

OCT 25 1966

DEFF L36 0010

Recherches piézométriques. — III *

**Influence des hautes pressions sur la courbe
de fusion des mélanges binaires.**

par LOUIS DEFFET

Docteur en Sciences chimiques,
Aspirant du Fonds National de la Recherche Scientifique.

Extrait du Bulletin de la Société Chimique de Belgique, Tome 45, 1936.

GAND

Maison d'Éditions et d'Impressions
Anc^t AD. HOSTE, S. A.
Rue du Calvaire, 21-23

Recherches piézométriques. — III*

Influence des hautes pressions sur la courbe
de fusion des mélanges binaires.

par LOUIS DEFFET

Docteur en Sciences chimiques.

Aspirant du Fonds National de la Recherche Scientifique.

(Communiqué à la Rédaction le 19 mai 1936).

L'effet des pressions élevées sur la fusion de mélanges binaires de liquides miscibles dont les constituants cristallisent à l'état pur n'a fait l'objet que de très peu de recherches.

Les méthodes utilisées dans de telles recherches présentent en général l'inconvénient d'être difficilement applicables aux pressions très élevées où l'étude de ces phénomènes offre un grand intérêt.

Notre but étant de mettre au point une méthode utilisable à toutes les pressions, nous avons choisi l'analyse piézométrique, dont le principe a été indiqué en 1913 par Monsieur le Professeur J. Timmermans⁽¹⁾ et qui nous paraît applicable jusqu'à des pressions très considérables.

A. — INTRODUCTION.

I. — HISTORIQUE.

Dès 1826, Perkins détermina l'influence de la pression sur la température de fusion d'un corps pur et depuis lors un grand nombre de travaux ont été exécutés dans la même direction ; en 1848 les expériences de Bunsen furent le point de départ d'une série de recherches concernant la variation de la solubilité sous l'effet de la pression ; mais en 1895 seulement, Roloff a étudié la variation de la température eutectique sous l'effet de la pression.

Depuis cette époque, très peu de recherches ont été poursuivies dans ce sens ; le nombre de systèmes étudiés par l'ensemble des auteurs atteint seulement la vingtaine.

* I. Ce Bulletin 1935, 44, pp. 41-80 et 97-139.

II. Ce Bulletin 1935, 44, pp. 640-657.

(1) Voir les citations bibliographiques à la fin du mémoire.

1) *Mélanges organiques.*

Benzène + uréthane :	Puschin 1925.
o. Xylène + p. xylène :	Swallow et Gibson 1931.
Naphtaline + uréthane :	Kultascheff 1915.
Naphtaline + p. toluidine :	Kultascheff 1911.
Naphtaline + diphenylamine :	Roloff 1893.
Phénol + p. toluidine :	Puschin 1926. (b)
Naphtaline + m. dinitrobenzène :	Puschin 1926. (a)
Uréthane + diphenylamine :	Puschin et Grebenschtchikow 1925.
Uréthane + p. nitroanisol :	Puschin et Grebenschtchikow 1925.
Uréthane + monobromcamphre :	Kultascheff 1910.
Diphenylamine + p. nitroanisol :	Puschin 1926. (b)

2) *Cryohydrates.*

Na Cl + H ₂ O :	Denecke 1919, Adams 1931.
KCl + H ₂ O :	» »
NH ₄ Cl + H ₂ O :	» »
Sucre de canne + H ₂ O :	» »
MgBr ₂ + H ₂ O :	» »
SO ₄ K ₂ + H ₂ O :	Adams 1932.
NO ₃ NH ₄ + H ₂ O :	Adams et Gibson 1932.

3) *Mélanges inorganiques.*

Ca(NO ₃) ₂ 4 aq. + Cd.(NO ₃) ₂ 4 aq. :	Hasselblatt 1921.
Na + Hg :	Puschin et Grebenschtchikow 1925.

II. — DESCRIPTION GÉNÉRALE DES MÉTHODES EMPLOYÉES.

Celles-ci doivent permettre de déterminer l'influence de la pression sur :

- 1) la température eutectique ;
- 2) la fin de fusion de solutions de concentration connue ;
- 3) la concentration eutectique.

Cette dernière valeur se déduit des résultats expérimentaux groupés sous forme d'isobares dans un diagramme température-concentration.

La recherche de la variation de la température eutectique peut se faire sur un mélange de composition eutectique ou de composition quelconque ; les méthodes utilisées sont les mêmes que celles servant à l'étude des corps purs.

La pression de fin de fusion s'étudie sur des mélanges de diverses compositions. En effet, suivant la loi des phases, on sait que la variance maximum d'un mélange de deux composants est trois ; puisque $V = C + 2 - P$ d'où $V = 4 - P$. La valeur maximum de V est 3 : pression, température et concentration.

Comme dans le cas présent il est difficile de faire varier la composition du mélange comprimé au cours des mesures, chaque série d'expériences doit nécessairement être exécutée à concentration connue.

Deux types de méthodes sont donc concevables :

1. à *température variable*.

a) On peut observer les changements survenant dans l'allure de la courbe de refroidissement (ou de réchauffement) du système maintenu à volume constant. La méthode « pyrométrique » (Puschin et Grebenschtchikow 1924) est basée sur le principe suivant : on déduit des variations de température, observées au moyen d'un couple thermo-électrique, les changements d'état provoqués au sein du mélange, lors de l'abaissement de la température, à pression constante.

b) En faisant varier la température du système, observer les variations correspondantes de la pression. Cette méthode qui fut utilisée par Tammann (1903) dans l'étude des corps purs, a été employée par Kultascheff (1911), Denecke (1919) et Hasselblatt (1921). ; elle nécessite l'observation simultanée des deux variables P et T.

On peut également observer la fusion de la substance lors de l'élévation de la température et noter les valeurs correspondantes de la pression et de la température (Roloff 1895, Hulett 1899).

c) On pourrait imaginer l'emploi de la méthode utilisée par Bridgman (1931) pour l'étude des substances pures, basée sur l'observation des variations de volume lors de la fusion, mesurées à l'aide des mouvements d'un piston gradué.

2. à *pression variable*.

a) Observation visuelle des changements survenant au sein du mélange par suite de l'élévation de la pression. (Swallow et Gibson 1934).

b) Etude des différents aspects de la courbe de chute de pression à température constante : analyse piézométrique.

REMARQUES. — Les méthodes pyrométrique et optique qui donnent de bons résultats sous des pressions relativement peu élevées, semblent inutilisables, dans l'état actuel de la technique, à des pressions beaucoup plus considérables. En effet, il est difficile d'envisager la construction de contacts électriques et de systèmes optiques pouvant résister à un travail continu sous des pressions s'élevant à plusieurs dizaines de milliers de kg/cm^2 .

La méthode de l'analyse piézométrique, au contraire, ne présente pas ces inconvénients et répond parfaitement au but que nous voulons atteindre : mettre au point une méthode permettant d'effectuer des mesures à des pressions très considérables, tout en ne nécessitant qu'un matériel assez simple.

B. — PARTIE EXPÉRIMENTALE.

I. — L'ANALYSE PIÉZOMÉTRIQUE.

1. *Principe de la méthode.*

La méthode consiste à observer les variations de pression se produisant au sein d'un système maintenu à température constante et préalablement comprimé, dans lequel on provoque une chute régulière de pression.

L'application de cette méthode à l'étude de l'influence de la pression sur la température de fusion ou de transformation des substances pures a été décrite en détail dans un mémoire précédent (ce Bulletin, 1935, 44, 41).

Dans le cas d'un mélange binaire de liquides miscibles dont les constituants cristallisent à l'état pur, avec diminution de volume (cas des mélanges organiques), on obtiendra une série de courbes schématisées sur le diagramme I⁽¹⁾.

On observe donc une courbe de fusion, le passage de la phase cristalline à la phase liquide étant réalisé, non par l'élévation de température à pression constante, mais par l'abaissement de la pression à température constante.

Une remarque quant à l'emploi de cette méthode est nécessaire. Sous la pression atmosphérique une courbe de refroidissement est plus précise qu'une courbe de réchauffement parce que le début de la cristallisation est mieux marqué à cause de brusques changements d'état dus à l'existence des retards thermodynamiques, qui cessent par agitation ou par l'addition d'un germe. Ici, au contraire, ces retards risquant d'être considérables et difficiles à faire cesser, la courbe de fusion est plus facile à réaliser. D'après l'étude partielle d'un système fondant avec contraction ($\text{CO}_3\text{Na}_2 + \text{H}_2\text{O}$), il semble que la méthode utilisée dans le sens inverse ne donnerait pas de meilleurs résultats et serait d'un emploi plus difficile (élévation régulière de la pression).

(1) Ce schéma a été emprunté au travail de M. J. Timmermans (1913) dans lequel on trouvera de plus amples détails à ce sujet.

L'influence, sur la variation de la température, de la disparition du dernier cristal au sein de la solution, est faible ; cette influence sur la variation de la pression est plus forte (voir page 227) et ce fait explique pourquoi une telle méthode est applicable sous haute pression.

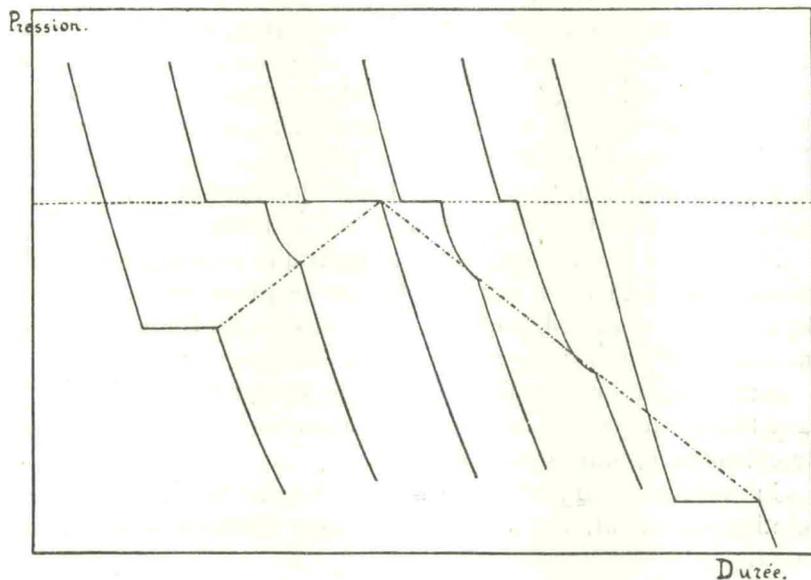


Diagramme I.

