

SUR LE LISSAGE RATIONNEL DES DIAGRAMMES DE PHASE BINAIRES PAR LA METHODE DES REGULARISANTS

CHRISTIAN GUILPIN

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

(Reçu le 7 mars 1984)

ABSTRACT

For the fitting of binary phase diagrams, which is often the first necessary step in predicting the properties of multi-order systems, a linear system has to be solved. Numerical instabilities, however, frequently arise from the ill-conditioned linear system (ill-posed problem in the sense of Hadamard). A very useful method is proposed to solve this problem and to obtain the best possible results for a given set of experimental data.

RESUME

Le lissage des diagrammes binaires, opération souvent nécessaire à la prévision des diagrammes d'ordre plus élevé, conduit à résoudre un système linéaire surdéterminé assez fréquemment mal conditionné, ce qui est la source d'instabilités numériques (problème mal posé au sens de Hadamard). Nous proposons ici une puissante méthode pour résoudre ce genre de problèmes et pour obtenir les meilleurs résultats possibles avec un ensemble de points expérimentaux donnés.

INTRODUCTION

Le calcul théorique des diagrammes d'équilibre entre phases pour des mélanges n -naires ($n > 2$) peut être abordé au moyen de modèles appropriés ne faisant intervenir qu'une analyse des diagrammes de fusion expérimentaux des binaires de base. Cette méthode est décrite de façon détaillée dans la réf. 1. Indiquons brièvement que les enthalpies et entropie molaires d'excès dans les mélanges binaires, mises sous forme de polynômes, se déduisent du lissage des courbes d'équilibre. L'enthalpie libre d'excès du mélange n -naire est ensuite exprimée en fonction de celles des mélanges binaires à l'aide d'une formule d'interpolation.

L'analyse des binaires conditionne ainsi pour l'essentiel le calcul convenable du diagramme n -naire, et ce sont certains aspects mathématiques de cette analyse qui sont abordés dans cet article.

Dans le cas le plus général, la connaissance d'un diagramme de fusion d'un binaire (A-B) est équivalente aux données:

- (1) des enthalpies libres de fusion $\Delta G_f(T)$ des deux corps purs A et B;
- (2) d'un ensemble de n points expérimentaux du diagramme (T_i, x_i, y_i, \dots).

Comme nous allons le voir, il est parfois très difficile de pouvoir calculer un diagramme binaire à partir de coefficients obtenus par lissage et notre propos est de fournir une méthode générale permettant de résoudre ce type de problèmes.

Lorsque les solutions étudiées sont des solutions régulières (ou du moins s'en écartent très peu), l'enthalpie molaire d'excès ΔG^E s'écrit simplement

$$\Delta G^E = p_1 x(1-x)$$

et il n'y a pas de difficulté à déterminer le coefficient p_1 quand bien même dépendrait-il de la température sous la forme linéaire classique

$$p_1 = \alpha_1 + \beta_1 T$$

Les choses deviennent plus complexes lorsque les solutions ne sont plus régulières car l'enthalpie molaire d'excès est représentée par un développement polynômial

$$\Delta G^E = x(1-x) \left[\sum_1^m p_k L_k(x) \right] \quad (1)$$

expression dans laquelle $L_k(x)$ est le polynôme de Legendre modifié d'ordre k , et où les (p_k) sont les coefficients qu'il convient de déterminer à partir des résultats expérimentaux. Ceci sera possible si $n \geq m$. Ajoutons toutefois qu'il est bien rare que m dépasse la valeur 4, ce qui impose au plus le calcul de 4 coefficients: p_1, p_2, p_3 et p_4 .

Notons qu'il n'est pas nécessaire de choisir des polynômes de Legendre modifiés (ceux-ci sont orthogonaux sur $(0, 1)$ alors que les polynômes de Legendre le sont sur $(-1, +1)$), et l'on peut très bien écrire

$$\Delta G^E = x(1-x) \left(\sum_1^m p'_k x^k \right)$$

expression qui donnera rigoureusement les mêmes résultats. Le seul avantage attaché aux polynômes de Legendre (modifiés) repose sur l'orthogonalité qui, pour une expérience donnée, ne nous oblige pas à recalculer l'ensemble des coefficients p_k lorsque l'on change le nombre m de coefficients. Les coefficients ainsi calculés le sont une fois pour toutes, pourvu que l'on ne change pas le nombre des données. Il n'en va pas de même pour la dernière expression de ΔG^E [1].

