

Les chimistes et les physiciens sont généralement d'accord pour attribuer aux alliages des métaux une constitution variant avec la température. Ainsi, à l'état fondu, un alliage pourrait être considéré comme étant le résultat de la dissolution de l'excès de l'un des métaux dans une combinaison chimique définie des métaux élémentaires, combinaison dont le point de fusion serait relativement peu élevé; à l'état solide, d'autre part, les alliages existeraient sous des modifications plus ou moins stables, pouvant passer de l'une à l'autre, quand la température s'élève ou s'abaisse. Par le jeu de ces modifications, il devient aisé d'expliquer les anomalies que présentent les alliages solides dans leurs propriétés physiques.

C'est ce qu'a montré E. Wiedemann dont les travaux ont surtout contribué à faire admettre les vues esquissées dans les lignes précédentes (2).

J'ai pensé qu'en déterminant pour des intervalles de température restreints, la chaleur totale des alliages comparativement avec la chaleur de leurs constituants, on pourrait obtenir des renseignements précieux sur la constitution de ces corps, tant à l'état liquide qu'à l'état solide; peut-être serait-on mis en état de donner aussi une réponse à la question de savoir pourquoi le point de

(1) Cette note est le résumé d'un travail qui a paru, *in extenso*, dans le *Bulletin de l'Académie de Belgique* (3), t. 11, p. 355, 1836.

(2) *Annalen der Physik*; t. 3, p. 237, 1878.

fusion des alliages est situé au-dessous de celui de leurs constituants.

Les déterminations ont porté sur 11 alliages de plomb et d'étain ayant les compositions suivantes :

PbSn; Pb²Sn; Pb³Sn; Pb⁴Sn; Pb⁵Sn; Pb⁶Sn;
PbSn²; PbSn³; PbSn⁴; PbSn⁵; PbSn⁶.

On a mesuré, pour chacun d'eux, la chaleur totale qu'ils renferment, de 10 en 10° depuis 360° jusqu'à 100°. On n'a pas opéré à des températures inférieures à 100° parce que ce travail avait déjà été fait par Regnault et par Person.

Le plomb et l'étain ont fait aussi l'objet d'une étude spéciale; ceci était d'autant plus nécessaire que les valeurs de la chaleur spécifique de ces métaux n'étaient pas connues pour des températures suffisamment élevées. On a trouvé pour le plomb à l'état solide la chaleur spécifique *moyenne* C, de 16° à 292°, 2, exprimée par

$$C_{\text{Pb}} = 0,02761 + 0,00002086 t + 0,0000001746 t^2,$$

et pour l'étain, de 20° à 497° :

$$C_{\text{Sn}} = 0,05032 + 0,00003646 t + 0,0000006343 t^2.$$

La chaleur latente de fusion de ces métaux a été trouvée :

Pour le plomb..... 5,320
Pour l'étain..... 14,651

et la chaleur spécifique des métaux fondus

Pour le plomb..... 0,04096
Pour l'étain..... 0,0637

Ces derniers résultats sont presque identiques à ceux que Person a obtenus, il y a déjà quelque temps.

Voici le tableau, *résumé*, de la chaleur *totale*, exprimée en calories, contenue dans 100 grammes des alliages cités plus haut, de 100° à 360° (1).

(1) Pour ne pas donner trop d'étendue à cette note, je suis obligé de passer sous silence la description de la méthode employée pour mesurer ces quantités de chaleur. On trouvera d'ailleurs les renseignements désirés dans le travail *in extenso* (*loc. cit.* ou chez MM. Deq et Nierstrag, libraires à Liège).

TABLEAU

TEMPÉRATURE.	CHALEUR TOTALE DES ALLIAGES :										
	PbSn	Pb ² Sn	Pb ³ Sn	Pb ⁴ Sn	Pb ⁵ Sn	Pb ⁶ Sn	PbSn ²	PbSn ³	PbSn ⁴	PbSn ⁵	PbSn ⁶
100°	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
120	86	109	141	105	133	95	102	125	132	122	135
140	254	283	262	214	197	173	249	262	282	259	285
160	354	397	352	298	275	263	363	402	422	394	409
180	1194	854	623	480	434	382	1776	1937	2130	621	1378
200	1366	4002	738	580	526	478	1962	2206	2342	2491	2403
220	1665	1181	876	693	622	581	2107	2316	2468	2610	2354
240	1930	1439	1068	832	687	706	2216	2433	2398	2744	2658
260	2036	1801	1358	1062	925	881	2322	2544	2723	2839	2772
280	2132	1938	1816	1529	1310	1249	2427	2654	2831	2972	2886
300	2234	2035	1905	1744	1686	1620	2335	2753	2945	3090	3006
320	2330	2144	1999	1830	1766	1705	2640	2874	3035	3208	3126
340	2434	2241	2087	1919	1848	1797	2752	2983	3170	3326	3243
360	2530	2323	2176	2006	1930	1911	2854	3092	3285	3440	3360

Conclusions générales.

