

Recherches piézométriques. VII.

La mesure des variations de volume au moyen de l'analyse piézométrique,

par Louis DEFFET et Georges VLÉRICK.^(*)

Présenté à la Rédaction le 5 septembre 1942.

INTRODUCTION.

Des diverses constantes, dont la variation sous l'effet de la pression peut être étudiée, le changement de volume entre deux phases liquides ou solides (lors de la fusion, par ex.) montre un intérêt particulier, non seulement par les valeurs qu'il peut présenter, mais encore parce qu'il permet de calculer la chaleur de transition et sa variation sous pression.

Les recherches sur ce sujet sont peu nombreuses; signalons toutefois que quelques auteurs ont pu atteindre des pressions que les appareils utilisés au cours de ce travail ne sont pas à même de supporter. Cependant l'examen des méthodes utilisées jusqu'à présent indique clairement que de nouvelles recherches dans ce sens ne sont nullement superflues.

En effet, les procédés employés actuellement ne présentent pas les garanties de reproductibilité et de sensibilité de la méthode piézométrique. D'autre part, cette dernière peut être appliquée à des pressions beaucoup plus élevées sans perdre sa valeur, ce qui est rarement le cas des autres méthodes.

I. — Revue, critique et description des méthodes.

Dans le cas de l'étude d'un corps pur, suivant la loi des phases, la variance maximum du système est deux; en effet, $V=C+2-P$, d'où l'on a: $V=3-P$. La valeur maximum de V est 2: pression et température. Si l'on fixe une de ces deux variables, le système devient monovariant. Pour déceler la coexistence de deux phases, l'on peut utiliser la discontinuité due

(*) Ce travail a fait l'objet de la dissertation de doctorat de M. G. Vlérick.

à la variation d'une de ces deux valeurs, lors de la fusion ou de la congélation : à ce moment, la variance est 0.

Pour un mélange binaire, $V=4 - P$ et la valeur maximum de V est 3: pression, température et concentration; si nous fixons cette dernière, le cas se ramène à l'exemple précédent.

Les systèmes étudiés étant monovariants, les méthodes à utiliser, pour déterminer l'influence de la pression sur la variation de volume d'une substance ou d'un mélange, variation de volume provoquée par un changement d'état quelconque (fusion, cristallisation, transformation entre deux formes polymorphes, transition entre deux hydrates cristallins, etc.), doivent nécessairement être à température ou à volume variable.

Examinons les diverses possibilités qui s'offrent à l'expérimentateur.

1° Méthodes à température variable.

a) Si l'on provoque la transformation au moyen d'une variation de température, on observera une augmentation de pression lors du changement d'état (le volume étant maintenu constant). Cette méthode présente le moins de difficultés techniques: en effet, l'appareillage se réduira à un appareil permettant l'élévation de la pression, un manomètre et un cylindre-laboratoire. Il faut cependant remarquer que ce procédé ne sera parfaitement rigoureux que dans le cas où le manomètre utilisé sera d'un type à volume exactement constant, par exemple un manomètre à manganine ou un manomètre du type Bourdon.

Cette méthode a été utilisée par TAMMANN⁽¹⁾, KULTASCHEFF⁽²⁾, DENECKE⁽³⁾ et HASSELBLATT⁽⁴⁾.

Elle présente l'inconvénient de devoir enregistrer simultanément la variation de température et la variation de pression; de plus, l'élévation ou l'abaissement régulier de la température ne sont pas aisés à réaliser et le système est toujours un peu hors d'équilibre.

b) La variation de volume peut être mesurée à l'aide du déplacement d'un piston gradué, déplacement provoqué par l'augmentation de volume, due à la fusion produite par élévation de température. BRIDGMAN⁽⁵⁾ a eu recours à cette méthode, pour mesurer la compressibilité de liquides. La difficulté est d'éviter que le cylindre contenant la substance ne se dilate plus vite que le piston, par suite de l'élévation de température, ce qui amènerait inévitablement des fuites.

c) On peut également observer la déformation d'un appareil fermé: système du « sylphon », consistant en une enceinte métallique, en forme de soufflet, dont on mesure la déformation linéaire (BRIDGMAN⁽⁶⁾). Il va de soi que chaque mesure nécessite un nouvel appareil, dont la fabrication nous paraît fort délicate vu la nécessité de connaître parfaitement les caractéristiques du métal dont il est constitué.

2° Méthodes à pression variable.

a) Mesure par discontinuité de volume (BRIDGMAN⁽⁷⁾), mesurée par les variations du degré d'avancement d'un piston gradué. Le piston entraînant

(1) G. Tammann, *Kristallisieren und Schmelzen*, Leipzig, 1903.

(2) N. Kultascheff, *Dissertation*, Dorpat 1915.

(3) W. Denecke, *Z. phys. Chem.*, **108**, 1, 1919.

(4) M. Hasselblatt, *Z. anorg. Chem.*, **119**, 313, 1921.

(5) P. W. Bridgman, *The Physics of high Pressure*, London, 1931, p. 119 et suivantes.

(6) P. W. Bridgman, *J. chem. Phys.*, **3**, 597, 1935.

(7) P. W. Bridgman, *The Physics of high Pressure*, London, 1931, p. 189 et suivantes.