2. Description générale des appareils.

La méthode nécessite l'emploi des mêmes appareils que ceux décrits au cours de l'étude de l'influence de la pression sur la température de fusion des corps purs :

- Machine de Cailletet
- Cylindre-laboratoire
- Appareil de chute de pression
- Tuyaux-Joints
- Thermostats
- Manomètres-Thermomètres.

Ces appareils ont été décrits en détail dans nos mémoires antérieurs.

Nous y avons signalé, entre autres, un système de pointeau servant à provoquer une fuite réglable, mais qui présente des inconvénients rendant son emploi difficile dans le cas présent. La vitesse de chute de pression provoquée au moyen de ce pointeau est proportionnelle à la différence des pressions, intérieure

et extérieure, du système : la vitesse de fuite diminue donc au fur et à mesure que la pression s'abaisse. On obtient de ce fait, une chute de pression régulière, mais dont la vitesse n'est pas constante et tend vers zéro ; un tel abaissement de pression est représenté sur un diagramme pression-durée par une hyperbole tendant vers son asymptote (Tableau I, page 219).

La fuite, réglée pour une vitesse convenable, s'arrête après une chute de pression d'environ 200 kg. Le réglage d'un tel système consisterait donc à agir continuellement sur l'ouverture du pointeau et à modifier ainsi la vitesse de fuite du liquide de compression. Ce réglage est fort difficile à réaliser automatiquement ; nous avons préféré employer une méthode totalement différente, en agissant sur le piston de la machine de Cailletet.

Un tour de volant de la machine provoque à peu près la même variation de volume, et par conséquent de pression, aux environs de la pression atmosphérique ou aux environs de 1000 kg/cm^2 (en moyenne 60 kg/cm^2 par tour du piston de notre appareil).

Pour obtenir une chute régulière de pression, il suffit donc de faire tourner lentement le volant de la machine dans le sens inverse de celui des aiguilles d'une montre.

Un mouvement d'horlogerie est utilisé pour régler la vitesse de rotation du volant, les poids de l'horloge provoquant ce mouvement.

3. Appareil de chute de pression⁽¹⁾.

Deux pignons dentés, l'un de 20 (r_1), l'autre de 40 dents (r_2), sont vissés sur un manchon d'acier que l'on peut rendre solidaire de l'axe de la machine de Cailletet, au moyen de deux ergots.

Le plus grand de ces pignons est relié, au moyen d'une chaîne à rouleaux, à un pignon denté racagnac de 20 dents (r_3), fixé sur l'axe d'un tambour. Sur celui-ci s'enroule un câble qui passe sur deux roulettes, l'une fixée au ras du sol et l'autre près du plafond ; les poids sont suspendus à ce câble.

L'autre pignon denté (r_2) entraîne un de même grandeur (r_4) fixé sur l'axe central du mouvement d'horlogerie (H).

L'horloge règle la vitesse de chute des poids ; le mouvement primitif en a été modifié : il se compose de trois paires de roues dentées qui se trouvent dans les rapports : 2,2 : 1 ; 2,8 : 1 ; 12 : 1.

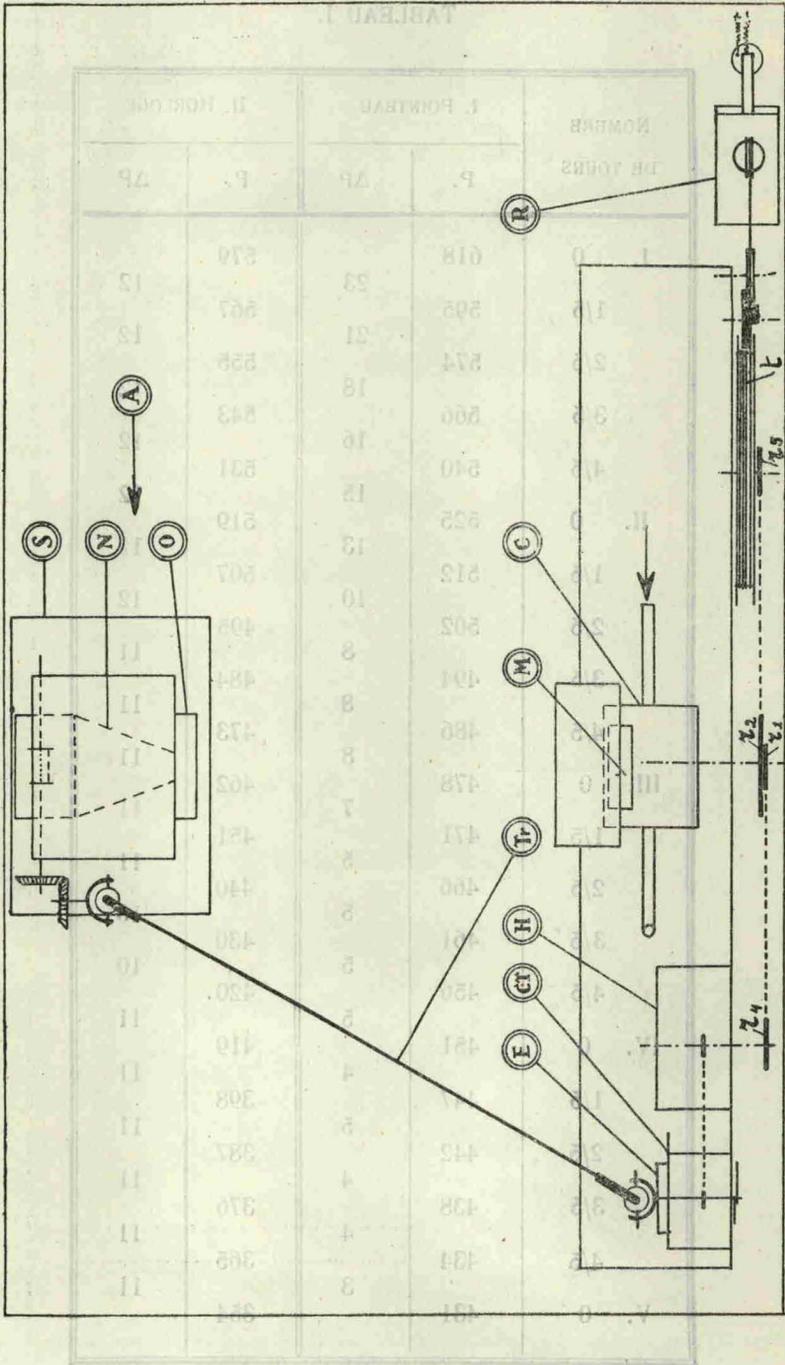
La démultiplication est donc de 74 : 1.

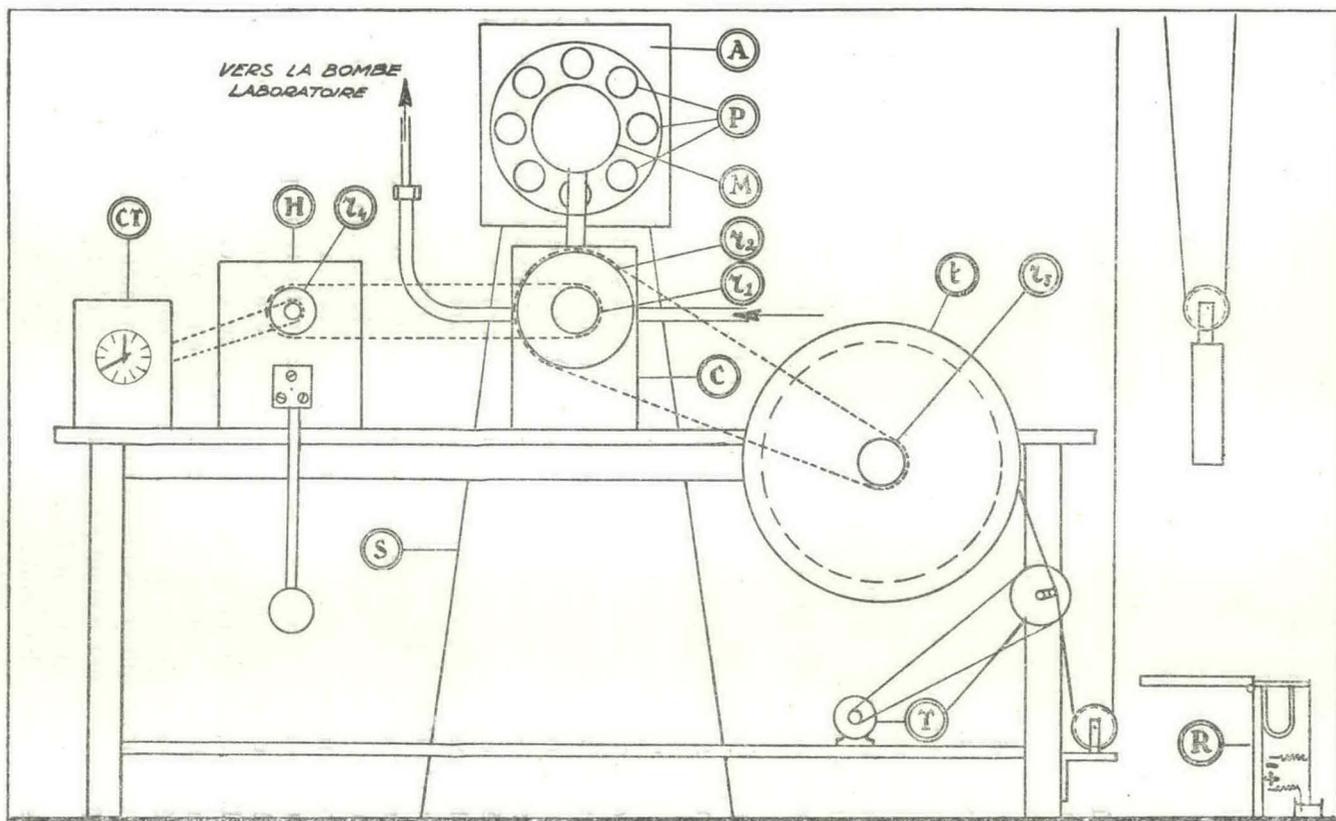
La roue à ancre possède 42 dents.

(1) Les lettres entre parenthèses se rapportent aux planches I et II.

TABLEAU I.

NOMBRE DE TOURS	I. POINTEAU		II. HORLOGE	
	P.	ΔP	P.	ΔP
I. 0	618		579	
1/5	595	23	567	12
2/5	574	21	555	12
3/5	566	18	543	12
4/5	540	16	531	12
		15		12
II. 0	525		519	
1/5	512	13	507	12
2/5	502	10	495	12
3/5	494	8	484	11
4/5	486	8	473	11
		8		11
III. 0	478		462	
1/5	471	7	451	11
2/5	466	5	440	11
3/5	461	5	430	10
4/5	456	5	420	10
		5		11
IV. 0	451		419	
1/5	447	4	398	11
2/5	442	5	387	11
3/5	442	4	387	11
4/5	438	4	376	11
		4		11
		4		11
		3		11
V. 0	431		354	





Planches I et II.