Quoi qu'il en soit, il faut avant tout noter que les coefficients p_k ou p'_k sont donnés par la résolution d'un système linéaire de n équations à m inconnues où, généralement, n est beaucoup plus grand que m (système surdéterminé). Nous allons rappeler rapidement comment on résout de tels systèmes par la

méthode des moindres carrés, car c'est cette méthode que nous allons aménager par la technique des régularisants.

RESOLUTION PAR LA METHODE DES MOINDRES CARRES

Ainsi posé, notre système n'offre aucune difficulté apparente de résolution, et, puisqu'il est surdéterminé, il convient de le traiter par la méthode des moindres carrés. On écrira donc le système linéaire sous la forme matricielle suivante

$$(\mathbf{A})\mathbf{X} = \mathbf{B} \quad (2)$$

où (\mathbf{A}) est donc une matrice à n lignes et m colonnes, où \mathbf{X} est le vecteur des coefficients p_k et où \mathbf{B} est le vecteur des seconds membres donnés par des expressions arithmétiques que nous verrons en détail un peu plus loin.

Pour obtenir le système dit des équations normales, il suffit de multiplier à gauche les deux membres de (2) par la matrice transposée de (\mathbf{A}) notée (\mathbf{A}^T) , on obtient alors

$$(\mathbf{A}^T)(\mathbf{A})\mathbf{X} = (\mathbf{A}^T)\mathbf{B} \quad (3)$$

d'où, par simple inversion, on tire la solution

$$\mathbf{X}_0 = [(\mathbf{A}^T)(\mathbf{A})]^{-1}(\mathbf{A}^T)\mathbf{B} \quad (4)$$

Reportée dans les équations (3), la solution nous permet de calculer un résidu R donné par l'expression

$$R = (\mathbf{A})\mathbf{X}_0 - \mathbf{B} \quad (5)$$

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

$$\sum^2 = R^T R = R^2 \quad (6)$$

La solution \mathbf{X}_0 est telle que \sum^2 est le plus petit possible, d'où le nom de la méthode. Pour plus de détails, on pourra se reporter à la réf. 2.

Dans un nombre important de cas, cette méthode ne fournit pas les résultats escomptés, car les coefficients p_k estimés (il s'agit d'estimateurs au sens statistique) ne permettent pas de calculer convenablement le diagramme binaire. Il existe une différence beaucoup trop importante entre le diagramme expérimental et le diagramme calculé.

L'idée première qui vient à l'esprit voudrait que l'on augmentât ou le nombre d'expériences n , ou le nombre de coefficients m , ou encore les deux ensemble. Non seulement rien ne s'arrange mais les résultats sont encore plus catastrophiques. Le phénomène est déroutant, mais, face à cette difficulté, on adopte généralement l'un des paliatifs suivants:

(1) On renonce à la méthode des moindres carrés et l'on recherche les divers coefficients par tâtonnements; il y a tout intérêt à utiliser les polynômes

orthogonaux et à définir correctement une distance entre le diagramme expérimental et le diagramme calculé.

(2) On conserve la méthode des moindres carrés en affectant un poids à chaque point expérimental jusqu'à ce qu'on parvienne à obtenir ce qui nous arrange le plus.

(3) Il existe une troisième approche qui n'est qu'une variante de la deuxième: on supprime tous les points qui sont "gênants", ce qui revient à donner le poids zéro à ces points. Il est intéressant de constater que moins on retient de points expérimentaux pour effectuer les calculs (n petit), plus les calculs semblent s'accorder avec le diagramme expérimental; nous en verrons la raison ultérieurement.

Toutes ces façons de procéder relèvent avant tout de "ficelles de métier", et le formalisme, donc la rigueur, n'y trouve pas son compte car la recette n'est pas transmissible.

UN EXEMPLE: LE BINAIRE $\text{CaCl}_2\text{-MgCl}_2$

Le Tableau 1 donne les résultats des expériences dont nous disposons pour effectuer les estimations. Ce sont des résultats issus de la littérature et de diagrammes publiés [3]. On dispose de 30 points expérimentaux qui nous fournissent donc 30 équations linéaires.

