

OCT 25 1966

DEFF L42 0011

42-0011

Recherches piézométriques. VII.

**La mesure des variations de volume au moyen de
l'analyse piézométrique,**

par Louis DEFFET et Georges VLÉRICK.

Extrait du Bulletin de la Société Chimique de Belgique. Tome 51, 1942.

GAND
Maison d'Éditions et d'Impression
Anc^e AD. HOSTE, S. A.
Rue du Calvaire, 21-23.

Recherches piézométriques. VII.

La mesure des variations de volume au moyen de l'analyse piézométrique,

par Louis DEFFET et Georges VLÉRICK.^(*)

Présenté à la Rédaction le 5 septembre 1942.

INTRODUCTION.

Des diverses constantes, dont la variation sous l'effet de la pression peut être étudiée, le changement de volume entre deux phases liquides ou solides (lors de la fusion, par ex.) montre un intérêt particulier, non seulement par les valeurs qu'il peut présenter, mais encore parce qu'il permet de calculer la chaleur de transition et sa variation sous pression.

Les recherches sur ce sujet sont peu nombreuses; signalons toutefois que quelques auteurs ont pu atteindre des pressions que les appareils utilisés au cours de ce travail ne sont pas à même de supporter. Cependant l'examen des méthodes utilisées jusqu'à présent indique clairement que de nouvelles recherches dans ce sens ne sont nullement superflues.

En effet, les procédés employés actuellement ne présentent pas les garanties de reproductibilité et de sensibilité de la méthode piézométrique. D'autre part, cette dernière peut être appliquée à des pressions beaucoup plus élevées sans perdre sa valeur, ce qui est rarement le cas des autres méthodes.

I. — Revue, critique et description des méthodes.

Dans le cas de l'étude d'un corps pur, suivant la loi des phases, la variance maximum du système est deux; en effet, $V=C+2-P$, d'où l'on a: $V=3-P$. La valeur maximum de V est 2: pression et température. Si l'on fixe une de ces deux variables, le système devient monovariant. Pour déceler la coexistence de deux phases, l'on peut utiliser la discontinuité due

(*) Ce travail a fait l'objet de la dissertation de doctorat de M. G. Vlérick.

à la variation d'une de ces deux valeurs, lors de la fusion ou de la congélation : à ce moment, la variance est 0.

Pour un mélange binaire, $V=4 - P$ et la valeur maximum de V est 3: pression, température et concentration; si nous fixons cette dernière, le cas se ramène à l'exemple précédent.

Les systèmes étudiés étant monovariants, les méthodes à utiliser, pour déterminer l'influence de la pression sur la variation de volume d'une substance ou d'un mélange, variation de volume provoquée par un changement d'état quelconque (fusion, cristallisation, transformation entre deux formes polymorphes, transition entre deux hydrates cristallins, etc.), doivent nécessairement être à température ou à volume variable.

Examinons les diverses possibilités qui s'offrent à l'expérimentateur.

1° Méthodes à température variable.

a) Si l'on provoque la transformation au moyen d'une variation de température, on observera une augmentation de pression lors du changement d'état (le volume étant maintenu constant). Cette méthode présente le moins de difficultés techniques: en effet, l'appareillage se réduira à un appareil permettant l'élévation de la pression, un manomètre et un cylindre-laboratoire. Il faut cependant remarquer que ce procédé ne sera parfaitement rigoureux que dans le cas où le manomètre utilisé sera d'un type à volume exactement constant, par exemple un manomètre à manganine ou un manomètre du type Bourdon.

Cette méthode a été utilisée par TAMMANN⁽¹⁾, KULTASCHEFF⁽²⁾, DENECKE⁽³⁾ et HASSELBLATT⁽⁴⁾.

Elle présente l'inconvénient de devoir enregistrer simultanément la variation de température et la variation de pression; de plus, l'élévation ou l'abaissement régulier de la température ne sont pas aisés à réaliser et le système est toujours un peu hors d'équilibre.

b) La variation de volume peut être mesurée à l'aide du déplacement d'un piston gradué, déplacement provoqué par l'augmentation de volume, due à la fusion produite par élévation de température. BRIDGMAN⁽⁵⁾ a eu recours à cette méthode, pour mesurer la compressibilité de liquides. La difficulté est d'éviter que le cylindre contenant la substance ne se dilate plus vite que le piston, par suite de l'élévation de température, ce qui amènerait inévitablement des fuites.

c) On peut également observer la déformation d'un appareil fermé: système du « sylphon », consistant en une enceinte métallique, en forme de soufflet, dont on mesure la déformation linéaire (BRIDGMAN⁽⁶⁾). Il va de soi que chaque mesure nécessite un nouvel appareil, dont la fabrication nous paraît fort délicate vu la nécessité de connaître parfaitement les caractéristiques du métal dont il est constitué.

2° Méthodes à pression variable.

a) Mesure par discontinuité de volume (BRIDGMAN⁽⁷⁾), mesurée par les variations du degré d'avancement d'un piston gradué. Le piston entraînant

(1) G. Tammann, *Kristallisieren und Schmelzen*, Leipzig, 1903.

