

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<sup>t</sup> AD. HOSTE, S. A.  
Rue du Calvaire, 21-23

FONDS NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE	
1737	6/10/2
8 AVR 1941	
Archives	Secretariat

## 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<sup>(1)</sup> 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 <sub>2</sub> O :	Denecke 1919, Adams 1931.
KCl + H <sub>2</sub> O :	» »
NH <sub>4</sub> Cl + H <sub>2</sub> O :	» »
Sucre de canne + H <sub>2</sub> O :	» »
MgBr <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O :	» »
SO <sub>4</sub> K <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O :	Adams 1932.
NO <sub>3</sub> NH <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O :	Adams et Gibson 1932.

3) *Mélanges inorganiques.*

Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 4 aq. + Cd.(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 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  $\text{kg}/\text{cm}^2$ .



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<sup>(1)</sup>.

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.