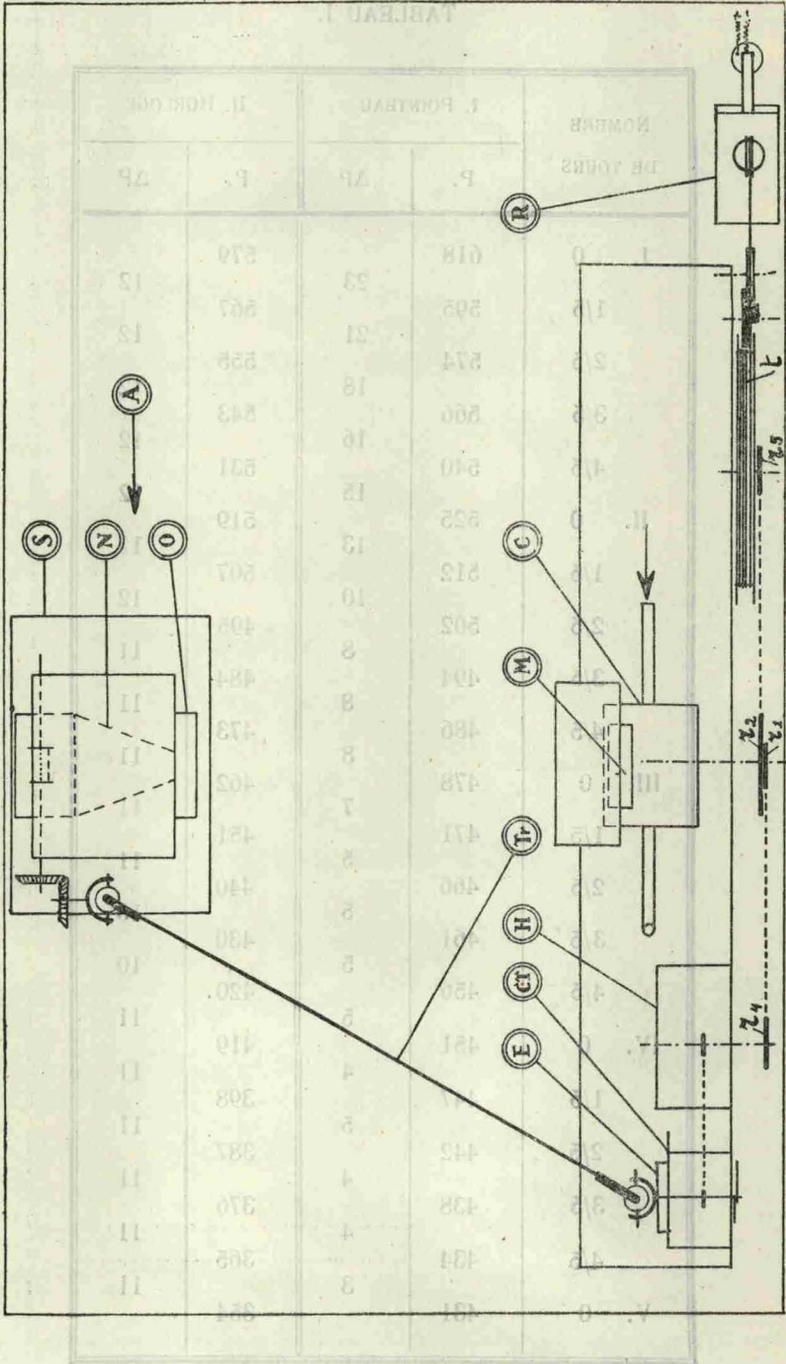
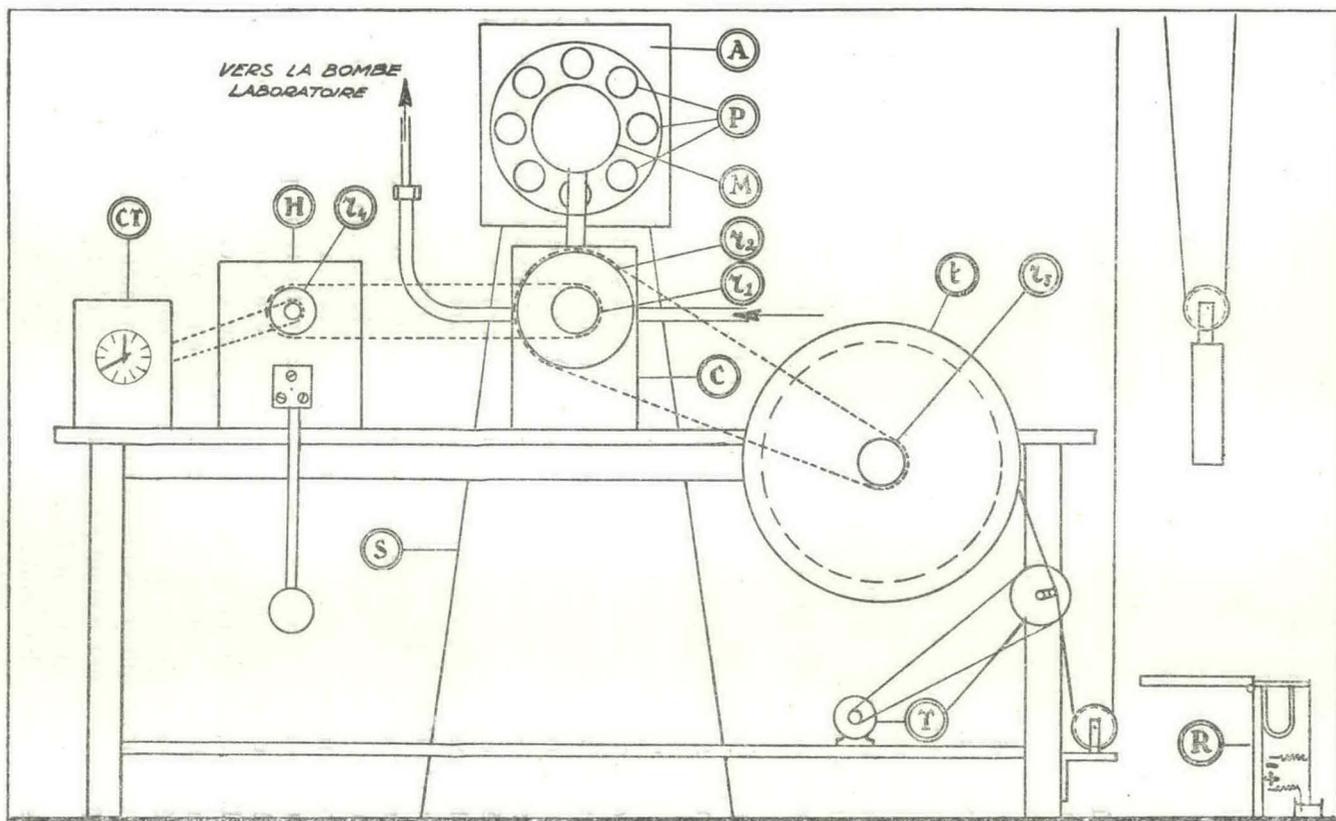