(2) N. Kultascheff, *Dissertation*, Dorpat 1915.

(3) W. Denecke, *Z. phys. Chem.*, **108**, 1, 1919.

(4) M. Hasselblatt, *Z. anorg. Chem.*, **119**, 313, 1921.

(5) P. W. Bridgman, *The Physics of high Pressure*, London, 1931, p. 119 et suivantes.

(6) P. W. Bridgman, *J. chem. Phys.*, **3**, 597, 1935.

(7) P. W. Bridgman, *The Physics of high Pressure*, London, 1931, p. 189 et suivantes.

l'élévation de pression dans le cylindre d'acier où est placée la substance, avance d'une façon régulière en fonction de la pression, tant qu'une seule phase est présente. La pression est mesurée au moyen d'un manomètre à manganine. Au moment de la cristallisation, le piston continue à se déplacer, mais la pression ne varie plus jusqu'à ce que toute la substance ait cristallisé. La mesure de la variation de volume est donnée par la course du piston, lue micrométriquement. La précision de cette méthode est limitée par le fait que la fin du palier de cristallisation ou de fusion n'est pas nettement lisible et ne peut être évaluée que par extrapolation.

b) Une autre application de la méthode à température constante consiste à provoquer le changement d'état par une élévation ou un abaissement de la pression, le volume de l'appareil restant constant (MACK⁽⁸⁾, TAMMANN, l.c.). La fusion de la substance entraîne une augmentation de volume, ce qui amène une élévation de la pression proportionnelle. En pratique, la difficulté de cette méthode réside dans la réalisation d'une chute de pression suffisamment rapide pour éviter que la substance ne commence à fondre durant cette opération. D'autre part, les liquides de transmission ne peuvent se détendre suffisamment si la chute de pression est trop rapide; leur détente lors de l'arrêt de la chute de pression, provoque une élévation de pression supplémentaire. Nous avons déterminé la variation de volume de l'acide formique et de l'acide acétique au moyen de cette méthode afin d'en comparer la précision à celle de la méthode piézométrique (voir p. 251).

c) *La méthode piézométrique* est une variante de la précédente: on maintient la variation de volume pendant toute la durée de la mesure, la chute ou l'élévation de pression provoquée par cette variation étant compensée par l'augmentation (ou la diminution) de pression produite par le changement d'état (DEFFET⁽⁹⁾).

Description de la méthode piézométrique.

Cette méthode consiste à mesurer la longueur du palier de fusion d'une substance préalablement cristallisée et placée dans un cylindre-laboratoire, immergé dans une cuve thermostatique.

Observons un cristal auquel on fait subir un abaissement de pression: tant que nous nous trouvons au-dessus de la pression de fusion, à la température du thermostat (réglé à une température supérieure à celle où fond la substance à la pression atmosphérique), si nous notons la pression en fonction du temps, tandis que le volume de la substance contenue dans le cylindre-laboratoire, ainsi que celui des liquides de transmission (huile, mercure) augmentent constamment, nous constatons que la représentation graphique de cette mesure est à peu près linéaire dans le domaine choisi. L'action de la pression sur la variation de volume d'une substance monophasique (liquide ou cristal) est représentée par sa courbe de compressibilité. (En réalité,

(8) E. Mack, C. r. Acad. Sc. Paris, 127, 363, 1898.

(9) L. Deffet, ce Bull., 45, 213, 1936.

l'huile et le mercure étant également compressibles, on obtient dans ce cas une courbe de compressibilité globale).

La pression diminuant régulièrement, il arrive un moment où le corps commence à fondre, ce qui provoque une augmentation de volume, la phase liquide ayant une densité inférieure à celle de la phase solide (sauf dans le cas de l'eau, de l'eau lourde, du bismuth et du gallium).

Cette augmentation de volume compense la diminution due à la course du piston et si nous prenons la précaution de déplacer celui-ci fort lentement, de manière à permettre une fusion totale à chaque instant, la pression cesse de tomber pour rester constante, jusqu'à ce que toute la substance ait fondu.

Ayant affaire à un système monovariant, et la pression étant la seule valeur variable indépendante, l'apparition d'une seconde phase diminue la variance du système d'une unité, ce qui le rend non variant; par conséquent, dans le cas qui nous occupe, la pression ne peut pas varier tant que deux phases coexistent, et l'on obtient sur le diagramme pression-temps, un palier qui se prolonge pendant toute la durée de la fusion. Quand celle-ci est terminée, une seule phase liquide subsiste et la pression recommence à varier : c'est la courbe de compressibilité du liquide qui succède au palier.

*
**

II. — PARTIE EXPÉRIMENTALE.

A. — Les appareils.

L'appareillage à haute pression est celui qui fut utilisé par l'un de nous pour les déterminations de dt/dp de corps purs et de mélanges : on en trouvera le détail dans ce Bulletin, T. 44, 1935, p. 41.

Appareil de chute de pression.