Si l'on calcule la quantité de chaleur que renfermerait chacun de ces alliages, de 100° à 360°, dans l'hypothèse où ses constituants ne seraient pas alliés, mais en y comprenant, bien entendu, la chaleur latente de fusion, on obtient :

Pour PbSn.....	2129	au lieu de	2530	(valeur observée)
— Pb ² Sn.....	1895	—	2323	—
— Pb ³ Sn.....	1793	—	2176	—
— Pb ⁴ Sn.....	1736	—	2006	—
— Pb ⁵ Sn.....	1699	—	1930	—
— Pb ⁶ Sn.....	1673	—	1911	—
— PbSn ²	2440	—	2854	—
— PbSn ³	2572	—	3092	—
— PbSn ⁴	2678	—	3285	—
— PbSn ⁵	2753	—	3440	—
— PbSn ⁶	2808	—	3360	—

Ainsi, la quantité de chaleur contenue dans chacun de ces alliages est considérablement supérieure à la somme des chaleurs de leurs constituants. Pour interpréter ce résultat, on doit savoir, au préalable, dans quel rapport se trouve la chaleur spécifique des alliages fondus avec la chaleur spécifique de leurs constituants, entre les mêmes limites de température, bien entendu.

En faisant cette comparaison, on trouve que la chaleur spécifique des alliages est égale à la chaleur spécifique moyenne de leurs constituants.

Ceci prouve que les alliages liquides se comportent comme de *simples mélanges mécaniques*. En outre, Regnault ayant démontré qu'à des températures suffisamment basses, il en était de même, on peut écrire :

$$(1) \quad Q = Pct + P\lambda(t - \theta) + PL + PC(T - t),$$

où P est le poids de l'alliage ; c sa chaleur spécifique à l'état solide ; θ la température où commence la modification moléculaire ; λ la chaleur nécessaire pour opérer cette modification, rapportée à 1 degré ; T le point de fusion ; C la chaleur spécifique à l'état liquide.

Pour l'un des constituants de l'alliage, on a de même :

$$(2) \quad q_1 = p_1 c_1 t_1 + p_1 C_1 (T - t) + p_1 l_1;$$

et pour l'autre :

$$(3) \quad q_2 = p_2 c_2 t_2 + p_2 C_2 (T - t) + p_2 l_2;$$

Combinant (1), (2) et (3) en faisant attention que $Pct = (p_1 c_1 + p_2 c_2)t$ et $PC(T - t) = (p_1 C_1 + p_2 C_2)(T - t)$ par expérience, on a :

$$Q - (q_1 + q_2) = \lambda P(t - \theta) + PL - (p_1 l_1 + p_2 l_2),$$

or $Q - (q_1 + q_2)$ a, par expérience, une valeur très grande, toujours positive, donc :

$$\lambda P(t - \theta) + PL > (p_1 l_1 + p_2 l_2);$$

ou bien, la chaleur qui opère les transformations moléculaires des alliages est supérieure à la chaleur latente de fusion des constituants supposés non alliés.

On ne peut attribuer cet excès de chaleur à ce que la fusion de l'alliage a lieu à une température inférieure aux points de fusion des constituants, car Person a démontré qu'au contraire la chaleur latente de fusion *diminue*, pour une même substance, quand la fusion s'accomplit à des températures plus basses.

Il en résulte que dans un alliage fondu, la liquidité est plus parfaite que dans les constituants fondus séparément.

On peut concevoir commodément ce fait en admettant que les molécules des métaux solides seraient des polymères des molécules de ces corps à l'état liquide. L'acte de la fusion aurait pour effet de dépolymériser partiellement les molécules. Le travail de dépolymérisation serait fait par la chaleur latente de fusion ; celle-ci lui servirait de mesure. Pendant la formation d'un alliage, il se produirait des molécules qui, bien que comprenant des éléments différents, compteraient cependant un nombre d'atomes moindre que les molécules des constituants fondus séparément. En fait,

Mazzotto (1) a montré que si l'on mélange du plomb et de l'étain fondus, il se produit *un abaissement de la température*.

Or, s'il est vrai que, toutes autres conditions étant supposées égales, les corps sont d'autant plus fusibles que leurs molécules comptent un plus petit nombre d'atomes, on conçoit qu'un *alliage doit avoir un point de fusion situé au-dessous des points de fusion de ses constituants*.

Ceci est indépendant, bien entendu, de la question de savoir si un alliage fondu renferme ou ne renferme pas l'excès de l'un des métaux constituants à l'état libre, mais *dissous* dans la partie chimiquement combinée.

Examinons maintenant les phénomènes qui se passent quand un alliage fondu est exposé au refroidissement à partir d'une température élevée T.

