

2. Concentration eutectique.

Comme nous l'avons vu, la concentration eutectique calculée est de 14,95 moles % de naphthaline sous 1000 kg/cm². Ce résultat concorde à 1 % près avec nos valeurs expérimentales si l'on admet que l'erreur sur la valeur calculée est la même que sous la pression atmosphérique : 0,8 %.

La température eutectique sous 1000 kg/cm² peut être considérée comme exacte, la concordance entre les divers résultats expérimentaux et la valeur calculée le prouvent suffisamment.

Ceci admis :

1° Les chaleurs de fusion ne varient pas sous l'effet de la pression jusqu'à 1000 kg/cm².

En effet, suivant la formule générale :

$$2,303 \lg_{10} x = - \frac{L (T_A - T)}{R \cdot T_A \cdot T},$$

quand L diminue, x augmente. C'est-à-dire que pour une même température de fin de fusion (T) si L diminue, la concentration du composant considéré va augmenter dans le mélange.

Ceci étant vrai pour chacun des composants, si L diminuait pour chacun d'eux, il s'ensuivrait que les courbes de solubilité s'éloigneraient l'une de l'autre et que la température eutectique calculée serait inférieure à 20° : en effet, on l'obtient par l'intersection de ces courbes de solubilité.

Puisque les températures eutectiques calculée et observée concordent, que les chaleurs latentes de fusion utilisées pour le calcul sous 1000 kg/cm² sont les valeurs observées à la pression atmosphérique, on doit admettre, qu'aux erreurs d'expérience près, les chaleurs latentes de fusion ne varient pas sous l'effet de la pression, jusque 1000 kg/cm².

2° Si l'on admettait, suivant la règle b , que le mélange eutectique s'enrichit en benzène sous l'effet de la pression, ce serait admettre que, pour une température eutectique de 20°04 sous 1000 kg/cm², la chaleur latente de fusion du benzène diminue, tandis que celle de la naphthaline grandit.

Ceci étant contraire à l'expérience, si l'on accepte la valeur de 20°04, comme température eutectique sous 1000 kg/cm², il faut admettre que la variation de concentration eutectique se fait avec *augmentation* de concentration du composant possédant le plus grand dt/dp .

CONCLUSIONS. — La règle b , ne semble donc applicable que dans des limites assez étroites de température ou pour des compo-

sants dont la différence des dt/dp ne provient d'un écart trop prononcé entre les températures de fusion.

En définissant la variation de la température de fusion des constituants sous l'effet de la pression, non par dt/dp , mais par δ qui est le rapport entre les températures de fusion sous 1000 et 1 kg/cm², ou encore $= 1 + \frac{\Delta V}{L}$, il est possible de mieux prévoir

l'influence de la pression sur la concentration eutectique. En effet, δ est indépendant de la température; on élimine ainsi l'erreur provoquée par l'emploi dans la règle *b* d'une grandeur qui n'est pas directement comparable pour les deux composants.

Dans le cas qui nous occupe, les δ sont respectivement 1,096 pour le benzène et 1,095 pour la naphthaline. Cet exemple prouve qu'il est préférable d'énoncer la règle citée plus haut de la façon suivante :

Sous l'effet de la pression, le mélange s'enrichira en celui des composants possédant le plus petit δ .

II. — COURBES DE SOLUBILITÉ.

Dans le cas de systèmes dont la concentration eutectique varie fortement dans l'effet de la pression, les courbes donnant la variation de la température de fin de fusion présentent une allure spéciale. (Système benzène-uréthane).

Si ces courbes de solubilité se placent entièrement au dessus ou en dessous de la ligne eutectique, elles possèdent un dt/dp à peu près constant pour toute leur étendue et dont la valeur se rapproche de celle du composant pur. Ce cas est représenté sur le diagramme VIII par les courbes 1, 2 et 6 à 11.

Par contre les courbes de solubilité qui coupent la ligne eutectique se composent de deux tronçons; chacun d'entre eux se rapporte à la courbe de début de fusion du composant dont les cristaux se déposent par abaissement de température: courbes 3, 4, 5, qui coupent la ligne eutectique E — E' en 3'', 4'', 5''.

Il en résulte que ces courbes doivent présenter un changement de direction au point de rencontre. Les dt/dp de chacun des tronçons se rapprochant de ceux des composants purs A — A' et B — B' et de leurs courbes de fin de fusion, les changements de direction seront plus ou moins marqués suivant les cas.

Le système benzène-uréthane est un exemple de ce cas; nous discuterons à ce point de vue les diverses courbes de solubilité de ce mélange.