L'abaissement progressif de la pression est provoqué en agissant sur le piston d'une machine de Cailletet, d'une manière régulière et suffisamment lente pour que la fusion du cristal puisse se faire.

La vitesse de chute de pression, à maintenir pour arriver à égaler la vitesse de fusion du cristal, ne peut être supérieure à une chute de 50 kg/cm² à l'heure, sous peine de voir celle-ci ne pas s'annuler au moment de l'apparition de la seconde phase, ce

qui se traduirait par une droite descendante, au lieu d'un palier de fusion dans la représentation graphique de la mesure.

Le dispositif utilisé précédemment pour obtenir ce résultat, consistait en un entraînement du volant par un système d'horloge à poids. L'inconvénient en était que le mouvement s'effectuait par à-coups et que la vitesse de chute n'était pas régulière, par suite de frottements et de l'inertie (ce Bulletin, T. 45, 1936, 213).

Nous avons perfectionné le dispositif de chute de pression de la manière suivante :

La rotation du volant est produite par un moteur électrique suffisamment puissant pour vaincre les forces de frottement considérables du dispositif réducteur de vitesse et de la machine : moteur de 1/2 CV à courant continu, à excitation montée en shunt, permettant de conserver une vitesse à peu près constante pour un travail variant dans de fortes proportions, par suite des frottements mécaniques et de l'inertie du dispositif. Le régime du moteur peut être varié dans une proportion de 25 %, en agissant sur la tension de l'induit à l'aide d'un rhéostat.

Le dispositif réducteur de vitesse est constitué par une série de quatre fois deux pignons dentés, l'un de 12 dents, l'autre de 40 dents, reliés par des chaînes à rouleaux et d'un réducteur à vis sans fin : on obtient finalement ainsi une réduction de 1 à 70.000 environ, soit un tour de volant en une heure et demie.

Signalons qu'un tour de volant de la machine provoque une chute de pression de 60 kg/cm^2 , aussi bien aux environs de la pression atmosphérique qu'aux environs de 1.000 kg/cm^2 ; le système décrit permet donc d'obtenir une variation de volume constante et très lente depuis 1.000 kg/cm^2 .

Enregistrement photographique.

Nous avons, primitivement, utilisé le dispositif ayant servi lors des déterminations de dt/dp (ce Bull., 1936, l.c.), et dont voici, brièvement rappelé, le principe : le déroulement du papier photographique à l'intérieur de l'appareil, est commandé par le mouvement de chute de pression, de telle façon qu'il corresponde à la longueur de papier nécessaire à l'enregistrement de cinq photos par tour de volant. La transmission rigide, qui relie le noyau de la bobine réceptrice, est entraînée par l'intermédiaire d'une chaîne à rouleaux, commandée par le pignon de 20 dents solidaire de l'axe de la machine de Cailletet. Un contacteur électrique à ampoules à mercure est mû également par l'intermédiaire

de cette chaîne : il ferme le circuit d'allumage d'un projecteur éclairant le manomètre; quelques secondes après, le circuit de l'électro-aimant qui actionne l'obturateur est fermé, à son tour, par le second relais. Ces deux opérations successives sont répétées cinq fois par tour de volant, ce qui fournit donc autant de valeurs de la pression pour une chute de 60 kg/cm^2 . Ces photographies sont enregistrées sur une bande de papier sensible « Electro-type-Gevaert », de 25 mm de largeur, dimension suffisante pour permettre la lecture des indications du manomètre, à $\pm 1 \text{ kg}$ près, en se servant d'une loupe. Pour l'élaboration du graphique, il suffit donc de porter en abscisse les numéros d'ordre des photographies correspondant à une valeur de la pression indiquée en ordonnée.

Ce dispositif présente certaines difficultés de réalisation mécanique pour être appliqué avec succès aux mesures de variation de volume. Tel quel, il donnait d'excellents résultats pour la détermination des débuts et des fins de paliers de fusion; dans l'évaluation de leur longueur, il présentait des inconvénients certains.

Dans le but de rendre la méthode piézométrique applicable à des mesures précises de variation de volume, nous avons fait construire un appareil photographique complètement indépendant du dispositif de chute de pression⁽¹⁰⁾ : un moteur électrique synchrone entraîne la bobine réceptrice du papier sensible ainsi que deux disques à cames, légèrement décalés l'un par rapport à l'autre. Deux ampoules à contact de mercure, reposent sur les deux disques, de telle façon que, par suite de leur rotation, ils commandent la fermeture et l'ouverture de circuits électriques.

Un de ces circuits commande l'allumage des lampes du projecteur et l'autre, l'obturateur électromagnétique qui ne fonctionne, par suite du décalage des cames, que lorsque l'éclairage est déjà assuré et ne revient à sa position de départ qu'après extinction de celui-ci.

