

ce cas, il faudrait écrire la formule de la façon suivante :

$$\frac{T_a - T_e}{T_a} ; \frac{T_b - T_e}{T_b} = \frac{na}{mb}$$

$n$  et  $m$  étant le nombre de particules dissociées qui existent dans l'eutectique. Puisque nous n'avons pas apporté ces corrections, on peut dire que dans les cas où cette dissociation peut exister, elle n'est pas sensiblement influencée par l'élévation de pression.

### B. Variation de la température eutectique.

Il existe quelques formules permettant de calculer la température eutectique à partir des températures de fusion des corps purs. Précédemment (1936) nous avons utilisé la formule de Washburn et Read (1915) à partir des températures et chaleurs de fusion des composants purs : sous 1.000 kg/cm<sup>2</sup> cette formule est encore applicable dans certains cas (en admettant que les chaleurs de fusion n'ont pas varié) mais il est évident que pour des pressions plus élevées on ne peut plus faire une telle approximation.

La formule de Kordes (l.c.) n'emploie que les températures de fusion des composants purs :

$$\left( \frac{T_b - T_e}{T_a - T_e} \right)^K = \frac{T_b}{T_a}$$

$K$  est l'abaissement cryoscopique relatif de chacun des composants et est déterminé par l'équation suivante :

$$K = \left( \frac{T_b - T_e}{T_b} \right) = \left( \frac{T_a - T_e}{T_a} \right) \text{ quand } \frac{a}{b} = 1.$$

On en tire :

$$T_e = \frac{T_b - T_a \sqrt[K]{T_b : T_a}}{T_a - T_b \sqrt[K]{T_b : T_a}}$$

Nous avons consigné dans le tableau VI les valeurs de la température eutectique sous 1 et 1.000 kg/cm<sup>2</sup> calculées de cette façon : nous n'y avons indiqué que celles ne présentant pas une trop grande divergence avec les valeurs observées.<sup>(1)</sup>

En général, même quand la concordance est assez bonne entre les valeurs observées et calculées, les  $dt/dp$  calculés sont plus

(1) En effet, dans plusieurs cas, les températures eutectiques calculées, tant à la pression atmosphérique que sous haute pression, dépassent la valeur observée de 10 à 15°.

grands que les valeurs obtenues par l'expérience : c'est à dire que d'après cette formule, on obtient des températures eutectiques calculées s'éloignant de plus en plus de la réalité à mesure que s'élève la pression. Ce résultat est logique et si l'on évalue le  $dt/dp$  par d'autres procédés, on arrive aux mêmes conclusions. Ainsi, d'après les diagrammes obtenus par construction géométrique (diagrammes VIII, IX et X), le  $dt/dp$  de l'eutectique est intermédiaire entre  $dt/dp$  des composants. Comme, par définition, la température eutectique ne peut dépasser la température de fusion d'un des composants, il faut nécessairement que le  $dt/dp$  devienne plus petit que celui des deux corps purs et que les isobares ne restent pas parallèles entre elles.

On arrive à la même conclusion en raisonnant sur la concentration eutectique qui ne peut devenir égale à celle d'un corps pur. Pour que cela ne se produise pas, il faut nécessairement que les courbes de congélation ne restent pas parallèles entre elles (diagramme X.)

D'après la formule de van 't Hoff sur l'abaissement cryoscopique ( $K=RT^2/L$ ) on pouvait prévoir ce résultat : puisque  $L$  ne varie que très peu sous l'effet de la pression et que  $T$  s'élève, l'abaissement cryoscopique doit être de plus en plus considérable au fur et à mesure que la pression s'élève. (Puschin et Grebenschtikow, 1925).

On voit que, contrairement à ce que l'on attendait par construction géométrique et par calcul, le  $dt/dp$  eutectique doit tendre à devenir plus petit que celui de chacun des deux composants.

Parmi les systèmes connus, 6 sont dans ce cas (tableau V). On remarquera que ces mélanges ne présentent pas de grandes variations dans la concentration eutectique.

Les  $dt/dp$  eutectiques des autres mélanges sont intermédiaires entre les valeurs de cette constante des composants purs. Pour ceux-ci on n'a pas encore atteint ce que l'on pourrait appeler le stade d'équilibre de l'eutectique, caractérisé par le fait que les  $dt/dp$  des composants sont plus grands que le sien et que la variation de la concentration eutectique est faible.

En conclusion, on peut dire que nos connaissances sur les variations de température et de concentration eutectiques ne dépassent pas les limites de pression auxquelles elles ont été étudiées expérimentalement et que sous ces pressions il n'existe pas de formules permettant d'en déterminer la valeur, si l'on ne connaît que les températures de fusion de chacun des composants.