Les branches A et B obéissent aux équations suivantes

$$\mu_1^E(x) = -\Delta G_1^f(T) + RT \log[(1-y)/(1-x)] \quad (7)$$

$$\mu_2^E(x) = -\Delta G_2^f(T) + RT \log(y/x) + W \quad (7')$$

où x est la fraction molaire de MgCl_2 dans la phase liquide, où y est la fraction molaire de MgCl_2 dans la phase solide, où $W = RT \log \gamma$ (γ est l'activité de MgCl_2 dans la solution, ici $W = 12932$ J), et enfin où $\Delta G_1^f(T)$ et $\Delta G_2^f(T)$ sont les enthalpies libres de fusion respectivement des corps purs CaCl_2 et MgCl_2 .

D'une manière générale, l'enthalpie libre de fusion à la température T peut être exprimée en fonction de l'enthalpie ΔH de fusion, de la température de fusion T_f et des différences des capacités calorifiques du solide et du liquide

$$\Delta C^{s-1} = C_l - C_s = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^{-2}$$

expression dans laquelle Δa , Δb , Δc sont des constantes fournies par la littérature et reportée sur le Tableau 2. Il s'ensuit que

$$\begin{aligned} -\Delta G(T) = & -\Delta H(T_f - T)/T_f - \Delta a[T - T_f + T \log(T_f/T)] \\ & + \Delta b(T_f - T)^2/2 + \Delta c(T - T_f)^2/T/T_f^2/2 \end{aligned}$$

TABLEAU 1

Données expérimentales concernant la composition en % de MgCl_2 dans le binaire $\text{CaCl}_2\text{-MgCl}_2$ en fonction de la température T

$T(\text{K})$	Branche A	Branche B	$T(\text{K})$	Branche C
1000	0,05	0,18	969	0,910
990	0,06	0,21	955	0,825
980	0,07	0,245	934	0,725
970	0,085	0,275	920	0,665
960	0,095	0,31	902	0,580
950	0,11	0,345	893	0,533
940	0,12	0,375		
930	0,13	0,41		
920	0,14	0,44		
910	0,153	0,475		
900	0,165	0,505		
893	0,175	0,533		

Ajoutons que $\mu_1^E(x)$ et $\mu_2^E(x)$ sont les potentiels chimiques d'excès respectivement de CaCl_2 et MgCl_2 que l'on peut écrire sous la forme

$$\mu_1^E(x) = x^2 [a_1 + a_2(2x - 1) + a_3(6x^2 - 6x + 1)]$$

$$\mu_2^E(x) = x(1 - x) [b_1 + b_2(2x - 1) + b_3(6x^2 - 6x + 1)]$$

expressions dans lesquelles nous avons explicité les polynômes de Legendre modifiés en nous limitant à l'ordre trois. Il va de soi que les a_j , les b_j et les p_j sont tous linéairement dépendant les uns des autres, et qu'il suffit de connaître les a_j par exemple pour connaître les b_j et les p_j . Dans ce qui suit, nous avons choisi arbitrairement de calculer les a_j parce qu'il faut bien choisir l'un des trois ensembles de coefficients. Alors les potentiels chimiques d'excès s'écrivent

$$\mu_1^E(x) = x^2 [a_1 + a_2(2x - 1) + a_3(6x^2 - 6x + 1)]$$

$$\mu_2^E(x) = (1 - x)^2 [a_1 + 2a_2x + a_3(6x^2 - 2x)]$$

Enfin la branche C obéit à l'équation

$$\mu_2^E(x) = -\Delta G_2^f(T) + RT \log(x) \quad (8)$$

où tous les paramètres qui figurent dans cette expression ont déjà été définis.

En résumé, on obtient les équations suivantes

Les branches A et B (24 équations)

$$\begin{aligned} a_1 + a_2(2x - 1) + a_3(6x^2 - 6x + 1) \\ = \{ -\Delta G_1^f(T) + RT \log[(1 - y)/(1 - x)] \} / x^2 \end{aligned} \quad (9)$$

$$a_1 + 2a_2 + a_3(6x^2 - 2x) = (-\Delta G_2^f(T) + RT \log(y/x) + W) / (1 - x)^2 \quad (10)$$

TABLEAU 2

Données expérimentales concernant la composition en % de LiAlCl_4 dans le binaire AlCl_3 - LiAlCl_4 en fonction de la température T