Ce dispositif d'enregistrement permet d'obtenir une photographie du manomètre environ toutes les dix minutes et nous fournit, pour les vitesses de chute de pression que nous avons adoptées, de 7 à 8 photos par tour de volant (au lieu de 5 avec l'ancien dispositif). Il va de soi qu'en adoptant un mode d'enregistrement en fonction du temps, il faut s'assurer, à tout moment,

(10) Cet appareil a été construit grâce à des crédits accordés par le F.N.R.S. que nous tenons à remercier très sincèrement.

de la vitesse du phénomène observé, si l'on ne peut avoir la certitude qu'elle restera la même pour toutes les mesures effectuées par cette méthode. (C'est le cas pour nous, par suite de la difficulté d'éviter les frottements et les retards dans les multiples transmissions mécaniques que nécessite le dispositif de chute de pression et aussi parce qu'il nous faut parfois modifier la vitesse de chute de pression, suivant les substances observées, ainsi qu'il s'est avéré nécessaire au cours de nos mesures).

Compte-tours commandé par le volant.

Afin de contrôler, à tout moment, le déplacement du piston de la machine le dispositif suivant a été utilisé : un disque métallique percé de 24 trous, à peu de distance de sa circonférence, intercepte un pinceau lumineux dirigé sur une cellule photoélectrique : lorsque ce rayon est démasqué par une rotation du disque, l'illumination de la cellule entraîne une variation de potentiel à ses bornes. Le relais (voir fig. 1) est constitué par trois circuits principaux :

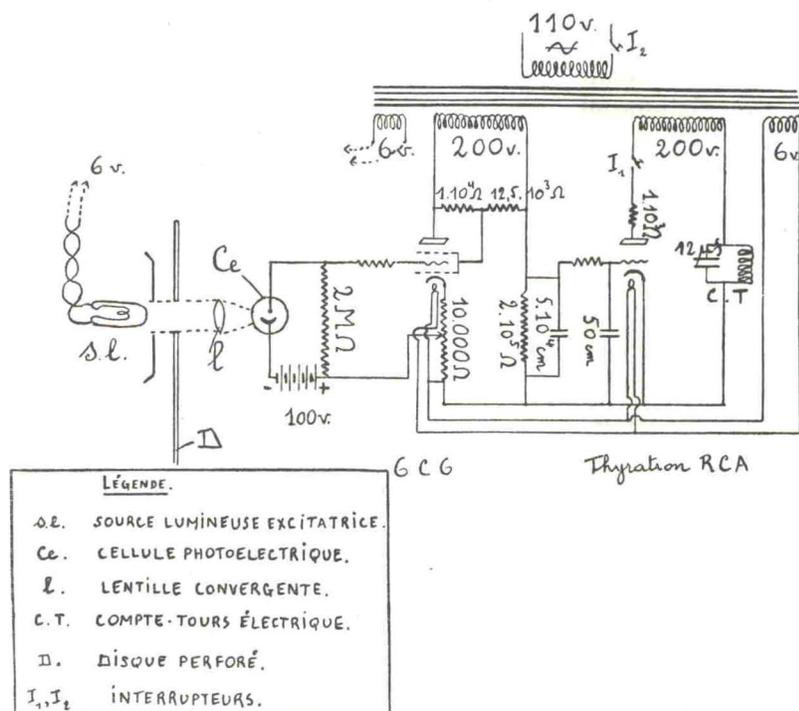


Fig. 1.

1° *Circuit de la cellule* : une pile de polarisation de 100 volts, dont le pôle positif est relié à une borne d'une résistance de 2 megohm. Lorsque la cellule est illuminée, le potentiel, aux extrémités de cette résistance, varie, ce qui entraîne une variation du courant électronique dans la lampe amplificatrice.

2° *Circuit d'amplification* : celui-ci sert à amplifier le signal reçu. Afin d'éviter un système redresseur de courant, donnant du courant continu pour la tension de plaque de la lampe, dans le cas qui nous occupe il suffit d'intercaler un circuit oscillant, composé d'un condensateur (de $5 \cdot 10^4$ cm) et d'une résistance ($2 \cdot 10^5$ ohms), et dont la période est plus grande que $1/50^{\text{me}}$ de seconde, ce qui a pour but d'éviter les interruptions dues aux alternances du courant de ville; seules, celles rendant l'anode positive pouvant passer par la lampe. Ce circuit commande la grille de la valve à gaz, dite Thyatron (R.C.A.), qui fait partie du

3° *Circuit de mesure* : directement alimenté en courant alternatif. Il se compose du compte-tours électromagnétique et du Thyatron, dont voici le principe de fonctionnement : suivant la polarisation de la grille, le courant passe ou non de la cathode à l'anode. Si l'on intercale cette valve dans un circuit, tant que la tension de polarisation reste de 28 volts, par exemple, le courant reste interrompu. Si la cellule est illuminée, la variation de potentiel, préalablement amplifiée, amène la variation de la tension de la grille du Thyatron, qui livre alors passage au courant dans la bobine de l'aimant du compte-tours.

Chaque passage d'un trou du disque provoque donc l'escamotage d'un chiffre au totalisateur. Un tour complet du volant est représenté par 24 unités.

Le tabulateur du compte-tours est placé devant le manomètre, dans le champ de l'appareil photographique, de façon à avoir un enregistrement simultané des valeurs de la pression et de la position du piston.