La longueur du balancier règle la vitesse du mouvement. A un balancier battant les deux tiers de seconde correspond un tour de volant en trente minutes, vitesse permettant d'obtenir une chute de pression convenant bien aux expériences.

Le frottement des diverses parties et principalement du pas de vis de la machine de Cailletet tend à arrêter le mouvement et il faut augmenter considérablement les poids pour obtenir une chute de pression régulière. Afin d'obvier à cet inconvénient un tendeur (T), mû par un moteur électrique, agit périodiquement sur le cable qui soutient les poids.

Afin d'éviter les erreurs pouvant provenir de légères variations de vitesse, nous avons adapté un compte-tour (CT) actionné par l'axe principal de l'horloge. Ce compte-tour est composé de l'axe des heures et des minutes d'une horloge.

Au moyen de cet appareil, on peut provoquer et observer une chute de pression très régulière.

Dans le tableau I, nous comparons deux courbes de chute de pression, provoquées l'une au moyen du pointeau, l'autre au moyen de l'horloge. On remarque que la vitesse de chute de pression qui est constante dans le second cas (11-12 kg/cm² par 1/5 de tour), diminue rapidement dans le premier.

4. *Enregistrement photographique.*

a) *Principe.* — Les premières expériences ont été menées en faisant simultanément des lectures au manomètre et au compte-tour, environ toutes les dix minutes. Outre la nécessité d'effectuer ces mesures pendant plusieurs heures consécutives, une telle méthode présente l'inconvénient d'arrêter le mouvement pendant l'absence de l'opérateur, certaines mesures durant près de dix heures. Pendant ce temps d'arrêt, la pression varie, à température constante, par suite de la fusion ou de la cristallisation des substances. Quand on reprend l'expérience, la pression doit d'abord être ramenée à sa valeur primitive. Dès lors la suite des mesures peut être troublée, les substances ne se trouvant plus dans les mêmes conditions qu'au cours de la première partie de l'expérience.

L'enregistrement des mesures s'impose donc. Les manomètres enregistreurs sont coûteux, et de quelque modèle qu'ils soient, présentent toujours une certaine hystérésis ; nous avons donc préféré photographier les indications du manomètre. Le mouvement à photographier n'étant pas rectiligne, il n'est pas aisé d'en faire un enregistrement continu. Il faut photographier le manomètre à des moments déterminés de façon à pouvoir négliger l'enregistrement simultané, soit du temps, soit du nombre de tours de volant.

Le déroulement du papier sensible ou de la pellicule et l'obturation de l'objectif doivent être réglés par la machine elle-même.

b) *Réalisation.* — Un appareil photographique à double tirage, muni d'un objectif aplanétique extra-rapide, est placé dans l'axe du manomètre et à 1 m. 60 de celui-ci, de façon à obtenir des photographies de 24 mm. de diamètre.

Derrière l'appareil (A), solidement attaché à un socle (S), s'adapte une chambre noire (N) se fermant par deux portes à glissière. A l'intérieur de la chambre noire se trouve une bobine, actionnée de l'extérieur, sur laquelle s'enroule le papier sensible (1). La circonférence de cette bobine est calculée de telle façon qu'elle corresponde à la longueur du papier nécessaire à l'enregistrement du nombre de photographies désirées par tour de volant (2).

L'obturateur à volet de l'appareil est maintenu ouvert. Il est remplacé par un obturateur à ciseaux (O), transformé de façon à fonctionner au moyen d'une tige attachée au noyau d'un électro-aimant.

Le manomètre est éclairé par un projecteur (P) constitué de huit lampes de 60 watts chacune, placées en cercle autour de lui, de façon à ce que cet éclairage se fasse sans ombre portée.

c) *Fonctionnement.* — Un contacteur électrique est adapté au compte-tour. Il ferme un circuit, pendant quelques secondes, tous les cinquièmes de tour. Dans ce circuit est intercalé un relai dont le fonctionnement provoque l'allumage du projecteur et le fonctionnement d'un second relai. Ce second relai, réglé de façon à fonctionner une fraction de seconde plus tard que le premier, est relié au circuit de l'électro-aimant qui actionne l'ouverture et la fermeture de l'obturateur. Afin de réduire les étincelles d'ouverture et de rupture, les contacts de ces relais sont noyés dans de l'huile de transformateur.

La bobine enrouleuse est actionnée par une transmission rigide (Tr) reliée à l'axe central du mouvement d'horlogerie, au moyen d'engrenages et de joints à cadran.

5. *Dispositifs de sécurité.*

L'arrêt fortuit d'un relai ou de la machine au moment du passage du courant dans les lampes ou dans l'électro-aimant

(1) Nous avons employé le papier Gevaert « Electrotipe » qui nous a permis d'effectuer des photographies au 1/10 de seconde environ.

(2) Dans le cas présent, cinq photos par tour de volant suffisent, comme nous l'expliquerons plus loin.

provoquerait au bout d'un certain temps un échauffement considérable de ces appareils.

Un dispositif de sécurité a été adapté de façon à couper le courant dès que celui-ci passe plus de deux minutes dans un de ces circuits. Un dilatomètre constitué par un tube rempli d'eau et de mercure est entouré de quelques spires d'un fil de constantan dans lequel passe le courant de l'électro-aimant et des lampes du projecteur. La tige du dilatomètre se sépare en deux parties. Dans chacune d'elles plonge l'extrémité de conducteurs placés dans le circuit d'un électro-aimant. Le fonctionnement de ce dernier coupe tout le courant de l'installation par l'intermédiaire d'un interrupteur central.

Dès que le courant passe plus de deux minutes, le mercure monte dans la tige du dilatomètre, atteint les fils de cuivre, ferme le circuit et le dispositif de rupture de courant fonctionne.

De plus, des dispositifs d'arrêt (R) et de mise en marche automatiques ont été adaptés à la machine et au thermostat.

II. — DESCRIPTION D'UNE EXPÉRIENCE.

Les expériences sont menées de la même façon que pour une substance pure. Les mêmes ampoules et la même méthode de remplissage ont été utilisées (ce Bulletin, 1935, 44, pp. 49-53).

Nous avons vérifié si les cristallisations et fusions successives dans le vide ne faisaient pas varier la composition de mélanges de volatilité moyenne :

1) Un mélange équimoléculaire de benzène-m. crésol ayant subi ce traitement n'a perdu que 0,05 % de son poids.

2) Un résultat comparable a été obtenu par l'observation des indices de réfraction d'un mélange sulfure de carbone-nitrobenzène.

Il n'y a donc aucun inconvénient à peser les substances avant de chasser l'air dissous.

Après la cristallisation, la pression est amenée à sa valeur maximum. Le mouvement d'horlogerie est mis en marche et la mesure commence. Quand l'expérience est terminée, on développe le film et on note la pression indiquée sur chacune des photographies. Ces valeurs sont portées sur un diagramme pression-durée (diagrammes II et III).

Le diagramme I nous montre l'aspect des diverses courbes que l'on devrait obtenir. En réalité l'allure de ces courbes est légèrement différente et notamment le palier eutectique ne se présente pas sous la forme d'une horizontale.

Dans le diagramme II nous avons reproduit une courbe expérimentale (Système benzène-naphtaline à 2,5 mûles % de naphtaline). On distingue fort bien le palier eutectique et la pression de fin de fusion.

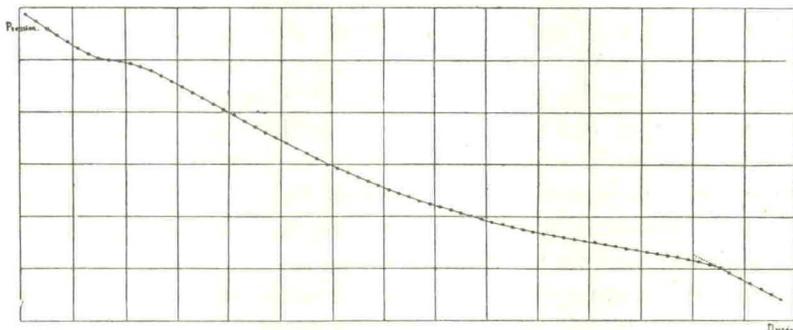


Diagramme II.

Quand on se rapproche de la concentration eutectique, il arrive que la pression de fin de fusion soit assez proche de la pression de fusion de l'eutectique, et dans ce cas on ne distingue pas la fin du palier eutectique. La pression de fin de fusion toutefois reste nettement marquée. (Diagramme III, système benzène-naphtaline à 10 mûles % de naphtaline).

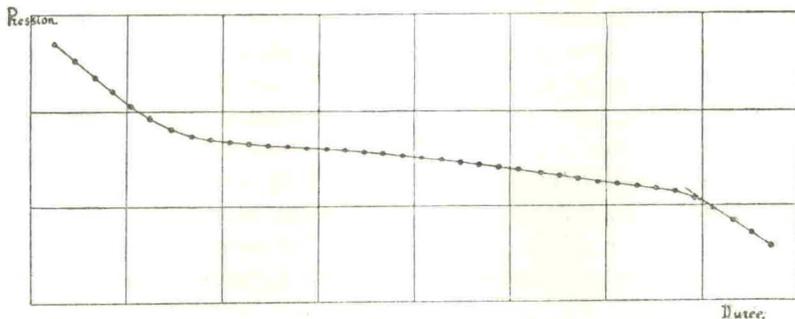


Diagramme III.

Les pressions de fin de fusion sont ensuite portées sur des diagrammes pression-température qui indiquent, pour chaque concentration, l'influence de la pression sur la température de fin de fusion (dt/dp et dp/dt).

Enfin, d'après ces dernières valeurs, on trace des isobares qui, portées sur un diagramme température-concentration permettent de déterminer la variation de la composition eutectique sous l'effet de la pression (Diagrammes IV et V).

III. — REMARQUES GÉNÉRALES.

1. Agitation.

Comme on le voit, les substances ne sont pas agitées à l'intérieur de la bombe. Nous avons pensé, au début de nos expériences, devoir agiter les mélanges soit par rotation de la bombe sur elle-même, soit en utilisant un agitateur électro-magnétique à l'intérieur de celle-ci (Cohen et Sinnige 1909).

Le premier de ces systèmes serait difficilement réalisable à des pressions très élevées; quant au second, il nécessite une bombe de plus grandes dimensions et des contacts électriques passant à travers la paroi de la bombe, ce qui est également une difficulté technique supplémentaire.

