

Par calibrage direct de la machine de Cailletet, nous obtenons les valeurs suivantes :

Diamètre du piston 10 mm.

Pas, c'est-à-dire : déplacement du piston
pour un tour de volant 2,5 mm.

Variation de volume produite par $1/24^{\text{me}}$ de tour :

$$\frac{1 \text{ cm}^3 \cdot 3,1416 \cdot 0,5 \cdot 0,25}{24} = 0,0081 \text{ cm}^3.$$

Cette valeur est donc inférieure à celle obtenue par l'intermédiaire des liquides de transmission et en compensation de la variation de volume, lors de la fusion d'une substance. C'est somme toute celle que l'on obtiendrait en utilisant un liquide intermédiaire incompressible et c'est le cas dont nous nous rapprochons quand nous augmentons la quantité de mercure au détriment de celle de l'huile.

[Si le piston était en contact avec la substance dont on mesure la variation de volume, il suffirait d'en lire le déplacement et, à partir du calibrage direct, on obtiendrait, sans correction, la variation de volume à la fusion.]

Ce fait nous paraît devoir entacher, d'une erreur difficile à évaluer, si pas impossible à corriger, les méthodes de mesure de variation de volume, à l'aide d'un piston gradué, étant donné que, même si l'on peut connaître avec exactitude la compressibilité des liquides de transmission, on ne peut jamais mesurer les fluctuations de pression qu'ils subissent durant la fusion, et que la sensibilité du manomètre ne permet pas de déceler au cours du palier.

Il appert de ces expériences que la quantité des liquides de transmission mise en œuvre présente une grande importance dans la précision des mesures de variation de volume, par la méthode piézométrique.

Comme il ne nous est pratiquement pas possible d'employer toujours les mêmes quantités de mercure et d'huile, à chaque nouveau remplissage du cylindre-laboratoire et des canalisations, et que, d'autre part, ces derniers ainsi que le cylindre où se meut le piston sont soumis à des dilatations qu'on ne peut évaluer avec certitude, nos mesures ne peuvent être directement comparées entre elles, en valeur absolue, par la simple lecture des courbes de fusion. Seule, une série de mesures, pour une même substance

et dans les mêmes conditions — en ce qui concerne les liquides de transmission — peut être prise en considération, pour la comparaison en valeur absolue des résultats avec les données de la littérature. En pratique, cela revient à établir une série de courbes de fusion d'une substance, sans changer d'ampoule, ni ouvrir l'appareil et en se contentant de faire des mesures à diverses pressions, le thermostat étant réglé aux températures correspondantes.

Pour connaître la valeur de Δv en valeur absolue (en rapportant la variation de volume en cm^3 par gramme de substance), nous établissons la courbe de la variation de Δv en fonction de la pression (en utilisant comme valeurs des volumes, les longueurs de paliers de fusion évalués en unités du compte-tours). Cette courbe nous permet d'extrapoler la longueur du palier de fusion que l'on obtiendrait sous la pression atmosphérique; or, le Δv sous cette pression, nous pouvons le mesurer en valeur absolue par une des méthodes directes décrites plus loin. Il nous est alors facile de retrouver le Δv en cm^3/g , pour chacune des fusions sous haute pression.

Erreurs expérimentales.

La variation de volume, lors de la fusion d'un échantillon de 5 à 6 g est de l'ordre de $0,5 \text{ cm}^3$ pour les corps étudiés; cette fusion provoque une élévation de pression de l'ordre de 200 à 300 kg/cm^2 . La sensibilité du manomètre étant de l'ordre de $\pm 1 \text{ kg}$, une variation de volume de $0,004$ à $0,005 \text{ cm}^3$ peut être décelée, ce qui nous donne une approximation de 1 %. Un tour de volant de la machine correspond à une chute de pression de 60 kg environ et, comme nous enregistrons 8 photographies pendant ce laps de temps, la variation de pression est de 7 kg 500 entre chaque lecture du manomètre. Si 1 % de la substance fond, la chute ne sera plus que de 5 kg 500, ce qui permet de déceler facilement le début et la fin du palier, par une extrapolation très courte. Les erreurs faites sur la lecture de la température et la pression sont négligeables.

Pour autant que l'on s'en tienne à des mesures relatives et si l'on prend les précautions exposées plus haut : complète cristallisation de la substance au départ, mêmes quantités de liquide de transmission, échantillon dont la chaleur latente totale de fusion n'est pas trop élevée, on peut arriver à éliminer les erreurs systématiques et accidentelles inhérentes à la méthode piézométrique