B. — Description d'une mesure.

La substance, enfermée dans une ampoule de verre et préparée ainsi que l'un de nous l'a décrit en détail (ce Bulletin, 44, 41, 1935), est portée dans le cylindre-laboratoire, le remplissage de celui-ci étant achevé à l'aide d'un peu de mercure, dont le niveau

correspond environ à celui du mercure en contact avec la substance et enfin d'huile pour le volume restant.

La température à laquelle se fait la mesure étant supérieure à la température de fusion de la substance, on maintient celle-ci à l'état de cristal, en élevant la pression de plusieurs centaines de kg/cm^2 au-dessus de sa pression de fusion à la température du thermostat. Comme la quantité de substance fondue présente une importance capitale dans l'évaluation des paliers de fusion, il nous faut avoir la certitude qu'au départ de la mesure, nous n'avons affaire qu'à un échantillon complètement cristallisé.

Nous plaçons alors le cylindre-laboratoire dans le thermostat et nous laissons s'établir l'équilibre de température.

La pression est portée ensuite à environ 100 ou 200 kg/cm^2 au-dessus de celle où fond la substance à la température du thermostat et la mesure proprement dite peut commencer.

Nous réglons la vitesse du moteur d'entraînement de façon à provoquer la rotation complète du volant de la machine de Cailletet, en un laps de temps de une heure et quart à une heure et demie, ce qui équivaut à une chute de pression de 60 kg/cm^2 , vitesse qui s'est avérée la plus favorable pour permettre d'égaliser sensiblement la vitesse de fusion des corps et des mélanges observés.

Pour un échantillon de substance d'environ 5 g et dont le Δv par cm^2/g est de l'ordre de 0,2 (p.-xylène, benzène, par ex.), la variation de volume, lors de la fusion, sera de l'ordre de 1 cm^3 , ce qui nécessite, en compensation, une chute de pression de plus d'une centaine de kg/cm^2 . Pour la provoquer, il nous faut mouvoir le volant du piston de 2 tours. Les courbes de compressibilité doivent, d'autre part, être déterminées dans un domaine de pression d'au moins une centaine de kg/cm^2 et, pour les obtenir, il faut également mouvoir le volant de deux tours, avant et après avoir parcouru la durée du palier de fusion, soit donc, pour une mesure complète, au moins 6 tours de volant, ce qui porte la durée d'une expérience à 7-8 heures environ.

Lorsque la pression est descendue à environ 200 kg/cm^2 en-dessous de la pression de fusion, nous pouvons considérer la mesure comme terminée, et il ne nous reste plus alors qu'à développer la bande de papier sensible ayant servi à enregistrer les indications du manomètre et du compte-tours. Ces données nous servent à établir la représentation graphique de l'expérience.

Courbes de fusion.

La comparaison des deux systèmes a été effectuée par l'étude du p.xylène, à 25°.

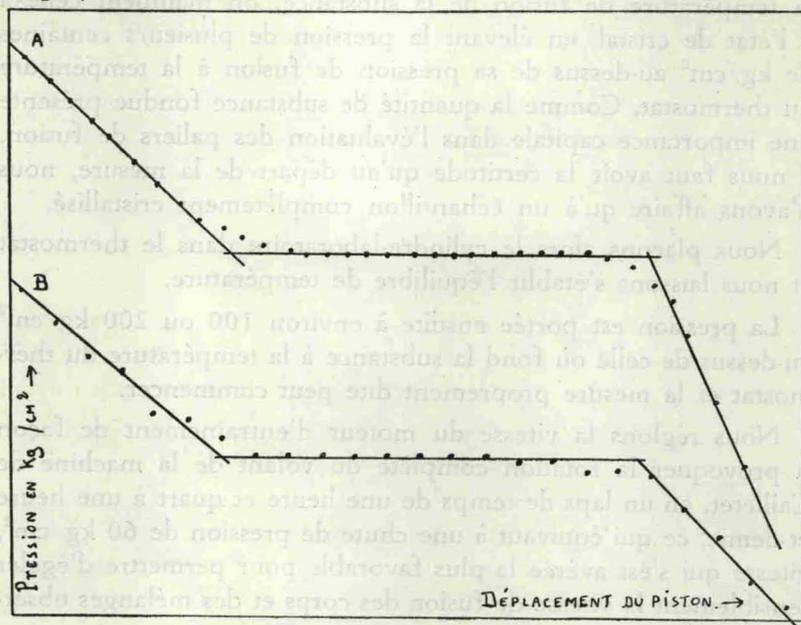


Fig. 2.

1° Mesures faites avec l'ancien dispositif d'enregistrement. (Fig. 2, courbe B).