TABLEAU I.

NOMBRE DE TOURS	I. POINTEAU		II. HORLOGE	
	P.	$\Delta P$	P.	$\Delta P$
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
		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/cm<sup>2</sup> 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.

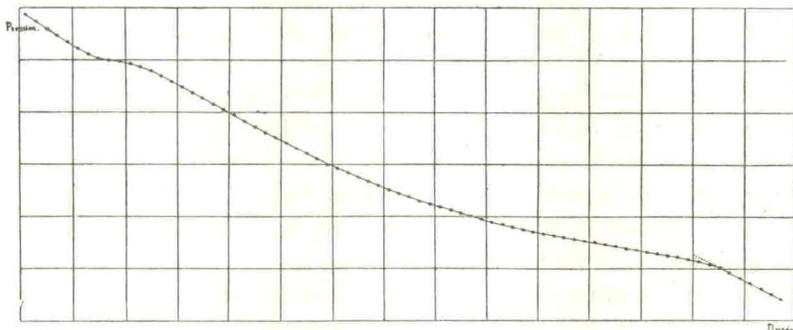


Diagramme II.

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).

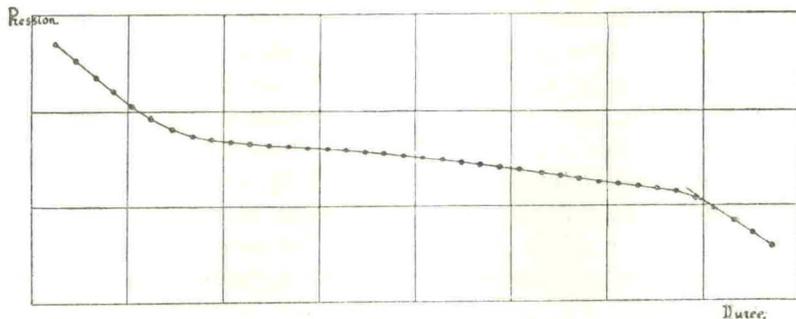


Diagramme III.

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./cm<sup>2</sup>. 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./cm<sup>2</sup> 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/cm<sup>2</sup>)

dt/dp et dp/dt

$\delta$ .

(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

$\delta = 1,096$ .