

que soient les températures de fusion des composants et leur élévation par rapport à la pression.

b) *Grandeur de cette variation.*

On peut admettre en première approximation, que la concentration eutectique augmentera d'autant plus vite en l'un des composants que celui-ci possède un  $dt/dp$  (ou un  $\delta$ ) différent plus de l'autre. Ceci découle des équations thermodynamiques régissant l'abaissement cryoscopique et, plus simplement de l'aspect général des diagrammes (diagr. IX).

Nous avons dit tantôt que la concentration eutectique varie d'autant moins vite que la différence entre les points de fusion des composants est grande (diagr. VIII).

Ces deux règles agissent en sens opposé l'une de l'autre : la concentration d'un mélange eutectique dont un des composants possède un grand  $dt/dp$ , mais une température de fusion élevée par rapport à l'autre composant, variera moins que si les températures de fusion étaient proches.

Donc, si l'on veut se faire une idée approximative du changement qui va se produire dans la concentration eutectique sous l'effet de la pression, il vaut mieux considérer  $\delta$  que  $dt/dp$ .

c) *Limite de cette variation.*

De plus, la concentration eutectique tend vers une limite au fur et à mesure que la pression s'élève et que la concentration eutectique tend à rejoindre la composition d'un des corps purs. Cette concentration eutectique limite peut être extrêmement voisine d'un des corps purs; mais dans le cas où les  $dt/dp$  des composants se rapprochent de plus en plus sous l'effet de la pression, il en résulte que la concentration ne varie plus, quelle que soit sa composition.

Il s'ensuit que les grandeurs relatives du  $dt/dp$  ne peuvent donner qu'une idée très approximative de la grandeur de la variation de la concentration eutectique.

L'examen des valeurs consignées dans le tableau V le prouve : même si les composants de certains systèmes possèdent des  $dt/dp$  très différents, la concentration eutectique ne varie presque pas, surtout quand on se rapproche de la composition d'un des corps purs; ex. : le mélange cyclohexane-aniline.

Nous nous sommes demandé s'il n'est pas possible de calculer les valeurs théoriques de la variation de la concentration eutectique, et de voir si cette méthode ne donne pas de meilleurs résul-

tats que les approximations d'une méthode graphique, pour prévoir la grandeur de la variation eutectique.

Certains auteurs ont essayé d'établir une formule déterminant la variation de la concentration eutectique par rapport à la pression. Citons l'équation de Van Laar (1901) et celle plus simple de Roloff (1895) qui ne peuvent donner de bons résultats qu'aux environs de la pression atmosphérique, puisqu'elles font appel à des grandeurs dont on ne connaît qu'approximativement la variation sous l'effet de la pression (abaissement cryoscopique, chaleur latente de fusion).

Un autre type d'équation ne se basant que sur les températures de fusion des corps purs et de l'eutectique a été mise au point par Kordes dans une série de publications (1926-1928) :

$$\frac{T_a - T_e}{T_a} : \frac{T_b - T_e}{T_b} = \frac{a}{b}$$

Il a contrôlé l'application de cette formule aux hautes pressions pour le système  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (qui présente en plus de l'eutectique une série de cristaux mixtes instables) étudié expérimentalement par Hasselblatt (1921). La concordance étant assez bonne, nous avons calculé la concentration eutectique sous 1 et 1.000 kg/cm<sup>2</sup> pour tous les systèmes connus (tableau VI).

Les valeurs observées et calculées concordent assez bien dans plusieurs cas. On peut remarquer que la variation de la concentration eutectique du système naphthaline-benzène se fait dans le sens observé par nous et explicable suivant les grandeurs des  $\delta$ , c'est à dire qu'elle augmente en naphthaline.

Cependant les divergences entre certaines valeurs calculées et expérimentales, empêche d'utiliser en tous cas une telle formule pour la détermination a priori de la concentration eutectique. Seule, la variation de la concentration eutectique, en valeur relative, de 1 à 1.000 kg/cm<sup>2</sup> tirées de ces grandeurs, concorde, aux erreurs d'expérience près, avec les valeurs observées. Cela revient à dire que jusqu'à 1.000 kg/cm<sup>2</sup>, les grandeurs qui déterminent la concentration eutectique, c'est à dire le changement de volume à la fusion et la chaleur latente de fusion, ne subissent pas de grandes variations.

Il est à remarquer que la formule de Kordes est influencée par la dissociation chimique des molécules composantes et que, dans