Nous portons en ordonnée les valeurs de la pression correspondant à des abscisses espacées de 10 en 10 mm pour chaque photographie du manomètre. Un tour de volant était enregistré par 5 photographies, soit 50 mm en abscisse. En réalité, pour ce dispositif, la position des points du graphique n'était pas toujours située là où nous la portons en abscisse. En effet, les liaisons mécaniques rendant l'appareil photographique solidaire du volant de la machine et consistant notamment en une chaîne à rouleaux, présentaient une grande inertie et des retards se produisaient souvent dans la commande des mouvements du projecteur et de l'obturateur. Certaines valeurs de la pression devraient être décalées sur le graphique, pour se trouver à leur emplacement exact; ces repérages erronés de la position du piston ne nuisent en rien à la détermination de la hauteur d'un palier ou d'un point d'inflexion correspondant à une fin de fusion, mais entachent d'une erreur certaine l'évaluation de la longueur de paliers.

2° Mesures faites à l'aide du nouveau dispositif. (Fig. 2, courbe A).

L'enregistrement de la pression et de la position du piston est effectué simultanément sur la même photographie; il suffit de noter la pression en ordonnée pour une abscisse donnée par le chiffre indiqué au compte-tours. Ce procédé a l'avantage de situer exactement la valeur de la pression, par rapport au déplacement du piston, même au cas où la vitesse de chute pourrait varier au cours de la mesure; d'autre part, aucun retard n'est possible dans le repérage de la position du piston, ce qui était le cas avec l'ancien dispositif.

L'augmentation du nombre de photographies enregistrées par tour de volant (7 à 8 au lieu de 5), augmente également la précision des courbes.

Pour la facilité de lecture des diagrammes, nous avons adopté 2 mm en abscisse pour 1 unité du compte-tours, c'est-à-dire $1/24^{\text{me}}$ de tour de volant, soit pour 1 tour: 48 mm. En ordonnée: 1 mm = 1 kg/cm².

Interprétation des courbes expérimentales.

Nous avons exposé comment devait se présenter la courbe établie, en observant la variation de pression en fonction du temps écoulé et (puisque dans notre cas l'action sur le piston se fait régulièrement à une vitesse déterminée) en fonction de son déplacement.

La longueur du palier, correspondant à la fusion d'une quantité de substance, est proportionnelle à la variation de volume de celle-ci, c'est-à-dire à la différence entre les volumes à l'état solide et à l'état liquide.

Il apparaît clairement que, pour obtenir un palier rectiligne et horizontal, il faut que la vitesse de chute de pression soit sensiblement égale à la vitesse de fusion du cristal pendant toute la durée de celle-ci; or, il a déjà été observé (Bridgman, Deffet notamment) qu'il se produit un retard lors de celle-ci, retard qui n'est pas dû à une cause thermodynamique et qui est constant pour chacune des substances. La vitesse de chute de pression ne s'annule pas immédiatement pour donner un palier, mais la courbe de compressibilité du solide s'arrondit légèrement avant de former un palier rectiligne. De même, la fin du palier est marquée par un fléchissement de la droite, représentant la compressibilité du liquide. Le début et la fin du palier n'étant pas

rigoureusement lisibles sur le graphique, nous avons prolongé les deux courbes de compressibilité au-delà du niveau du palier, et nous avons tracé, à hauteur de celui-ci, une droite parallèle à l'axe des abscisses. La portion de droite, limitée par les droites prolongées, nous a donné la mesure de la variation de volume à la fusion à une pression donnée. (Voir figure 2).

Essai d'étalonnage de l'appareil.

Il peut paraître fort simple, à priori, de donner définitivement une valeur absolue au déplacement du piston de la machine de Cailletet, après avoir obtenu les valeurs de la variation de volume représentée par les différentes longueurs des paliers de fusion; une simple règle de trois nous y conduirait : le palier a une longueur de x divisions de tour de volant pour p grammes de substance dont le Δv par cm^3/g est de d à la pression de la mesure. Donc la variation de volume compensée par le déplacement du piston vaut pour 1 division : $p.d/x \text{ cm}^3$.

Nos premières mesures ont été effectuées avec un remplissage de la bombe, consistant à faire affleurer le mercure à un niveau correspondant à celui du mercure en contact avec la substance renfermée dans l'ampoule. Le simple calcul indiqué plus haut nous a donné la valeur de Δv , provoquée par le déplacement du piston correspondant à 1 division.

$$\text{Pour le p.xylène : 1 division} = \frac{5,43 \times 0,2034}{61,5} = 0,018 \text{ cm}^3;$$

$$\text{Pour le naphthalène (1}^{\text{re}} \text{ mesure), à peu près dans les mêmes conditions : 1 division} = \frac{10,197 \times 0,1485}{84,5} = 0,018 \text{ cm}^3 \text{ en}$$

adoptant $\Delta v : \text{cm}^3/\text{g}$, trouvé par nos mesures ultérieures.

Nous avons ensuite fait des mesures avec une grande quantité de mercure :

$$\text{Naphthalène(2}^{\text{me}} \text{ mesure): 1 division} = \frac{5,91 \times 0,1485}{69} = 0,0128 \text{ cm}^3.$$

La valeur trouvée ici est plus petite; cela s'explique par le fait que la quantité de mercure a augmenté au détriment de celle de l'huile. Or, d'après Bridgman, dans un domaine de pression de 1 à 12.000 kg/cm^2 , la compressibilité de ce dernier liquide est notablement supérieure à celle du mercure, qui est de 4 %, alors que celle des corps autres que l'eau est de 30 à 40 %.

