

C. Discussion.

Nous avons déjà fait remarquer que les résultats de la variation de la température de fusion du palier triphasique ne concordent pas avec les courbes de fusion sous différentes pressions. La divergence entre les résultats commence dès 200 kg/cm², et sous 800 kg/cm² la différence entre les températures de fusion est de 3°8. La raison en est peut-être que les mélanges étudiés n'étaient pas homogènes, quoiqu'ils aient été maintenus longtemps à une température de loin supérieure à la T. C. D. : il est possible, qu'à cause des différences de densité de l'hexane et du nitrobenzène la diffusion soit extrêmement lente.

Cette explication ne peut cependant pas nous satisfaire tout-à-fait puisque nous avons obtenu des résultats concordants pour plusieurs mélanges, dont le traitement préalable aux mesures avait été différent.

D'après les expériences de Timmermans (1909-10) la T. C. D. disparaît au delà de 13°8 et 825 kg/cm². En effet, son dt/dp est négatif et les isochores (de la T. C. et de la T. C. D.) se coupent sous la température et la pression citées plus haut : la T. C. D. devient négative. (Timmermans a rattaché ce cas à la scission de la 2^{me} espèce, 1923).

D'après l'examen de notre diagramme s'il n'est pas possible de déterminer avec certitude la pression sous laquelle se passe ce phénomène, on peut cependant prévoir que la température de disparition du palier triphasique se trouve aux environs de 14°.

C. — DISCUSSION GENERALE.

Au cours de ce chapitre, nous essayerons de dégager les quelques enseignements que peuvent fournir l'aspect des divers diagrammes établis à présent.

Nous laisserons de côté la question des mélanges à démixtion, celle-ci ayant fait l'objet de recherches expérimentales et théoriques de Timmermans (1910-11, 1923, 1935).

I. Systèmes à cristaux mixtes.

D'après les résultats obtenus pour le mélange p. dichlorbenzène-p. dibrombenzène, ainsi que par l'examen des résultats expérimentaux d'autres systèmes de ce type (cf. Ch. A, § I) établis par différents auteurs, on peut dire que les courbes de congélation (début et fin) se déplacent d'une façon à peu près symétrique;

de légers changements peuvent se produire dans l'allure générale des diagrammes quand les dt/dp des composants purs sont différents.

D'une façon générale, les valeurs des dt/dp des mélanges se placent approximativement entre les valeurs correspondantes des corps purs (tableau II).

II. Systèmes à complexes.

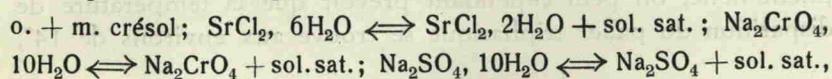
A. Fusion congruente.

Comme nous l'avons fait remarquer (Ch. B, § II_C), les courbes de fusion comprenant une combinaison et deux eutectiques sont formées en quelque sorte par l'accolement de deux courbes comprenant un composant commun. Dans ce cas, il est aisé de comprendre que de grands changements ne doivent pas être attendus sous l'effet de la pression.

Cependant l'allure générale du diagramme peut changer si la dissociation du complexe lors de la fusion augmente ou diminue sous pression. Dans ce cas, l'angle sous lequel vont se rejoindre les deux courbes partielles peut varier dans certaines proportions.

B. Fusion non congruente.

D'après les mélanges connus actuellement :



les variations de la transformation semblent suivre les mêmes règles que celles qui régissent le point eutectique.

Le système $\text{Na}_2\text{SO}_4, 10\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{sol. sat.}$ se complique du fait que la variation de volume à la fusion change de signe sous l'effet de la pression. (Cf. Tammann 1903, Timmermans 1919, Puschin 1927).

III. Systèmes à eutectiques.

La plupart des systèmes binaires étudiés jusqu'à présent sous haute pression, possédant un ou deux eutectiques, l'examen de ces derniers permet de tirer quelques conclusions quant à la variation de leur température et de leur concentration sous l'effet de la pression.