

est de $-3^{\circ}05$, c'est-à-dire un degré plus bas que la température eutectique observée. Nous avons déjà remarqué une telle anomalie chez certains composés organiques (ce Bulletin 1935, 44, p. 120). Ce phénomène est dû à la courbure très accentuée que présentent les courbes de fusion aux environs de la pression atmosphérique.

D. — CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES.

Nous ne répéterons pas ici les diverses considérations théoriques concernant l'allure des courbes de solubilité et des mélanges eutectiques que l'on peut déduire des équations thermodynamiques qui lient la pression, la température et la concentration. On en trouvera l'exposé dans les travaux classiques qui discutent ces phénomènes (Van 't Hoff 1898, Van Laar 1901, Bakhuis-Roozeboom 1904, Timmermans 1913, 1919, etc.).

Nous nous bornerons donc à indiquer les règles essentielles généralement admises jusqu'ici et que nous discuterons plus loin :

a) De même que pour les corps purs, le dt/dp d'un mélange eutectique sera positif ou négatif suivant que ce mélange fond avec augmentation ou diminution de volume.

b) Sous l'effet de la pression le mélange eutectique s'enrichira en celui des composants possédant le plus petit dt/dp (diagrammes VI et VII).

c) Par élévation de pression, en partant de la courbe de solubilité du composant possédant le plus petit dt/dp , on atteint la courbe de solubilité de l'autre composant en passant par le mélange eutectique (Diagrammes VI et VIII).

d) Les isobares ne restent pas absolument parallèles à elles-mêmes ; au fur et à mesure que s'élève la pression, elles se rapprochent l'une de l'autre quand on tend vers la concentration eutectique (Puschin et Grebenschtschikow 1925).

La première de ces règles qui découle directement de l'équation de Clapeyron-Clausius est exacte à tous les points de vue ; il en est de même de la troisième qui n'est qu'une conséquence de l'aspect général des diagrammes.

La seconde, au contraire, ne semble rigoureuse que dans des limites de température assez étroites. Nous sommes arrivé à cette conclusion à la suite de l'étude expérimentale du système benzène-naphthaline ; nous baserons la discussion de cette règle, ainsi que de la quatrième qui s'y rattache sur les observations faites au cours de cette étude.

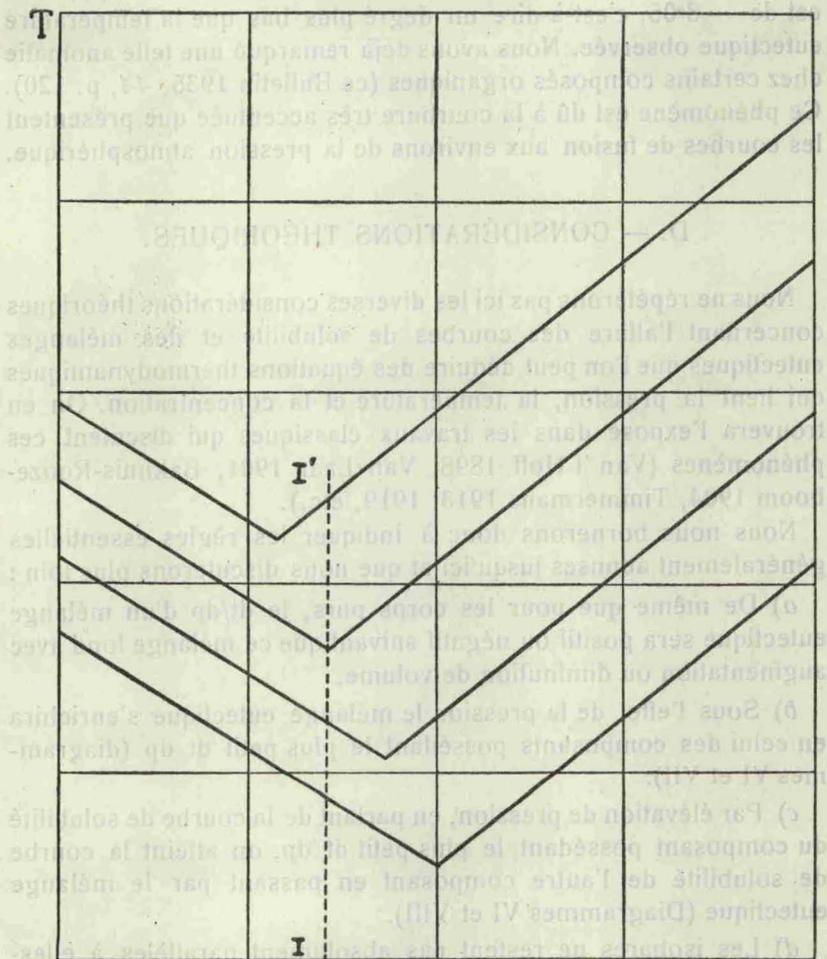


Diagramme VI.

Discussion.

I. — VARIATION DE LA CONCENTRATION EUTECTIQUE.

Nous avons vu page 231, que le mélange eutectique benzène-naphtaline avait tendance à augmenter la concentration en naphtaline par élévation de pression. Ceci est en contradiction avec la règle *b* d'après laquelle le mélange devrait s'enrichir en benzène, celui-ci possédant un dt/dp plus petit que celui de la naphtaline (0,0267 et 0,0337).

La première remarque que l'on peut faire à propos de cette