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

et l'appliquer à la mesure de variation de volume à la fusion. Elle nous a fourni des résultats concordant très bien avec ceux d'autres auteurs.

C. — Mesures effectuées par la méthode à volume constant.

Afin de comparer la précision de la méthode piézométrique à celle qui consiste à provoquer la fusion de l'échantillon par un abaissement brusque de la pression, le volume de l'appareil restant constant, nous avons fait quelques mesures suivant cette méthode (cf. page 239).

a) *Acide formique*. T.C.: 8°55.

Pressions en kg/cm² :

T°	Début de fusion	Fin de fusion	Élévation de pression = Δv
17°5	150	520	370
—	200	580	380
—	250	643	393
—	250	640	390
—	300	687	387
—	300	694	394
—	300	698	398
—	100	473,5	373,5
—	100	481	381 (après chute plus rapide).

Cette série de mesures peut donner une idée de la reproductibilité des résultats. On constate que la pression de départ choisie a une influence certaine sur le résultat de la mesure; d'autre part, la vitesse de chute de pression joue un grand rôle, ainsi que nous l'avons indiqué dans la critique de la méthode (voir p. 239). Les écarts peuvent aller jusqu'à 10 %.

b) *Acide acétique*. T.C.: 16°55.

Nous avons tenté d'observer Δv en fonction de la pression; dans ce but, nous avons effectué nos mesures à différentes températures :

T°	Début de fusion	Fin de fusion	Δv
24°50	15	327	312
30°	150	482	332
35°	50	350	300
35°	580	883	313
35°	10	325	315
37°	695	992	297

} Moyenne 307

La sensibilité de cette méthode ne nous permet pas de déterminer avec une précision suffisante, la variation de Δv en fonction de la pression. Nous ne pouvons que discerner qualitativement l'allure de la courbe représentative de cette fonction pour un domaine de pressions assez espacées.

La méthode piézométrique par contre, fournit, ainsi que le prouvent les exemples numériques cités plus loin, des résultats beaucoup plus précis et facilement reproductibles.

III. — APPLICATION DE LA MÉTHODE. EXEMPLES NUMÉRIQUES.

1° *Benzène*. — Echantillon provenant du Bureau international des Etalons physico-chimiques.

Température de cristallisation : 5°50.

Variation de volume sous pression (en valeur relative):

Mesure effectuée avec l'ancien dispositif d'enregistrement; les longueurs de paliers, exprimées en millimètres ont été ramenées, pour la facilité, aux unités du compte-tours utilisées par la suite.

a) Pression de fusion à 15° : 349 kg/cm² ± 1 kg.

Longueur des paliers : 133 unités du C.T.
145 (rejeté)
129
130 (Moyenne 131).

b) Pression de fusion à 20° : 537 kg/cm² ± 1 kg.

Paliers : 121, 123, 126 (Moyenne 123).

c) Pression de fusion à 27°5 : 820 kg/cm² ± 1 kg.

Paliers : 117, 115, 120, 110 (Moyenne 115).

Variation de volume à la pression atmosphérique :

Nous avons adopté la valeur trouvée par Rozental⁽¹¹⁾: $\Delta v = 0,1307$.

Valeurs absolues de Δv à différentes pressions :

Pression (kg/cm ²)	Température de fusion	Nos valeurs	Variation de volume	
			TAMMANN	BRIDGMAN
1	5°5	0,1307	0,1307	0,1317
349	15°	0,119	0,119 (interp.)	—
537	20°	0,111	0,111 (interp.)	—
820	27°5	0,104	—	0,107 (interp.)

(11) D. Rozental, ce Bull., 45, 585, 1936.

La concordance de nos valeurs avec celles indiquées par Tam-
mann et Bridgman est donc très bonne.

2° *p.Xylène* : échantillon du B.I.E.

Température de cristallisation : 13°35.

Variation de volume sous pression (en valeur relative):

- a) Pression de fusion à 20° : 197 kg/cm² ± 1 kg.
Longueur des paliers : 59, 57, 55 (Moyenne 57).
- b) Pression de fusion à 25° : 343 kg/cm² ± 1 kg.
Paliers : 55, 54, 52 (Moyenne 53,5).
- c) Pression de fusion à 40° : 803 kg/cm² ± 1 kg.
Paliers : 45, 42, 43 (Moyenne 43,5).

Variation de volume à la pression atmosphérique :

Nous avons adopté la valeur trouvée par Tammann (l.c.) :
 $\Delta v = 0,197$, la valeur de Rozenal (0,2034) étant sujette à
caution.

Valeurs absolues de Δv à différentes pressions :

Pression (kg/cm ²)	Température de fusion	Variation de volume	
		Nos valeurs	TAMMANN
1	13°35	0,197	0,197
197	20°	0,193	0,194 (interp.)
343	25°	0,191	0,191 (interp.)
803	40°	0,181	0,180 (interp.)