Après nos premiers résultats, nous nous sommes aperçu que cette agitation n'était pas absolument nécessaire. (Sauf pour les températures proches de la température eutectique, les valeurs des dt/dp de la fin de fusion du mélange sont régulièrement disposées). En effet, dans l'analyse piézométrique telle que nous l'avons réalisée, les conclusions ne sont pas déduites de la longueur des paliers (ce qui nécessiterait, en plus d'une agitation énergique, la connaissance de la quantité de substance employée), mais bien de la pression de fin de fusion à température donnée. Il s'ensuit que, grâce à la diffusion et surtout à l'absence de retards thermodynamiques dans le cas de la fusion, la différence de pression due à quelques cristaux non dissous est imperceptible, à la précision de nos mesures près.

Au contraire, une agitation est nécessaire dans le cas des méthodes utilisant comme critère, non la fusion, mais l'apparition du premier cristal (Swallow et Gibson 1934).

Bien qu'utilisant l'apparition du premier cristal, Puschin, pas plus que nous, n'a jugé cette agitation indispensable. Cet auteur fait cesser les retards thermodynamiques par l'effet de la pression elle-même.

2. Retard de transmission de la pression.

La transmission de la pression est instantanée ainsi que nous l'ont montré les expériences suivantes :

a) Deux manomètres ont été attachés : l'un directement à la bombe-laboratoire au moyen d'un ajutage à très large ouverture intérieure, l'autre à la machine de Cailletet.

Une expérience conduite de cette façon nous a prouvé que les moindres variations de pression se produisant dans la bombe étaient transmises instantanément aux deux manomètres et que

les indications de ceux-ci étaient identiques. Les variations apportées à la pression au moyen du volant de la machine étaient également transmises instantanément aux deux manomètres.

b) Une expérience a été menée, le manomètre étant attaché directement à la bombe. Les résultats ont été absolument identiques à ceux obtenus quand ce manomètre est attaché à la machine.

3. Retard à la fusion.

Nous avons observé, tant au cours de l'étude des substances pures que des mélanges, au moyen de l'appareil décrit ci-dessus, l'existence d'un retard à la fusion, qui n'est pas dû à une cause thermodynamique. Ce retard est constant pour chacune des substances et, comme nous l'ont prouvé plusieurs expériences, indépendant de la quantité de matière employée. Il s'ensuit que sur un diagramme pression-durée on n'observera qu'une variation de la vitesse dans la chute de pression, vitesse qui ne s'annulera pas comme dans le cas d'un palier.

Il semble que ce retard soit dû au fait que la vitesse de fusion est inférieure, dans tous les cas, à la vitesse de chute de pression. Nous ne possédons pas assez de données expérimentales pour rechercher exactement la cause de ce phénomène et faire la correction des erreurs qu'il occasionne. Toutefois, si ce retard cause une légère différence sur les valeurs de température de fin de fusion, il n'influence guère la variation de la concentration eutectique.

IV. — ÉVALUATION DES ERREURS EXPÉRIMENTALES. — SENSIBILITÉ DE LA MÉTHODE.

1) *Erreurs sur la mesure de la pression et de la température.* — Nous ne reviendrons pas sur les erreurs provenant de la pression et de la température dont nous avons déterminé la grandeur précédemment : ces erreurs sont négligeables.

2) *Effet du phénomène de fusion sur la pression.* — La fusion complète de 10 cc. environ de substance provoque une élévation de pression qui peut varier, suivant les cas, de 200 à 1000 kg./cm². Ainsi, dans le cas le moins favorable, la fusion d'un vingtième de cc. de substance provoque une élévation de pression d'un kg. La sensibilité du manomètre est d'environ 2 kg, on doit donc s'apercevoir de la fusion (ou de la fin de fusion) d'un dixième de cc. de substance.

Un tour de volant de la machine correspond à une variation de pression de 60 kg. environ, chaque mesure se faisant au 1/5 de tour correspond à une chute de pression de 12 kg. Dès qu'un

dixième de cc. aura fondu, la chute de pression par $1/5^{\text{me}}$ de tour ne sera plus que de 10 kg. L'approximation dans ce cas atteint donc 1 pour 100 par rapport à la quantité totale de substance.

Une extrapolation très courte donnera la pression exacte où la substance a commencé ou fini de fondre. L'aspect des diagrammes II et III prouve suffisamment qu'il est inutile de rapprocher davantage les photographies.

3) *Erreur sur la lecture.* — Les photographies du manomètre ont 24 mm. de diamètre. La lecture se fait à la loupe et il est facile d'apprécier une différence d'un kg., ce qui est de l'ordre de la sensibilité du manomètre et de la méthode.

4) *Erreur sur la concentration eutectique.* — Il est difficile d'évaluer l'erreur finale sur la concentration du mélange eutectique, valeur que l'on obtient par l'intersection des différentes isobares avec le palier de fusion correspondant. L'erreur peut varier d'un mélange à un autre suivant l'inclinaison des isobares, la longueur de celles-ci et l'inclinaison de la courbe de variation de la concentration eutectique. En examinant le système benzène-uréthane (diagramme V), on voit qu'en traçant les isobares de façon à négliger les valeurs nettement erronées, l'erreur sur la concentration sous 1000 kg./cm² ne paraît pas devoir dépasser 1 %.

C. — RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.

Nous donnerons nos résultats sous la même forme que celle utilisée pour les substances pures :

Température (en degrés centigrades)

Pression (en kg/cm²)

dt/dp et dp/dt

δ .

(voir ce Bulletin 1935, 44, pp. 60-62).

La variation de la concentration eutectique est déduite de ces valeurs.

I. — SYSTÈME BENZÈNE-NAPHTHALINE.

1. Constituants purs.

a) *Benzène.* — Valeurs obtenues précédemment (ce Bulletin, 1935, 44, p. 71).

T. F. : 5°50

dt/dp (moyenne) 0,0267

dp/dt (moyenne) 37,5

$\delta = 1,096$.

b) *Naphtaline*. — Nous n'avons pas déterminé nous-même la variation de la température de fusion de cette substance.

Voici les valeurs obtenues par Tammann (1903),

T. F. : 80°1
 dt/dp (moyenne) 0,0337
 dp/dt (moyenne) 29,7
 $\delta = 1,095$.

Le benzène et la naphtaline purs ont été mis à notre disposition par le Bureau international des Etalons physico-chimiques.

2. Mélange eutectique.

Sous la pression atmosphérique, le mélange eutectique contient 12,5 moles % de naphtaline, sa température de fusion est de $-3^{\circ}5$. Ces valeurs concordent avec les données de la littérature. (Pickering 1893, Washburn et Read 1915, etc.).

T.	P.	dt/dp	dp/dt
$-3^{\circ}5$	1		
		0,0230	43,4
0°0	153		
		0,0238	42,0
5°00	363		
		0,0237	42,2
10°00	574		
		0,0233	42,8
15°00	788		
		0,0232	43,0
20°00	1003		
		M = 0,0234	42,7
		$\delta = 1,087$	

La variation de la température de fusion de l'eutectique étudié, sur un mélange de 17,5 moles % de naphtaline, nous a donné des résultats concordant parfaitement avec ceux obtenus sur le mélange eutectique :

T.	P.	
	17,5 %	12,5 %
0°0	155 kg/cm ²	153 kg/cm ²
12°50	684 »	681 »
17°50	893 »	895 »

3. Mélanges de diverses concentrations.

a) 2,5 moles % de naphthaline.

T.	P.	dt/dp	dp/dt
3°8	1		
		0,0290	34,5
10°50	230		
		0,0281	35,5
15°00	390		
		0,0285	35,0
18°00	505		
		0,0266	37,5
20°00	575		
		0,0270	37,0
25°00	760		
		0,0277	36,0
28°50	885		
		M = 0,0278	35,9
		δ = 1,100	

La valeur un peu élevée du dt/dp (par rapport à celle du benzène) est due au retard, dont nous avons signalé l'existence (page 227), et dont la grandeur augmente légèrement avec l'élévation de la pression.

b) 10,0 moles % de naphthaline.

T.	P.	dt/dp	dp/dt
—1°	1		
		0,0245	40,6
7°50	370		
		0,0250	40,0
12°50	570		
		0,0243	41,1
17°00	755		
		0,0250	40,0
22°00	955		
		M = 0,0247	40,4
		δ = 1,091	

Littérature : mélange à 10,85 % moles. T. F. = — 1°93, sous la pression atmosphérique (Pickering. l. c.).

c) 14,5 moles % naphthaline.

T.	P.	dt/dp	dp/dt
0°0	1		
		0,0230	43,5
7°5	330		
		0,0238	42,0
12°50	540		
		0,0234	42,6
18°00	775		
		0,0235	42,5
22°00	945		
		M = 0,0234	42,6
		$\delta = 1,086$	

Littérature : T.F. : $O^0 = 14,5$ moles % . (Ward 1926).

Nous avons cherché à mesurer également, la variation de la température de fin de fusion de mélanges à 17,5, 25 et 40 moles % de naphthaline, à diverses températures, s'étendant de la température de fusion à la pression atmosphérique jusqu'aux environs de 50°. Nous n'y sommes pas parvenu par suite de la proximité des températures de fin de fusion sous la pression atmosphérique et des valeurs sous pression, nos moyens expérimentaux ne nous permettant pas d'obtenir des pressions supérieures à 1000 kg/cm².

4. Variation de la concentration eutectique.

Afin de déterminer la variation de la concentration eutectique sous l'effet de la pression, on porte sur un diagramme température-concentration, les températures de fin de fusion des différents mélanges, interpolées à des pressions de 200, 400, 600, 800 et 1000 kg/cm² (Diagramme IV) (1).

La variation de la concentration eutectique de ce mélange est déterminée, pour chacune des isobares, par l'intersection de celles-ci avec le palier eutectique correspondant.

En joignant ces différents points, en partant de la concentration de 12,5 moles % sous la pression atmosphérique, on obtient la courbe de la concentration eutectique : on voit que celle-ci ne varie pratiquement pas avec la pression, dans le cas présent.

(1) Nous avons ajouté sur ce diagramme les valeurs de Hulett (1899) expérimentales jusqu'à 300 kg/cm², et extrapolées à partir de cette pression, jusqu'à 1000 kg/cm².

