

l'élévation de pression dans le cylindre d'acier où est placée la substance, avance d'une façon régulière en fonction de la pression, tant qu'une seule phase est présente. La pression est mesurée au moyen d'un manomètre à manganine. Au moment de la cristallisation, le piston continue à se déplacer, mais la pression ne varie plus jusqu'à ce que toute la substance ait cristallisé. La mesure de la variation de volume est donnée par la course du piston, lue micrométriquement. La précision de cette méthode est limitée par le fait que la fin du palier de cristallisation ou de fusion n'est pas nettement lisible et ne peut être évaluée que par extrapolation.

b) Une autre application de la méthode à température constante consiste à provoquer le changement d'état par une élévation ou un abaissement de la pression, le volume de l'appareil restant constant (MACK⁽⁸⁾, TAMMANN, l.c.). La fusion de la substance entraîne une augmentation de volume, ce qui amène une élévation de la pression proportionnelle. En pratique, la difficulté de cette méthode réside dans la réalisation d'une chute de pression suffisamment rapide pour éviter que la substance ne commence à fondre durant cette opération. D'autre part, les liquides de transmission ne peuvent se détendre suffisamment si la chute de pression est trop rapide; leur détente lors de l'arrêt de la chute de pression, provoque une élévation de pression supplémentaire. Nous avons déterminé la variation de volume de l'acide formique et de l'acide acétique au moyen de cette méthode afin d'en comparer la précision à celle de la méthode piézométrique (voir p. 251).

c) *La méthode piézométrique* est une variante de la précédente: on maintient la variation de volume pendant toute la durée de la mesure, la chute ou l'élévation de pression provoquée par cette variation étant compensée par l'augmentation (ou la diminution) de pression produite par le changement d'état (DEFFET⁽⁹⁾).

Description de la méthode piézométrique.

Cette méthode consiste à mesurer la longueur du palier de fusion d'une substance préalablement cristallisée et placée dans un cylindre-laboratoire, immergé dans une cuve thermostatique.

Observons un cristal auquel on fait subir un abaissement de pression: tant que nous nous trouvons au-dessus de la pression de fusion, à la température du thermostat (réglé à une température supérieure à celle où fond la substance à la pression atmosphérique), si nous notons la pression en fonction du temps, tandis que le volume de la substance contenue dans le cylindre-laboratoire, ainsi que celui des liquides de transmission (huile, mercure) augmentent constamment, nous constatons que la représentation graphique de cette mesure est à peu près linéaire dans le domaine choisi. L'action de la pression sur la variation de volume d'une substance monophasique (liquide ou cristal) est représentée par sa courbe de compressibilité. (En réalité,

(8) E. Mack, C. r. Acad. Sc. Paris, 127, 363, 1898.

(9) L. Deffet, ce Bull., 45, 213, 1936.

l'huile et le mercure étant également compressibles, on obtient dans ce cas une courbe de compressibilité globale).

La pression diminuant régulièrement, il arrive un moment où le corps commence à fondre, ce qui provoque une augmentation de volume, la phase liquide ayant une densité inférieure à celle de la phase solide (sauf dans le cas de l'eau, de l'eau lourde, du bismuth et du gallium).

Cette augmentation de volume compense la diminution due à la course du piston et si nous prenons la précaution de déplacer celui-ci fort lentement, de manière à permettre une fusion totale à chaque instant, la pression cesse de tomber pour rester constante, jusqu'à ce que toute la substance ait fondu.

Ayant affaire à un système monovariant, et la pression étant la seule valeur variable indépendante, l'apparition d'une seconde phase diminue la variance du système d'une unité, ce qui le rend non variant; par conséquent, dans le cas qui nous occupe, la pression ne peut pas varier tant que deux phases coexistent, et l'on obtient sur le diagramme pression-temps, un palier qui se prolonge pendant toute la durée de la fusion. Quand celle-ci est terminée, une seule phase liquide subsiste et la pression recommence à varier : c'est la courbe de compressibilité du liquide qui succède au palier.

*
**

II. — PARTIE EXPÉRIMENTALE.

A. — Les appareils.

L'appareillage à haute pression est celui qui fut utilisé par l'un de nous pour les déterminations de dt/dp de corps purs et de mélanges : on en trouvera le détail dans ce Bulletin, T. 44, 1935, p. 41.

Appareil de chute de pression.

L'abaissement progressif de la pression est provoqué en agissant sur le piston d'une machine de Cailletet, d'une manière régulière et suffisamment lente pour que la fusion du cristal puisse se faire.

La vitesse de chute de pression, à maintenir pour arriver à égaliser la vitesse de fusion du cristal, ne peut être supérieure à une chute de 50 kg/cm^2 à l'heure, sous peine de voir celle-ci ne pas s'annuler au moment de l'apparition de la seconde phase, ce