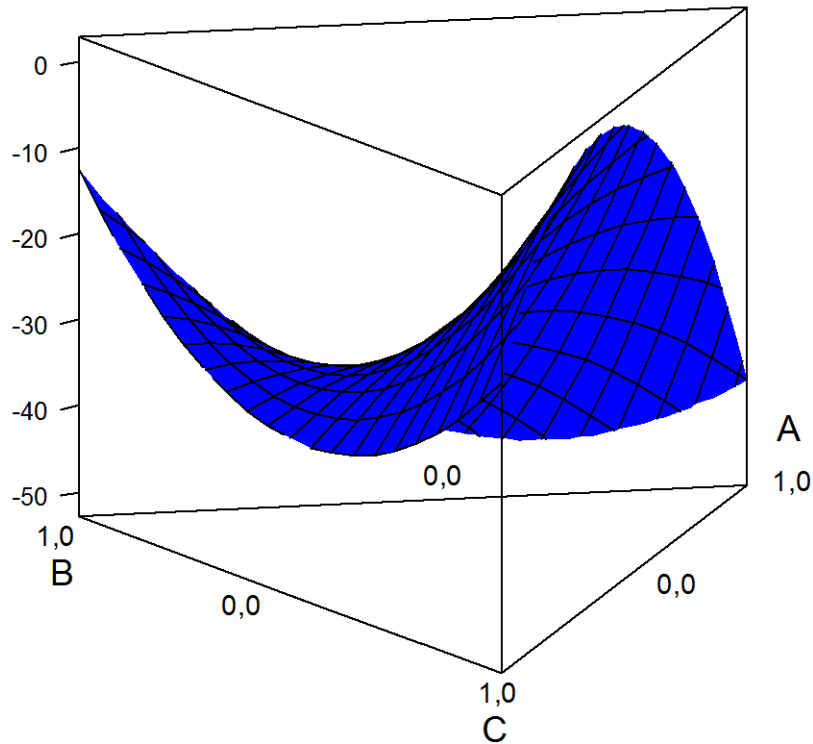
B  
△



# Représentation 3D

Diagramme de surface du mélange de Y

$$\hat{y} = -40.5x_A - 12.5x_B - 19.0x_C - 8.4x_Ax_B - 60.2x_Ax_C + 45.8x_Bx_C$$



# Des références

---

- Goupy, Plans d'expériences : les mélanges, DUNOD
- Logiciels
  - Minitab, Statgraphics, Matlab,....