Corps	$\Delta H(\text{J})$	$\Delta a (\text{J K}^{-1})$	$\Delta b (\text{J K}^{-2})$	$\Delta c (\text{J K}^{-1})$	$T_f (\text{K})$
CaCl_2	28 370	5,66	$18,7 \times 10^{-3}$	0	1045
MgCl_2	43 100	13,39	$-5,94 \times 10^{-3}$	$8,6 \times 10^5$	987
AlCl_3	35 320	111,2	-0,19	0	464
LiAlCl_4	17 992	63,69	-0,075	0	416

Branche C (6 équations)

$$a_1 + 2a_2x + a_3(6x^2 - 2x) = [-\Delta G_2^f(T) + RT \log(x)] / (1-x)^2 \quad (11)$$

A présent, il n'y a aucune difficulté à calculer les seconds membres des équations ainsi que la matrice (A) formées par les coefficients des a_j . La résolution du système par la méthode des moindres carrés donne les résultats suivants: $a_1 = 954 \text{ J}$; $a_2 = 4205 \text{ J}$; $a_3 = -2771 \text{ J}$, par ailleurs, d'après l'équation (6), on trouve: $\Sigma^2 = 5,8 \times 10^8$.

On a calculé le diagramme avec ces valeurs; les résultats sont portés sur la Fig. 1 en pointillés. On s'aperçoit que la superposition du diagramme expérimental et du diagramme calculé n'est pas très bonne.

LES RAISONS DU RESULTAT MEDIOCRE

Pour surmonter cette difficulté, il faut bien comprendre ce qui se passe au niveau strictement numérique: nous nous trouvons devant un système linéaire mal conditionné [4,5], ou encore devant un problème mal posé de la physique*.

Notamment, dans le cas présent, ce sont les seconds membres des équations (3) qui sont entâchés d'erreurs importantes et l'on se trouve devant le phénomène suivant: les solutions sont instables vis-à-vis de petites fluctuations des éléments de la matrice (A). Dans ces conditions, la résolution du système linéaire (4) peut conduire à des "solutions" qui se situent hors du champ possible des valeurs réelles que peut prendre le système. Disons, pour simplifier, qu'on peut trouver un peu n'importe quoi, et l'on est en mesure de comprendre pourquoi l'adjonction d'équations supplémentaires n'ajoute que

* Ce n'est pas nous qui avons mal posé notre problème, il ne faut pas comprendre cette expression selon cette acception. Le problème est mal posé du point de vue de ses bases numériques car les erreurs rendent la solution instable. Cela n'a rien à voir avec un problème qui est mal posé sur le plan formel. Disons que notre problème est mal posé au sens de Hadamard.

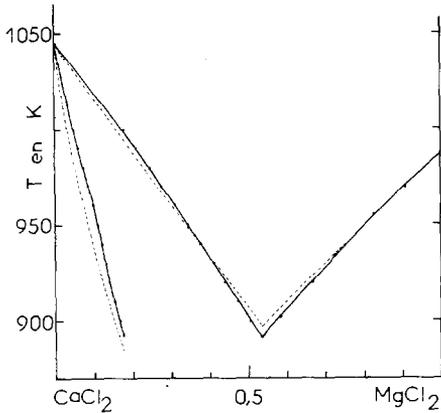


Fig. 1. En traits pleins, le diagramme expérimental de $\text{CaCl}_2\text{-MgCl}_2$, en pointillés, le diagramme calculé à partir des valeurs obtenues par la méthode des moindres carrés.

de la confusion: on ajoute des degrés de liberté dans un système qui n'est pas cohérent, ou du moins suffisamment cohérent. On comprend, alors, qu'en diminuant le nombre des points expérimentaux, on diminue le nombre de degrés de liberté et le flou attaché au système linéaire.

Il est très facile de mesurer ce phénomène qui est la cause d'instabilités puisqu'il est dû aux erreurs. Nous disposons de points expérimentaux (T_i, x_i, y_i, \dots) qui sont inévitablement entâchés d'incertitudes $(\Delta T, \Delta x, \Delta y, \dots)$ et il est facile de calculer quelles sont les erreurs absolues qui affectent les seconds membres des équations (9), (10) et (11).