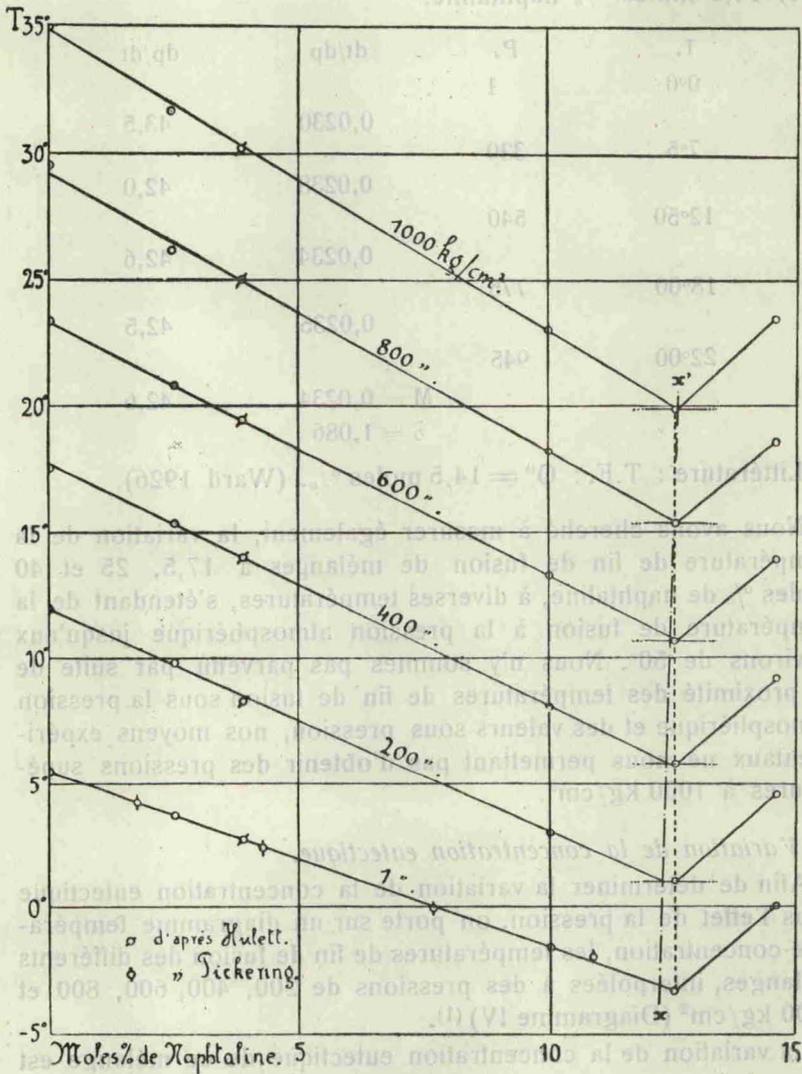


Diagramme IV.

Si au lieu de faire partir cette courbe de la pression atmosphérique, on ne s'occupe que des valeurs sous pression, la concentration en naphthaline augmente d'environ 0,5 % dans le mélange eutectique (courbe x-x'). Nous discuterons ce diagramme dans la partie théorique de cet exposé (voir page 239).

II. — SYSTÈME BENZÈNE-URÉTHANE.

1. *Constituants purs.*

a) *Benzène* (voir page 228).

b) *Uréthane*. — Nous avons purifié 250 gr. d'uréthane Schering-Kahlbaum par cristallisations fractionnées dans l'éther. Après trois tours de cristallisation, nous avons obtenu un produit dont la température de fusion de trois fractions successives était : 48°26, 48°26, 48°28.

Valeurs de la littérature : 47°90 : Bridgman, 1915 ; 47°94 et 47°99 : Richards et Chadwell, 1925 ; 48°0-48°2 : Richards et Palitzsch, 1919 ; 48°19 : Chadwell et Asnes, 1930 ; 48°20-48°35 : Puschin et Grebenschtchikow, 1925.

T.	P.	dt/dp	dp/dt
48°25	1		
		0,0091	109,1
50°00	192		
		0,0092	109,6
52°50	466		
		0,0092	108,0
55°00	736		
		0,0093	107,6
57°50	1005		
		M = 0,0092	108,6
		δ = 1,029	

	1 kg/cm ²	500 kg/cm ²	1000 kg/cm ²
Tammann 1903	48°-48°2	52°3	57°8
Kultascheff 1911	48°2	52°5	56°8
Bridgman 1915	47°90	53°0	57°3
Puschin et			
Grebenschtchikow 1925	48°3	52°9	57°5
D.	48°25	52°9	57°5

La concordance est très bonne, les différences ne dépassent guère les erreurs expérimentales.

2. *Température eutectique.*

Sous la pression atmosphérique, le mélange eutectique contient 3,9 moles % d'uréthane et fond à 4°2. Ces valeurs concordent avec celles de Puschin et de ses collaborateurs (1925). Les températures de fin de fusion, sous la pression atmosphérique, de divers mélanges concordent également avec celles de cet auteur (voir diagramme V).

T.	P.	dt/dp	dp/dt
4°2	1		
		0,0234	42,7
10°00	249		
		0,0237	42,2
15°00	460		
		0,0243	41,1
20°00	665		
		0,0220	45,4
25°00	892		
		0,0225	44,4
27°00	980		
		M = 0,0232	43,1
		$\delta = 1,084$	
		1 kg/cm ²	500 kg/cm ²
Puschin 1925	4°2	15°1	26°2
D.	4°2	15°9	27°4

Nous avons déterminé la variation de la température de fusion sur des mélanges plus concentrés en uréthane. La concordance est très bonne entre les différentes valeurs :

TABLEAU II.

T.	P/3,9 m. %	24 m. %	30 m. %	65 m. %
11°00	291	288	—	—
15°00	460	—	—	460
17°50	562,5	—	560	—
20°15	671	—	—	675
23°50	828	827	—	—
26°00	936	940	936	—
26°70	966	—	—	960

3. *Mélanges de diverses concentrations.*

a) 3,0 moles % d'uréthane.

T.	P.	dt/dp	dp/dt
4°5	1		
		0,0290	34,5
10°00	190	0,0270	37,0
15°00	365	0,0303	33,0
20°00	530	0,0266	37,5
24°00	680	0,0292	34,2
30°00	905		
		M = 0,0284	35,2
		$\delta = 1,102.$	

b) 3,9 moles % d'uréthane.

T.	P.	dt/dp	dp/dt
4°2	1		
		0,0297	33,6
12°50	280	0,0287	34,8
15°00	367	0,0282	35,6
20°00	545	0,0297	33,6
27°00	780	0,0266	37,4
31°00	930		
		M = 0,0285	35,0
		$\delta = 1,102.$	

c) 7,5 moles % d'uréthane.

T.	P.	dt/dp	dp/dt
11°80	1		
		—	—
13°50	304	0,0215	46,4
16°00	420	0,0240	41,5
20°00	586	0,0288	34,8
25°00	760	0,0271	36,8
27°50	852	0,0294	34,0
29°00	903	0,0270	37,0
30°00	940		
		M = 0,0280	35,6

d) 10,0 moles % d'uréthane.

T.	P.	dt/dp	dp/dt
14°9	1	—	—
17°50	480	0,0277	36,0
20°00	570	0,0250	40,0
25°00	770	0,0266	37,6
28°00	883	0,0255	39,1
29°20	930	M = 0,0262	38,1

e) 17,5 moles % d'uréthane (1).

T.	P.	dt/dp	dp/dt
19°40	1	—	—
22°50	680	0,0208	48,0
25°00	800	0,0222	45,0
27°00	890	0,0168	59,3
28°60	985		

f) 24,0 moles % d'uréthane.

T.	P.	dt/dp	dp/dt
22°2(2)	1	—	—
23°50	700	0,0230	43,3
25°00	765	0,0200	50,0
27°00	865	0,0295	51,8
28°10	922	0,0187	53,3
29°00	970		

(1) A partir de cette concentration, les valeurs expérimentales ne correspondant plus même par extrapolation, à la température de fusion à la pression atmosphérique, (voir Chapitre D, § II), nous ne donnerons plus ni la moyenne des dt/dp et dp/dt, ni δ .

(2) Interpolé d'après les valeurs suivantes :

à 21 %	20°7
26 %	23°0

g) 30,0 moles % d'uréthane.

T.	P.	dt/dp	dp/dt
23°50	1	—	—
25°00	760	0,0300	33,0
26°50	810	0,0250	40,0
27°00	830	0,0166	60,0
27°50	860	0,0178	56,0
29°00	944		

4. Variation de la concentration eutectique. (Diagramme V).

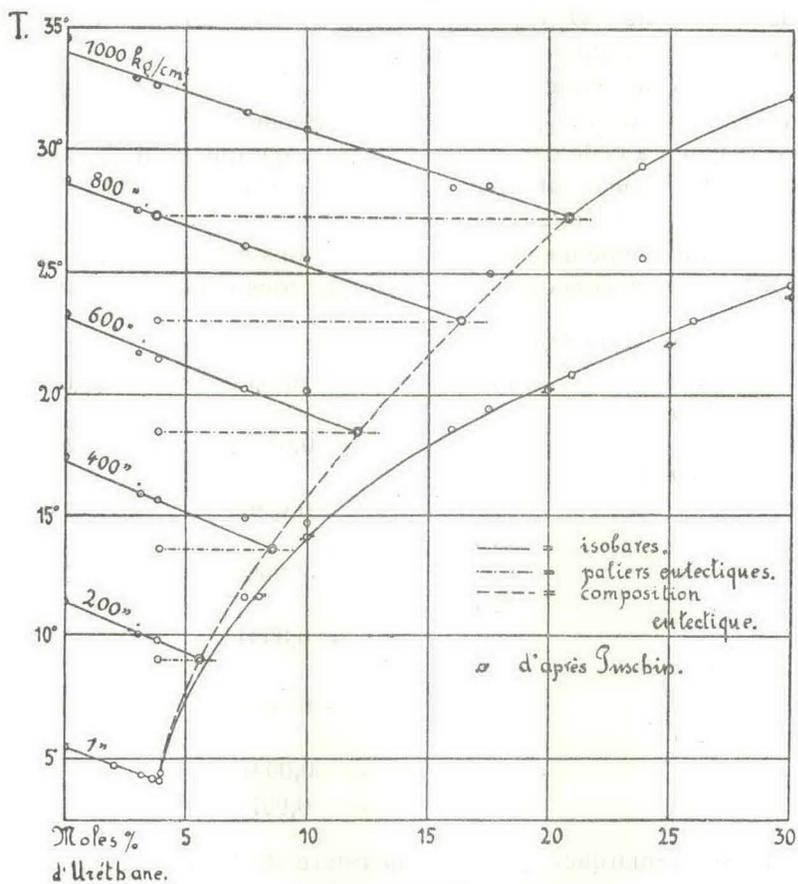


Diagramme V.