De T au point de solidification, si le rapport $\frac{Q}{T}$ reste constant, l'alliage n'éprouve aucune modification moléculaire. Au point de solidification la polymérisation des molécules se produit, une partie de la chaleur latente se réalise ; mais, la solidification achevée, nous voyons que le travail moléculaire n'est pas terminé, il se continue accompagné encore d'un notable dégagement de chaleur. Ainsi, pour $PbSn^3$, de 170 à 100°, il y a 135 calories dégagées de plus que si les métaux, au poids total de 100 grammes, n'étaient pas alliés. Quelle peut être la nature de ce travail ? Si l'on tient compte qu'à des températures assez basses, les propriétés physiques de l'alliage, telles que la densité, la dilatabilité, la conductibilité pour la chaleur, etc., sont identiques à celles que l'on observerait dans un mélange mécanique des constituants, on est conduit à conclure qu'à de basses températures l'alliage chimique $PbSn^3$, même polymérisé, n'existe plus : il s'est résolu en ses constituants.

Ce travail de décomposition spontanée, accompli dans des corps solides pendant leur refroidissement, est certainement intéressant. Comme on observe aussi l'inverse quand la température s'élève, on peut voir, dans ces faits, une preuve de plus de la continuité des propriétés des corps solides et des corps liquides. Les échanges d'atomes ne se produisent pas seulement à l'état liquide entre des corps différents, mais il se fait un transport de matière, de molécule à molécule, même à l'état solide. On serait porté à penser qu'entre deux molécules de deux corps solides il y a un va-et-vient perpétuel d'atomes. Si les molécules sont de même nature,

(1) *Rendiconti del R. Istituto Lombardo*, série 2, t. 18, fasc. 3.

l'état chimique ne paraîtra pas troublé ; mais si leur nature est différente, ce mouvement sera révélé par la formation de substances nouvelles et dès lors on pourra en constater les effets. Il me paraît même que la raison de la cohésion, dans les corps solides, doit être cherchée dans ce mouvement, en ce sens que deux molécules dont les atomes ne participeraient à aucun transport réciproque, seraient plus faciles à écarter l'une de l'autre que deux molécules dont les atomes joueraient entre eux. Dans ce cas, en effet, la division ne devrait pas passer entre deux molécules vraiment distinctes, mais plutôt entre les atomes d'une molécule. Ce ne seraient pas seulement des attractions de molécules à molécules qu'il faudrait vaincre, mais des attractions d'atomes à atomes. La cohésion ne serait qu'un cas particulier de la force qui unit les atomes : *de l'affinité chimique en un mot.*

Si ces considérations sont exactes, il faut que les corps solides soient doués de la propriété d'entrer en réaction chimique sitôt qu'ils seront au contact réel.

On se rappelle sans doute que j'ai vérifié le fait depuis plusieurs années déjà (1) et qu'en particulier j'ai produit divers alliages fusibles, et même du bronze et du laiton, en comprimant, à froid, leurs constituants en poudre fine, c'est-à-dire en les mettant au contact aussi parfaitement que possible.

En résumé, à de basses températures, les alliages de plomb et d'étain se comportent comme de simples mélanges de leurs constituants, chacun conserve ses propriétés spécifiques. A partir d'une certaine température il se produit, dans la masse toujours solide, un travail moléculaire qui a pour effet de simplifier les molécules des constituants, tout en produisant des molécules nouvelles comprenant des atomes de chaque métal. Ce travail est d'abord lent, puis il va grandissant en vitesse et il atteint un maximum. Alors il y a station de la température, l'alliage fond. Bientôt cependant le travail moléculaire redevient plus lent ; la température peut s'élever de nouveau et la simplification des molécules s'achève. Enfin, à une température suffisamment élevée et variant avec la composition de l'alliage, tout travail de division cesse. L'alliage se comporte alors de nouveau comme un mélange de métaux libres, mais chacun d'eux est à un état moléculaire plus simple que celui qu'il prend quand il est fondu isolément.

Cette simplification des molécules est probablement la raison

(1) *Bulletin de l'Académie de Belgique*, t. 49, n° 5, 1880; *Berichte der ch. Gesellschaft*, t. 15, p. 595, et *Bulletin de la Société chimique*, t. 44, p. 166.

pour laquelle un alliage a un point de fusion situé au-dessous de la moyenne des points de fusion, de ses constituants.

Pendant le refroidissement des alliages fondus, les mêmes phénomènes se produisent en sens inverse. A partir d'une température donnée, mais variant d'un alliage à l'autre, le travail de reconstitution des métaux alliés commence au sein même de la partie encore fondue. Cette première phase dure d'autant plus longtemps que l'un des métaux est en plus grand excès sur l'autre relativement à l'alliage chimique $PbSn^3$; elle rappelle, comme Wiedemann l'a déjà montré, les phénomènes observés pendant la solidification par refroidissement, d'une solution d'un corps. Ensuite, ce qui demeure de l'alliage chimique se solidifie à son tour, et le travail de reconstitution des métaux s'achève, à l'état solide, avec une grande lenteur.