Soit Δe_i l'erreur ainsi calculée sur chacune des n équations du système et E^2 l'écart quadratique de l'ensemble du système

$$E^2 = \sum_1^n \Delta e_i^2$$

On voit que E^2 est une mesure de la précision de notre système linéaire. La solution serait stable si les seconds membres fluctuant à l'intérieur des Δe_i , les solutions demeuraient dans un voisinage du premier ordre.

A présent, nous connaissons les raisons de nos ennuis, ils sont dus aux erreurs qui affectent nos données numériques; autrement dit, nous nous trouvons en face d'un bruit important qu'il convient d'éliminer dans la mesure du possible (filtrage numérique). On y parvient de manière élégante en utilisant la méthode des régularisants.

APPLICATION DE LA METHODE DES REGULARISANTS AU BINAIRE $\text{CaCl}_2\text{-MgCl}_2$

Il existe une méthode très générale pour traiter les problèmes mal posés laquelle repose sur la méthode des régularisants; celle-ci s'appuie sur une

théorie mathématique très rigoureuse [5]. Nous n'aborderons évidemment pas cet aspect et nous donnerons seulement les éléments qui sont nécessaires à la résolution de notre problème. Le lecteur trouvera les justifications théoriques dans l'ouvrage de Tikhonov et Arsenine [5].

Revenons à l'expression de nos équations normales (3), et désignons par (Γ) la matrice carrée d'ordre m définie par la relation:

$$(\Gamma) = (\mathbf{A}^T)(\mathbf{A})$$

La méthode des régularisants consiste à remplacer le système (3) par un autre système appelé système régularisé des équations normales:

$$[\alpha(\mathbf{I}) + (\Gamma)]\mathbf{X} = (\mathbf{A}^T)\mathbf{B} \quad (12)$$

expression dans laquelle (\mathbf{I}) est la matrice unité d'ordre m et α un facteur régularisant strictement positif ou nul.

On voit immédiatement que, lorsque l'on fait $\alpha = 0$, l'équation (12) se ramène à l'équation (3).

Le paramètre α est déterminé théoriquement par les erreurs qui affectent notre système, et nous allons voir comment on détermine pratiquement α .

DETERMINATION PRATIQUE DU PARAMETRE α

En général, on ne connaît pas explicitement la relation entre α et E^2 , en revanche, on peut la déterminer numériquement. Pour cela, on va donner à α une suite de valeurs positives en progression géométrique; désignons par (α_k) l'ensemble de ces valeurs.

A chaque α_k correspond une solution notée X_k et un résidu donné par l'équation (6) et noté Σ_k^2 .

La théorie montre que la solution normale régularisée est la solution X_k pour laquelle on a l'égalité $\Sigma_k^2 = E^2$. Il est bien entendu que l'égalité n'est pas rigoureuse au sens strict du terme. Cela signifie que, parmi l'ensemble des solutions possibles de notre système mal conditionné, on retient comme solution celle qui redonne la même mesure de l'erreur que ce que donne l'expérience et non pas la plus petite erreur possible. Au fond, cette technique est une des nombreuses formes du filtrage numérique.

Réalisation pratique des opérations

Avant tout, il convient de réaliser une détermination rigoureuse de l'erreur E^2 qui, en tout état de cause, ne peut être que supérieure à la valeur de Σ^2 calculée pour la valeur nulle de α . Ensuite, on modifie à peu de frais les programmes exploitant la méthode classique des moindres carrés: on ajoute la valeur α à chaque élément de la diagonale principale de la matrice (Γ) . Alors, on ajuste α jusqu'à ce qu'on trouve $\Sigma_k^2 = E^2$. Cette dernière opération

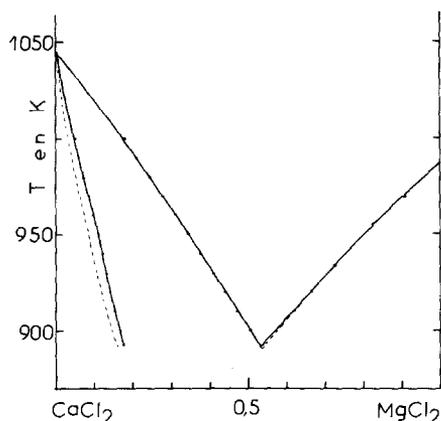


Fig. 2. En traits pleins, le diagramme expérimental de $\text{CaCl}_2\text{-MgCl}_2$, en pointillés, le diagramme calculé à partir des valeurs obtenues par la méthode des régularisants.

n'est pas critique et c'est la raison pour laquelle on propose de faire varier α selon des valeurs en progression géométrique.