P.	T. eutectique	% eutectique	$\Delta\%$
1	4°2	3,9	—
200	9°9	5,7	1,8
400	13°6	8,5	4,6
600	18°4	12,2	8,3
800	23°0	16,3	12,4
1000	27°4	20,5	16,6

L'extrapolation de ces valeurs concorde parfaitement avec celles que Puschin a obtenues de 2.550 à 4.050 kg./cm².

III. SYSTÈME CARBONATE SODIQUE-EAU.

Au cours de la mise au point de la méthode nous avons étudié la variation de la température eutectique d'une solution de 3,5 gr. % de CO₃Na₂ dans l'eau (voir page 216). Ce système fond avec diminution de volume.

Nous avons vérifié sur ce mélange que la température eutectique du système CO₃Na₂, 10 H₂O + H₂O est de -2°05. Cette valeur correspond à celle des différents auteurs qui ont étudié le mélange eutectique contenant 5,75 gr. % de CO₃Na₂. (-2°10 : Caspari 1924 ; -2°05 : Hill et Bacon 1927... etc).

N'ayant étudié qu'un seul mélange nous ne connaissons pas la variation de la concentration eutectique sous l'effet de la pression.

Variation de la température eutectique.

T.	P.	dt/dp	dp/dt
-2°05	1		
		[-0,0290]	[-34,5]
-3°50	51		
		-0,0091	-110,0
-5°0	216		
		-0,0088	-112,8
-7°5	498		
		-0,0094	-107,5
-9°9	756		
		-0,0094	-106,3
-11°5	926		
		M = -0,0091	-109,1
		$\delta = 0,967$	

Il est à remarquer que la température de fusion extrapolée, à partir des valeurs sous pression, jusqu'à la pression atmosphérique

est de $-3^{\circ}05$, c'est-à-dire un degré plus bas que la température eutectique observée. Nous avons déjà remarqué une telle anomalie chez certains composés organiques (ce Bulletin 1935, 44, p. 120). Ce phénomène est dû à la courbure très accentuée que présentent les courbes de fusion aux environs de la pression atmosphérique.

D. — CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES.

Nous ne répéterons pas ici les diverses considérations théoriques concernant l'allure des courbes de solubilité et des mélanges eutectiques que l'on peut déduire des équations thermodynamiques qui lient la pression, la température et la concentration. On en trouvera l'exposé dans les travaux classiques qui discutent ces phénomènes (Van 't Hoff 1898, Van Laar 1901, Bakhuis-Roozeboom 1904, Timmermans 1913, 1919, etc.).

Nous nous bornerons donc à indiquer les règles essentielles généralement admises jusqu'ici et que nous discuterons plus loin :

a) De même que pour les corps purs, le dt/dp d'un mélange eutectique sera positif ou négatif suivant que ce mélange fond avec augmentation ou diminution de volume.

b) Sous l'effet de la pression le mélange eutectique s'enrichira en celui des composants possédant le plus petit dt/dp (diagrammes VI et VII).

c) Par élévation de pression, en partant de la courbe de solubilité du composant possédant le plus petit dt/dp , on atteint la courbe de solubilité de l'autre composant en passant par le mélange eutectique (Diagrammes VI et VIII).

d) Les isobares ne restent pas absolument parallèles à elles-mêmes ; au fur et à mesure que s'élève la pression, elles se rapprochent l'une de l'autre quand on tend vers la concentration eutectique (Puschin et Grebenschtschikow 1925).

La première de ces règles qui découle directement de l'équation de Clapeyron-Clausius est exacte à tous les points de vue ; il en est de même de la troisième qui n'est qu'une conséquence de l'aspect général des diagrammes.

La seconde, au contraire, ne semble rigoureuse que dans des limites de température assez étroites. Nous sommes arrivé à cette conclusion à la suite de l'étude expérimentale du système benzène-naphthaline ; nous baserons la discussion de cette règle, ainsi que de la quatrième qui s'y rattache sur les observations faites au cours de cette étude.

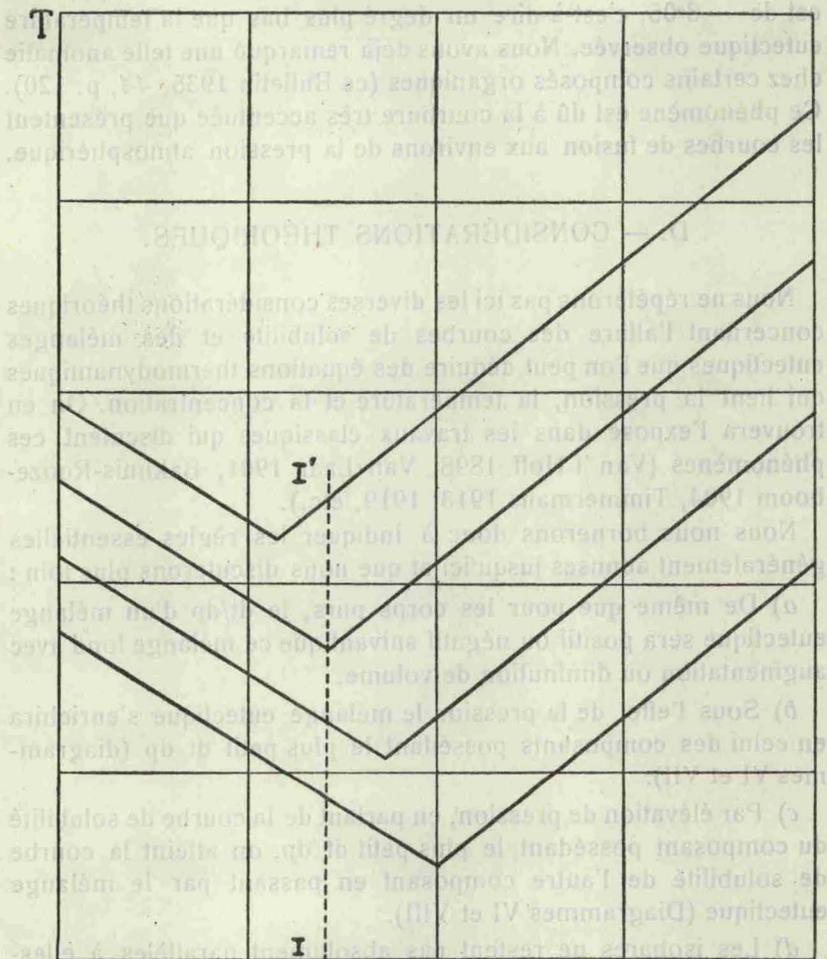


Diagramme VI.

Discussion.

I. — VARIATION DE LA CONCENTRATION EUTECTIQUE.

Nous avons vu page 231, que le mélange eutectique benzène-naphtaline avait tendance à augmenter la concentration en naphthaline par élévation de pression. Ceci est en contradiction avec la règle *b* d'après laquelle le mélange devrait s'enrichir en benzène, celui-ci possédant un dt/dp plus petit que celui de la naphthaline (0,0267 et 0,0337).

La première remarque que l'on peut faire à propos de cette

règle est qu'elle ne prévoit pas l'influence que peut avoir la différence de la température de fusion de chacun des composants.

a) Examinons d'abord l'influence de la température de fusion sur le dt/dp en général :

D'après l'équation de Clapeyron-Clausius, $\frac{dt}{dp} = \frac{T \cdot dV}{L}$; c'est-à-dire que $\frac{dt}{dp}$ augmentera proportionnellement à la température absolue de fusion de la substance. Il est aisé de concevoir l'influence de la température sur le $\frac{dt}{dp}$, si l'on admet que L et dV ne subissent pas cette influence. On peut écrire l'équation sous la forme :

$$\frac{dt}{dp} = k \cdot T \quad \text{d'où} \quad k = \frac{dt}{dp} : T.$$

Pour le benzène nous aurons

$$k = \frac{0,0267}{378,6} = 96 \cdot 10^{-6}$$

et pour la naphthaline

$$k = \frac{0,0337}{353,1} = 95 \cdot 10^{-6}.$$

On voit que le dt/dp « réduit » de ces deux substances est sensiblement le même.

(Dans un mémoire précédent (ce Bulletin 1935, 44, pp. 61 et 121) nous avons exprimé ceci sous la forme de :

$$\delta = 1 + \frac{\Delta V}{L} = \frac{T_{1000}}{T_1}.)$$

Ceci montre déjà que les dt/dp ne peuvent être comparés entre eux à cause de l'influence sensible que peut avoir la température de fusion sur leur valeur.

On peut donc prévoir qu'en introduisant ces valeurs dans l'énoncé d'une règle qui prend en considération précisément leur grandeur pour définir l'allure de la courbe de concentration eutectique, on risque d'arriver à des résultats erronés (cas du système benzène-naphthaline). En effet en utilisant dans ce but le dt/dp de la naphthaline tel qu'il est défini par l'équation de Clapeyron-Clausius, on lui attribuera une valeur supérieure à celle du benzène, alors que seule la différence des températures de fusion est cause de cette divergence.

b) On peut d'ailleurs se rendre compte que la différence des températures de fusion exerce directement une influence sur la variation de la concentration eutectique sous l'effet de la pression. Imaginons un système dont le composant B possède un dt/dp environ trois fois plus grand que celui du composant A (diagramme VII).

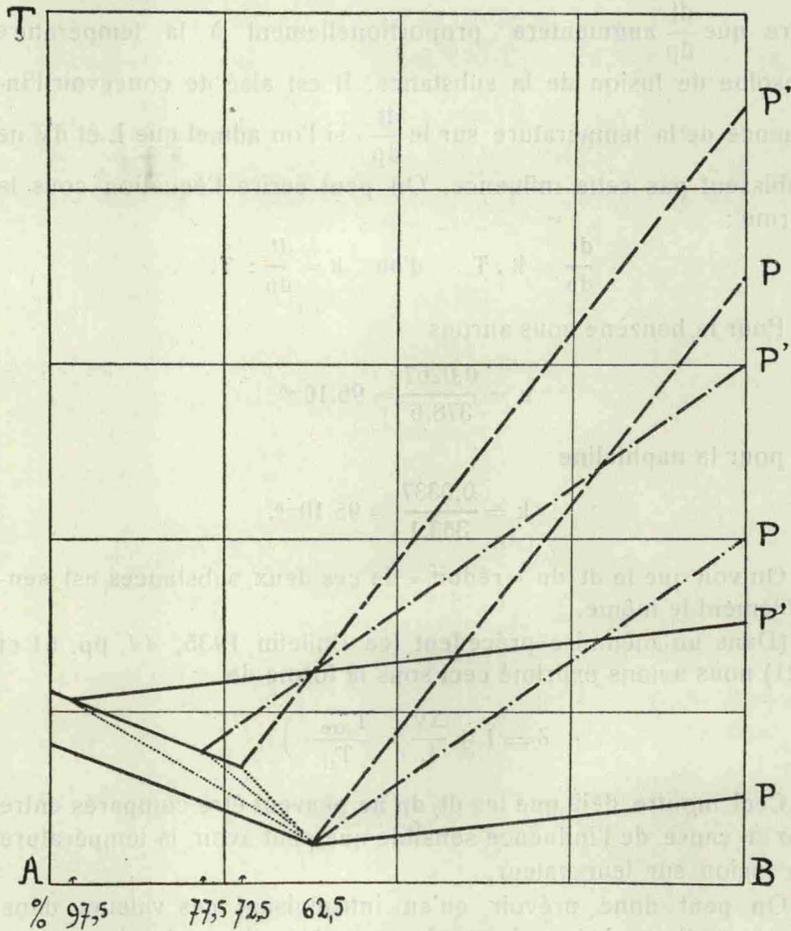


Diagramme VII.