3° *Naphtalène*. Echantillon préparé par Burriel-Marty.⁽¹²⁾

Température de cristallisation : 80°01.

Variation de volume sous pression :

- a) Pression de fusion à 90° : 285 kg/cm² ± 1 kg.
Longueur des paliers : 64, 66, 63 (Moyenne 65).
- b) Pression de fusion à 95° : 430 kg/cm² ± 1 kg.
Paliers : 62, 65, 62, 64 (Moyenne 63,25).
- c) Pression de fusion à 100° : 580 kg/cm² ± 1 kg.
Paliers : 62,5, 60,5, 59,5 (Moyenne 60,5).

(12) F. Burriel-Marty, ce Bull., 39, 590, 1930.

Variation de volume à la pression atmosphérique :

Nous avons déduit cette grandeur des différences des volumes spécifiques, que nous avons déterminés par la méthode des densités au picnomètre⁽¹¹⁾.

Pour la valeur de la densité à l'état liquide, nous avons adopté celle indiquée par Burriel-Marty⁽¹²⁾ pour un échantillon de même provenance. Les densités sont les suivantes :

T°	Echant. 1	Echant. 2	
82°	0,97701	0,97705	
90°	0,97054	0,97058	Variation par degré.
100°	0,96247	0,96250	0,000811
115°	0,95039	0,95052	

Densité au point de cristallisation : 0,97865.

Volume spécifique : 1,0218 à 80°01.

Densité à l'état solide, prise à 60° : 1,141 ± 0,004.

Volume spécifique : 0,8756

Comme liquide de tare, nous nous sommes servis d'eau; afin de limiter l'erreur due à la solubilité du naphthalène dans l'eau, nous l'avons préalablement saturée de naphthalène par agitation.

Différence entre les volumes spécifiques : $\Delta v = 0,1462$.

Heydweiller⁽¹³⁾ : 0,1454

Tammann (l.c.) : 0,1458

Block⁽¹⁴⁾ : 0,1453

Valeurs absolues de Δv à différentes pressions :

Pression (kg/cm ²)	Température de fusion	Variation de volume	
		Nos valeurs	TAMMANN
1	80°01	0,1462	0,1458
285	90°	0,142	0,1395
430	95°	0,139	0,135 (interp.)
580	100°	0,137	0,1319

Notre courbe un peu décalée pour la pression atmosphérique, diverge légèrement de celle de Tammann pour des pressions croissantes.

D'après cet auteur, la variation de volume décroît plus rapidement.

(13) A. Heydweiller, Wied. Ann. der Phys., 61, 526, 1897.

(14) H. Block, Z. phys. Chem., 78, 385, 1911.

L'échantillon de Tammann nous paraît moins pur que le nôtre et contient vraisemblablement une impureté dont la variation de volume croît plus rapidement avec l'élévation de pression que celle du naphthalène pur.

IV. — CHALEURS LATENTES DE FUSION.

A partir de ces données expérimentales, il nous est facile de calculer les chaleurs latentes de fusion des corps étudiés, en appliquant la formule de Clapeyron-Clausius :

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T\Delta v}{L}$$

où T est la température absolue de fusion, L la chaleur latente et dT/dp est la variation de la température de fusion, par rapport à la pression.

1° Benzène : $dT/dp = 0,0267$ (exp. Deffet, 1935, l.c.).

Pressions de fusion	L en cal/g	Auteurs
1	30,1	TAMMANN, D. et V.
161	29,8	TAMMANN
349	28,9	D. et V.
538	28,2	TAMMANN, D. et V.
820	27,5	D. et V.
925	27,6	TAMMANN
1000	27,4	BRIDGMAN

2° p.Xylène : $dT/dp = 0,0333$ (exp. Deffet, 1935, l.c.).

Pressions de fusion	L en cal/g	Auteurs
1	39,3	D. et V.
197	38,7	»
343	38,5	»
670	37,4	TAMMANN
803	37,5	D. et V.
1275	35,9	TAMMANN

3° *Naphtalène* : nous avons calculé dT/dp à partir de nos pressions de fusion : 0,0344.

Pressions de fusion	L en cal/g	Auteurs
1	35,6	D. et V.
285	35,1	»
287	34,2	TAMMANN
430	34,9	D. et V.
580	34,7	»

RÉSUMÉ ET CONCLUSION.

Nous avons mis au point l'application de la méthode piézométrique à la mesure de la variation de volume à la fusion sous hautes pressions. Les mesures faites pour quelques corps purs montrent que l'on peut atteindre une excellente reproductibilité des résultats avec une précision supérieure à celle des méthodes actuelles. Elle est également applicable sans difficultés à des pressions beaucoup plus élevées que celles atteintes au cours de ce travail, sans que cela puisse en influencer la précision, ce qui n'est pas le cas pour les autres méthodes.

Université de Bruxelles.

Laboratoire de Chimie-physique (Hautes Pressions)
de la Faculté des Sciences.