Application au binaire $\text{CaCl}_2\text{-MgCl}_2$

Nous avons pu estimer à 0,75% les incertitudes relatives entâchant les données (T_i, x_i, y_i, \dots) et nous avons alors calculé $E^2 = 10^8$ (grosso modo le double de Σ^2 pour $\alpha = 0$).

Pour $\alpha = 10$, on trouve $\Sigma_k^2 = 10^8$ et la solution suivante: $a_1 = 1225$ J; $a_2 = 1429$ J; $a_3 = -571$ J.

Sur la Fig. 2 nous avons représenté le diagramme calculé avec ces nouveaux coefficients; la comparaison avec la Fig. 1 est aisée.

CAS OU LES COEFFICIENTS a_i DEPENDENT LINEAIREMENT DE T

Pour rendre compte d'une entropie d'excès non négligeable, on introduit parfois des coefficients a_i dépendant linéairement de T , soit

$$a_i = \alpha_i + \beta_i T.$$

En fait, cette façon de procéder est imposée davantage par des conditions de lissage que par des considérations de thermodynamique. Toujours est-il que les premiers membres des équations (9), (10) et (11) se transforment selon les expressions:

$$\alpha_1 + \beta_1 T + \alpha_2(2x - 1) + \beta_2(2x - 1)T + \alpha_3(6x^2 - 6x + 1) + \beta_3(6x^2 - 6x + 1)T$$

$$\alpha_1 + \beta_1 T + \alpha_2(2x) + \beta_2(2x)T + \alpha_3(6x^2 - 2x) + \beta_3(6x^2 - 2x)T$$

TABLEAU 3

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

T (K)	Branche A	T (K)	Branche B
461	0,282	412	0,905
452	0,42	401	0,84
448	0,45	390	0,786
423	0,613	383	0,76
409	0,68		
388	0,74		
383	0,76		

On voit sans difficulté que le problème reste complètement linéaire et qu'il demeure justiciable de la technique numérique que nous avons proposée.

Pour illustrer ce problème, nous avons choisi de représenter le diagramme $\text{AlCl}_3\text{-LiAlCl}_4$ en ne retenant que le terme β_1 sans pour autant nuire à la généralité (on fait donc $\beta_2 = \beta_3 = 0$).

Le Tableau 3 donne les compositions expérimentales qui ont été utilisées pour calculer les coefficients; elles sont extraites de la littérature [6]. Dans le Tableau 2 on trouvera les paramètres figurant dans l'enthalpie libre de fusion.

La méthode des moindres carrés donne les résultats suivants:

$$\left. \begin{array}{l} \alpha_1 = -58\,798 \text{ J} \quad \beta_1 = 151,5 \text{ J K}^{-1} \\ \alpha_2 = -11\,467 \text{ J} \quad \beta_2 = 0 \\ \alpha_3 = 7815 \text{ J} \quad \beta_3 = 0 \end{array} \right\} \text{choisis a priori}$$

Les résultats du calcul sont présentés par la Fig. 3. Toutefois, il convient de noter la valeur élevée de β_1 qui devient délicate à interpréter sur le plan thermodynamique (entropie d'excès).

Evaluation de E^2

On fait le calcul en estimant les incertitudes sur x et T au voisinage de 1 à 1,2%, on obtient alors $E^2 = 3 \times 10^8$.

La valeur de $\alpha = 0,25$ donne $\Sigma_k^2 = 3,1 \times 10^8$, et l'on obtient les coefficients suivants:

$$\left. \begin{array}{l} \alpha_1 = -4937 \text{ J} \quad \beta_1 = 26,87 \text{ J K}^{-1} \\ \alpha_2 = -15\,742 \text{ J} \quad \beta_2 = 0 \\ \alpha_3 = 8830 \text{ J} \quad \beta_3 = 0 \end{array} \right\} \text{chosis a priori}$$