Pour une élévation de pression de P à P' la composition eutectique varie et la concentration en A passe de 62,5 à 97,5 %.

Au contraire, si B, au lieu de fondre aux environs de la température de fusion de A, fondait plus haut, sous la pression P', la composition eutectique ne serait plus que de 72,5 % de A.

Elevons la température de fusion de B d'une nouvelle quantité équivalente ; cette fois la concentration eutectique ne variera plus que de 62,5 à 72,5 % de A.

Donc, si la différence entre les températures de fusion des composants augmente en progression arithmétique, la variation de la concentration eutectique variera suivant une progression logarithmique qui tend vers zéro quand la température de fusion d'un composant tend vers l'infini.

D'après ces exemples, on doit donc s'attendre à voir varier la composition eutectique dans des limites moins larges que ne le ferait supposer la règle *b*.

Toutefois, même en tenant compte de ces corrections et en y ajoutant l'effet de la règle *d* d'après laquelle les isobares tendent à se rapprocher l'une de l'autre, il est difficile de prévoir que la composition du mélange eutectique puisse varier de telle façon qu'elle augmente en celui des deux composants qui possède le plus grand dt/dp .

L'étude du système benzène-naphtaline va démontrer qu'il peut cependant en être ainsi.

Ce mélange formant une solution idéale, il est possible de calculer la température eutectique à partir des températures et chaleurs de fusion des constituants purs.

Washburn et Read (1915) ont utilisé dans ce but les équations suivantes :

$$2,303 \lg_{10} x_A = - \frac{L_A(T_{0A} - T)}{R \cdot T_{0A} \cdot T}$$

$$\text{et} \quad 2,303 \lg_{10} x_B = - \frac{L_B(T_{0B} - T)}{R \cdot T_{0B} \cdot T}$$

dans lesquelles x_A et x_B sont les concentrations, L_A et L_B les chaleurs de fusion, T_{0A} et T_{0B} les températures de fusion de chacun des constituants et T , la température de fin de fusion du mélange. On résoud ces deux équations simultanément en posant : $x_A + x_B = 1$, et on obtient comme température eutectique : — 3°56.

Nous avons effectué les mêmes calculs, mais en résolvant chacune des équations séparément, en faisant varier T , et en observant ainsi la variation correspondante de x . Grâce à ce procédé on obtient la température eutectique par l'intersection des deux courbes de fusion calculées ; on peut en déduire également la concentration eutectique. Nous avons utilisé les mêmes

valeurs de L que Washburn et Read : benzène : 2370 cal/mole et naphthaline : 4.560 cal/mole.

Les température et concentration calculées sont de $-3^{\circ}47$ et 13,3 moles % de naphthaline. Il y a donc une légère différence entre les concentrations eutectiques calculée et observée (13,3 et 12,5).

On peut effectuer ces mêmes calculs pour une pression de 1000 kg/cm² en admettant que les chaleurs de fusion sont les mêmes que sous la pression atmosphérique.

Dans ce cas, la température eutectique calculée est de $20^{\circ}04$, la concentration eutectique en naphthaline est de 14,95 moles %.

La concordance parfaite entre les températures eutectiques observées et calculées tant sous la pression atmosphérique ($-3^{\circ}50$ et $-3^{\circ}47$) que sous la pression de 1000 kg/cm² ($19^{\circ}93$ et $20^{\circ}04$) ainsi qu'entre les concentrations eutectiques observée et calculée sous la pression atmosphérique, nous permet de dire que la concentration eutectique doit augmenter en naphthaline au fur et à mesure que la pression s'élève.

Afin de prouver cet énoncé, nous discuterons séparément les résultats expérimentaux obtenus pour la température et pour la concentration.

1. Température eutectique.

D'après les valeurs obtenues expérimentalement, le dt/dp du mélange eutectique est plus petit que celui de chacun des deux composants. Nous avons montré plus haut que d'après l'équation de Clapeyron-Clausius le dt/dp était proportionnel à la température absolue de fusion. On admet que la chaleur de fusion et la variation de volume à la fusion du mélange sont intermédiaires entre ces mêmes valeurs des composants purs et varient proportionnellement à la composition de l'eutectique. Les températures de fusion ne suivent pas cette loi de proportionnalité et vont influencer la valeur du dt/dp de l'eutectique.

Toutefois, si l'on admettait la règle *b*, on devrait s'attendre à ce que le dt/dp de l'eutectique soit intermédiaire entre ceux des composants (Diagramme VI).

Un dt/dp plus petit que celui de chacun des constituants indique que leurs isobares, mais spécialement celles de celui possédant le plus grand dt/dp , ne restent pas parallèles entre elles (règle *d*) ; mais ceci ne permet cependant pas de prévoir comment va varier la concentration eutectique.

2. Concentration eutectique.

Comme nous l'avons vu, la concentration eutectique calculée est de 14,95 moles % de naphthaline sous 1000 kg/cm². Ce résultat concorde à 1 % près avec nos valeurs expérimentales si l'on admet que l'erreur sur la valeur calculée est la même que sous la pression atmosphérique : 0,8 %.

La température eutectique sous 1000 kg/cm² peut être considérée comme exacte, la concordance entre les divers résultats expérimentaux et la valeur calculée le prouvent suffisamment.

Ceci admis :

1° Les chaleurs de fusion ne varient pas sous l'effet de la pression jusqu'à 1000 kg/cm².

En effet, suivant la formule générale :

$$2,303 \lg_{10} x = - \frac{L(T_A - T)}{R \cdot T_A \cdot T},$$

quand L diminue, x augmente. C'est-à-dire que pour une même température de fin de fusion (T) si L diminue, la concentration du composant considéré va augmenter dans le mélange.

Ceci étant vrai pour chacun des composants, si L diminuait pour chacun d'eux, il s'ensuivrait que les courbes de solubilité s'éloigneraient l'une de l'autre et que la température eutectique calculée serait inférieure à 20° : en effet, on l'obtient par l'intersection de ces courbes de solubilité.

Puisque les températures eutectiques calculée et observée concordent, que les chaleurs latentes de fusion utilisées pour le calcul sous 1000 kg/cm² sont les valeurs observées à la pression atmosphérique, on doit admettre, qu'aux erreurs d'expérience près, les chaleurs latentes de fusion ne varient pas sous l'effet de la pression, jusque 1000 kg/cm².

2° Si l'on admettait, suivant la règle b , que le mélange eutectique s'enrichit en benzène sous l'effet de la pression, ce serait admettre que, pour une température eutectique de 20°04 sous 1000 kg/cm², la chaleur latente de fusion du benzène diminue, tandis que celle de la naphthaline grandit.

Ceci étant contraire à l'expérience, si l'on accepte la valeur de 20°04, comme température eutectique sous 1000 kg/cm², il faut admettre que la variation de concentration eutectique se fait avec *augmentation* de concentration du composant possédant le plus grand dt/dp .

CONCLUSIONS. — La règle b , ne semble donc applicable que dans des limites assez étroites de température ou pour des compo-

sants dont la différence des dt/dp ne provient d'un écart trop prononcé entre les températures de fusion.

En définissant la variation de la température de fusion des constituants sous l'effet de la pression, non par dt/dp , mais par δ qui est le rapport entre les températures de fusion sous 1000 et 1 kg/cm², ou encore $= 1 + \frac{\Delta V}{L}$, il est possible de mieux prévoir

l'influence de la pression sur la concentration eutectique. En effet, δ est indépendant de la température; on élimine ainsi l'erreur provoquée par l'emploi dans la règle *b* d'une grandeur qui n'est pas directement comparable pour les deux composants.

Dans le cas qui nous occupe, les δ sont respectivement 1,096 pour le benzène et 1,095 pour la naphthaline. Cet exemple prouve qu'il est préférable d'énoncer la règle citée plus haut de la façon suivante :

Sous l'effet de la pression, le mélange s'enrichira en celui des composants possédant le plus petit δ .

II. — COURBES DE SOLUBILITÉ.

Dans le cas de systèmes dont la concentration eutectique varie fortement dans l'effet de la pression, les courbes donnant la variation de la température de fin de fusion présentent une allure spéciale. (Système benzène-uréthane).

Si ces courbes de solubilité se placent entièrement au dessus ou en dessous de la ligne eutectique, elles possèdent un dt/dp à peu près constant pour toute leur étendue et dont la valeur se rapproche de celle du composant pur. Ce cas est représenté sur le diagramme VIII par les courbes 1, 2 et 6 à 11.

Par contre les courbes de solubilité qui coupent la ligne eutectique se composent de deux tronçons; chacun d'entre eux se rapporte à la courbe de début de fusion du composant dont les cristaux se déposent par abaissement de température: courbes 3, 4, 5, qui coupent la ligne eutectique E — E' en 3'', 4'', 5''.

Il en résulte que ces courbes doivent présenter un changement de direction au point de rencontre. Les dt/dp de chacun des tronçons se rapprochant de ceux des composants purs A — A' et B — B' et de leurs courbes de fin de fusion, les changements de direction seront plus ou moins marqués suivant les cas.

Le système benzène-uréthane est un exemple de ce cas; nous discuterons à ce point de vue les diverses courbes de solubilité de ce mélange.