Sur la Fig. 4 on a tracé la courbe obtenue par le calcul avec ces

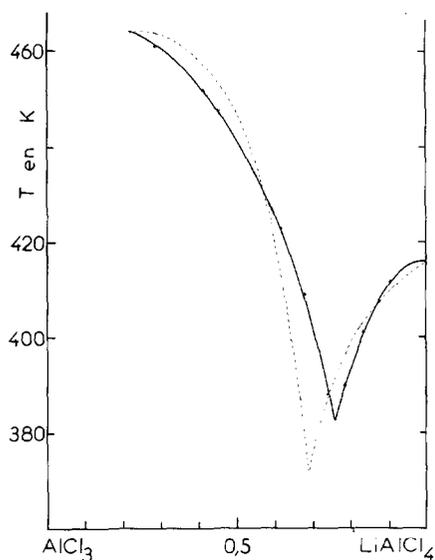


Fig. 3. En traits pleins, le diagramme expérimental de AlCl_3 - LiAlCl_4 , en pointillés, le diagramme calculé à partir des valeurs obtenues par la méthode des moindres carrés. Le premier coefficient dépend linéairement de T . La partie gauche du diagramme qui correspond à une démixtion n'a pas été représentée.

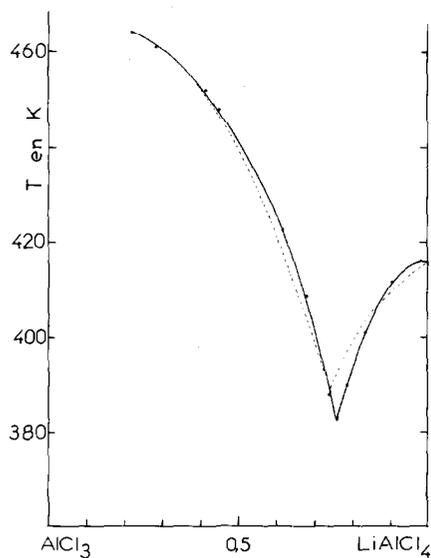


Fig. 4. En traits pleins, le diagramme expérimental de AlCl_3 - LiAlCl_4 , en pointillés, le diagramme calculé à partir des valeurs obtenues par la méthode des régularisants. Le premier coefficient dépend linéairement de T . La partie gauche du diagramme qui correspond à une démixtion n'a pas été représentée.

coefficients. Ici encore, on peut apprécier la bonne concordance qui existe entre le diagramme expérimental et le diagramme calculé.

Remarque

L'analyse des erreurs nous montre que c'est le point ($T = 412 \text{ K}$, $x = 0,905$) qui est en partie responsable de la valeur élevée de E^2 . Pour ce qui nous concerne, c'est une donnée expérimentale que nous n'avons pas le droit de rejeter a priori, car comme nous l'avons déjà indiqué, toutes les données ont le même poids. Cependant, ce point pourrait faire l'objet d'une vérification expérimentale, mais là n'est plus notre propos.

CONCLUSIONS

La méthode que nous proposons—qui n'est jamais qu'une application rationnelle de la méthode des moindres carrés régularisés—permet d'exploiter aux mieux les données expérimentales concernant les diagrammes binaires, et cela sans préjuger de ces mêmes données expérimentales. Cette technique est appropriée à l'étude générale des systèmes linéaires mal conditionnés. Toutefois, dans les cas où le système est bien conditionné, la meilleure exploitation est obtenue pour la valeur nulle du paramètre régularisant ($\alpha = 0$).

Au prix d'une modification banale des programmes usuels et d'une estimation convenable des erreurs et incertitudes, il devient très facile d'obtenir des estimateurs rigoureux des coefficients figurant dans l'expression de l'enthalpie molaire d'excès. Comme on l'a montré ce sont ces coefficients qui permettent de calculer convenablement les diagrammes de phase binaires.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 P.L. Lin, A.D. Pelton et C.W. Bale, *J. Am. Ceram. Soc.*, 62 (1979) 414.
- 2 H. Bestougeff, Ch. Guilpin et M. Jacques, *La Technique Informatique*, Masson, Paris, 1975, Tome II.
- 3 K. Grjotheim, J.L. Holm et J. Malmo, *Acta Chem. Scand.*, 24 (1970) 77.
- 4 E. Durand, *Solutions Numériques des Equations Algébriques*, Masson, Paris, 1971, Tomes I et II.
- 5 A. Tikhonov et V. Arsenine, *Méthodes de Résolution des Problèmes Mal Posés*, Mir, Moscou, 1976.
- 6 Y. Sato et T. Ejima, *Nippon Kinzoku Gakkaiski*, 42 (1978) 905.