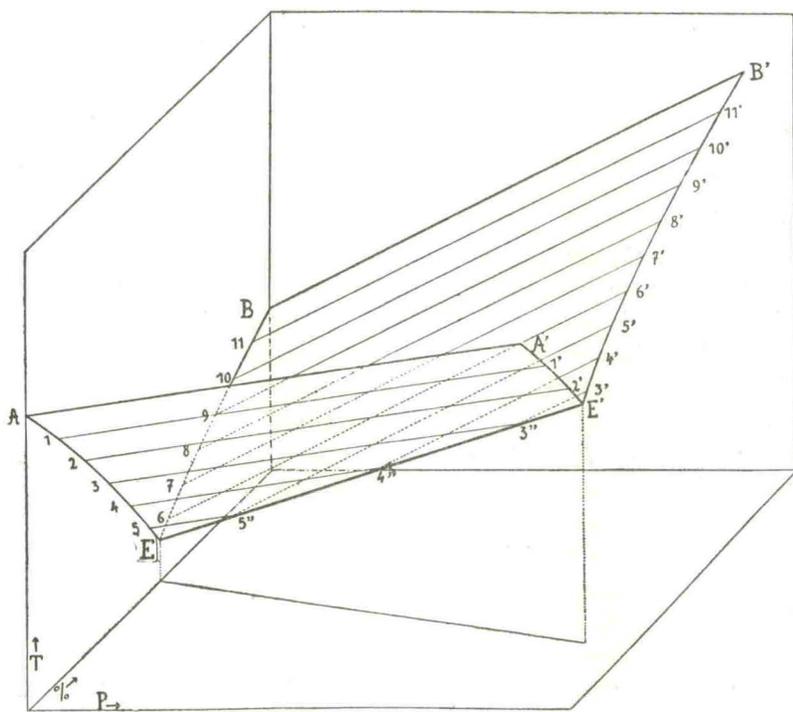


Diagramme VIII.

a) Les mélanges contenant 3,0 et 3,9 moles % d'uréthane se trouvent entièrement en deçà de la ligne eutectique, il s'ensuit que les fins de fusion se placent sur une courbe régulière qui atteint la pression atmosphérique.

b) Les mélanges à 24 et 30 % devraient présenter les mêmes caractéristiques (leur dt/dp se rapprochant de celui de l'uréthane).

On remarque cependant que l'inclinaison de leur courbe de fin de fusion n'est pas constante et que leur dt/dp diminue quand on élève la température.

C'est que dans ce cas, d'autres phénomènes viennent compliquer les résultats :

1° à des températures proches de la concentration eutectique, il peut arriver que les fins de fusion observées ne se rapportent pas à ce composant, mais soient des points instables de la courbe de l'autre constituant (Bakhuys-Roozeboom l. c. p. 425).

2° le dt/dp de l'uréthane étant très petit et la variation de la concentration sous l'effet de la pression étant assez marquée, les isobares de cette portion du diagramme devraient être reserrées entre la ligne eutectique et l'isobare de fin de fusion

sous la pression atmosphérique. Or, aux environs de cette dernière on n'observera pas la vraie valeur de fin de fusion, par suite d'une précipitation partielle des cristaux.

c) Dans les cas des mélanges à 7,5, 10 et 17,5 moles % on devrait observer les deux tronçons de la courbe, (règle c, page 239).

On voit clairement que les dt/dp de la partie supérieure des courbes à 7,5 et 10 % sont comparables à celui des mélanges à 3 et 3,9 %. Cependant nous n'avons pas observé de valeurs se plaçant sur la seconde portion de la courbe. On voit sur le diagramme V que, aux environs de ces concentrations, les isobares, jusqu'à des pressions d'environ 600 kg./cm², se confondent pratiquement avec la ligne eutectique, tant cette dernière est proche de l'isobare sous la pression atmosphérique.

Le mélange à 17,5 % devrait présenter les mêmes caractéristiques, mais les valeurs des dt/dp se rapprochent plutôt de celles des mélanges se trouvant entièrement sous la ligne eutectique. Ce résultat est sans doute dû à la proximité de la ligne eutectique et à l'existence de mélanges instables dont nous avons parlé plus haut.

Nous attribuons ces inexactitudes à l'aspect du diagramme température-concentration. En effet, on remarque que : 1°) dès que l'on s'approche de la ligne eutectique les valeurs expérimentales se placent moins régulièrement.

2°) au delà de cette ligne le dt/dp ne diminue pas suffisamment pour que, même par extrapolation, l'on puisse joindre les valeurs expérimentales sous hautes pressions et celles obtenues à la température de fin de fusion sous la pression atmosphérique. De ce fait, les isobares se trouvant sous la ligne eutectique n'ont pu être déterminées avec certitude.

E. — RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

Nous avons appliqué l'analyse piézométrique à l'étude des courbes de fusion des systèmes binaires et à la variation de la température et de la concentration eutectiques sous pression.

Afin d'essayer cette méthode, nous avons étudié deux systèmes organiques : les mélanges benzène-naphtaline et benzène-uréthane. Pour chacun d'eux nous avons déterminé la variation de la température eutectique et de la température de fusion de plusieurs mélanges. Nous avons déduit de ces données la variation de la concentration eutectique.

Nous avons également déterminé la variation de la température eutectique du système $\text{CO}_3\text{Na}_2, 10\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$.

Dans la partie théorique de notre travail nous avons discuté certains aspects des courbes de fusion sous pression élevée. Nous avons montré notamment que la règle suivant laquelle, sous l'effet de la pression, le mélange eutectique s'enrichit en celui des composants qui possède le plus petit dt/dp , n'est acceptable que dans le cas de mélanges dont les composants possèdent des températures de fusion assez voisines, et que dans l'énoncé de cette règle, il est préférable de substituer δ à dt/dp .

Il m'est fort agréable de remercier ici le Fonds National de la Recherche Scientifique dont l'appui me permet de poursuivre ces recherches et d'exprimer ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur J. Timmermans qui, par l'intérêt qu'il témoigne à mes travaux, m'a encouragé et aidé à les mener à bien.

*Université Libre de Bruxelles,
Laboratoire de Chimie-physique
de la Faculté des Sciences*

BIBLIOGRAPHIE.

- L. H. ADAMS. J. amer. chem. Soc., 1931, **53**, 3808 ; 1932, **54**, 2229.
L. H. ADAMS et R. E. GIBSON. J. amer. chem. Soc., 1932, **54**, 4510.
H. W. BAKHUIS-ROOZEBOOM. Die heterogenen Gleichgewichte, II, Braunschweig, 1904,
P. W. BRIDGMAN. Proc. amer. Acad. 1915, **51**, 55. The Physics of high Pressure. London, 1931.
R. W. BUNSEN. Lieb. Ann., 1848, **65**, 70.
W. A. CASPARI. J. chem. Soc. London, 1924, **125**, 2384.
H. M. CHADWELL et B. ASNES. J. amer. chem. Soc., 1930, **52**, 3504.
E. COHEN et L. R. SINNIGE. Zeits. phys. Chem., 1909, **67**, 432.
L. DEFFET. Bull. Soc. chim. Belg., 1935, **44**, 41-80 et 97-139.
W. DENECKE. Zeits. anorg. Chem., 1919, **108**, 1.
M. HASSELBLATT. Zeits. anorg. Chem., 1921, **119**, 313.
A. E. HILL et L. R. BACON. J. amer. chem. Soc. 1927, **49**, 2488.
G. A. HULETT. Zeits. phys. Chem. 1899, **28**, 627.
N. V. KULTASCHEFF. Sitzungs. Naturf. Ges. Dorpat, 1911, **20**, 47 et Thèse, Dorpat, 1915.
J. PERKINS. Phil. Trans. Roy. Soc. 1826, 541.
S. U. PICKERING. J. chem. Soc. London, 1893, **63**, 998.
N. A. PUSCHIN. Zeits. phys. Chem., 1925, **118**, 449 ; 1926, **124**, 16 (a) ; 1926, **124**, 217 (b).
N. A. PUSCHIN et J. V. GREBENSCHTCHIKOW. Zeits. phys. Chem., 1924, **113**, 57 ; 1925, **118**, 276.
T. W. RICHARDS et H. M. CHADWELL. J. amer. chem. Soc., 1925, **47**, 2285.

- T. W. RICHARDS et S. PALITZSCH., J. amer. chem. Soc., 1919, **41**, 61.
M. ROLOFF. Zeits. phys. Chem., 1895, **17**, 325
J. C. SWALLOW et R. O. GIBSON. J. chem. Soc. London, 1934, 139
et 440.
G. TAMMANN. Kristallisieren und Schmelzen. Leipzig, 1903.
J. TIMMERMANS. Bull. Acad. Roy. Belg., 1913, **9-10**, 810; 1919, 753.
J. J. VAN LAAR. Lehrbuch der math. Chemie. Leipzig, 1901.
J. H. VAN 'T HOFF. Leçons de Chimie-physique. Paris, 1898.
H. L. WARD. J. of phys. Chem., 1926, **30**, 1316.
E. W. WASHBURN et J. W. READ. Proc. Nat. Acad. Wash., 1915, **1**,
191.

Université libre de Bruxelles
Laboratoire de Chimie physique
de la Faculté des Sciences

BIBLIOGRAPHIE

- L. H. ADAMS, J. amer. chem. Soc., 1931, **53**, 3808; 1932, **54**, 3229.
L. H. ADAMS et R. B. GIBSON, J. amer. chem. Soc., 1932, **54**, 4510.
H. W. BAIRD-ROOFSOM. Die heterogenen Gleichgewichte, II,
Braunschweig, 1904.
P. W. BRIDGMAN. Proc. amer. Acad. 1915, **51**, 55. The Physics of High
Pressure. London, 1931.
H. W. BUNSEN. Lieb. Ann., 1845, **65**, 70.
W. A. GASPARI. J. chem. Soc. London, 1924, **125**, 2384.
H. M. CHADWELL et R. ADAMS. J. amer. chem. Soc., 1930, **52**, 3504.
E. COHEN et L. R. SWINBUR. Zeits. phys. Chem., 1909, **67**, 432.
J. BERTHET. Bull. Soc. chim. Belg., 1935, **44**, 41-80 et 97-130.
W. DEBYE. Zets. anorg. Chem., 1919, **108**, 1.
M. HÄSSLHATT. Zets. anorg. Chem., 1921, **119**, 313.
A. E. HILL et L. R. HANCOCK. J. amer. chem. Soc., 1927, **49**, 2488.
G. A. HULLETT. Zets. phys. Chem., 1899, **28**, 627.
N. V. KULASCHENKO. Sitzung. Natur. Ges. Dorpat, 1911, **20**, 47 et
Thèse Dorpat, 1912.
J. PERKINS. Phil. Trans. Roy. Soc., 1826, **611**.
R. U. PICKERING. J. chem. Soc. London, 1891, **63**, 908.
N. A. POSCHIN. Zets. phys. Chem., 1925, **118**, 419; 1926, **124**, 10 (a);
1926, **124**, 217 (b).
N. A. POSCHIN et I. V. GREENSCHTEINROW. Zets. phys. Chem.,
1924, **113**, 57; 1925, **118**, 270.
T. W. RICHARDS et H. M. CHADWELL. J. amer. chem. Soc., 1925,
47, 2287.