

Sur la chaleur des alliages de plomb et d'étain.

(*Bulletins de l'Académie royale de Belgique*, 3^e sér., t. XI, p. 409, n^o 5, 1886.)

Les travaux de G.-A. Ermann (*) et de Rudberg (**) ont appelé l'attention des physiciens et des chimistes sur les propriétés des alliages fusibles et de leurs analogues.

Ermann avait montré, en 1827, que la densité de l'alliage de Rose passait par un maximum situé en dessous du point de fusion; en d'autres termes, cet alliage se contractait, à l'état solide, après s'être dilaté à la manière générale des corps, puis il se dilatait de nouveau jusqu'au point de fusion où il subissait une augmentation notable du volume.

Rudberg, peu de temps après les recherches d'Ermann, examina à son tour un grand nombre d'alliages; non en vue de connaître leur poids spécifique, mais bien pour s'assurer si leur chaleur latente de fusion était en rapport avec la chaleur latente de fusion de leurs constituants.

Les résultats de ses recherches ne répondirent pas à son attente, mais ils nous firent connaître une propriété curieuse des alliages. Ainsi, si l'on fond du plomb et de l'étain, en proportions quelconques, et si l'on plonge, dans la masse fondue, un thermomètre, en vue de comparer la durée du refroidissement avec la chute de la température, on voit que la température devient stationnaire en un certain point, sans qu'il se produise une solidification appréciable du

métal; puis qu'elle tombe de nouveau pour stationner une seconde fois quand toute la masse se solidifie. Cette dernière température reste la même quelle que soit la proportion des métaux alliés; mais la première température varie et s'élève quand l'excès d'un métal sur l'autre grandit à partir d'une certaine limite. Rudberg explique ce phénomène en admettant que si l'on fond deux métaux en proportions quelconques, il se forme toujours une combinaison en proportions définies: c'est l'alliage chimique, dont le point de fusion est le plus bas; ensuite, la partie de l'un ou de l'autre métal, qui n'a pas trouvé place dans cette combinaison, est fondue avec elle et se met à cristalliser pendant le refroidissement à une température d'autant plus élevée que cette partie se trouve en proportion plus forte.

On le voit, les travaux d'Ermann et de Rudberg se complètent: les premiers ont fait connaître une anomalie des alliages à l'état solide, les seconds une anomalie à l'état liquide.

Depuis, plusieurs physiciens ont fait des alliages fusibles l'objet de leurs recherches; ils ont étudié les phénomènes découverts par Ermann et par Rudberg de manière à en pénétrer les particularités et à parvenir, dans la limite du possible, à une interprétation satisfaisante. Comme les recherches que j'ai l'honneur de présenter aujourd'hui à l'Académie pourront servir, je pense, à élucider la question, il sera utile de résumer, en quelques lignes, l'état actuel de celle-ci; on sera fixé facilement alors sur la part qui pourra revenir, dans la solution définitive du problème, à mes investigations.

Regnault avait observé que la chaleur spécifique des alliages fusibles était plus grande, vers 100°, que la moyenne de la chaleur spécifique de leurs constituants. Ce fait paraît avoir engagé Person à s'occuper aussi des alliages, dans ses travaux sur la chaleur latente et sur la chaleur spécifique (*).

Il trouva que la chaleur spécifique des alliages variait considérablement avec la température: ainsi le métal de d'Arcet a une chaleur spécifique de 0.069 vers 94°, tandis que vers 50° elle devient 0.037.

(*) *Annales de Poggendorff*, t. IX, p. 357.

(**) *Idem*, t. XVIII, p. 240.

(*) *Annales de chimie et de physique*, t. XXI, p. 295; t. XXIV, p. 129.

Comme la moyenne de la chaleur spécifique des constituants de ce métal est 0.056, Person conclut que l'anomalie montrée par Regnault disparaît à des températures plus basses. La plus grande chaleur spécifique, vers 100°, du métal de d'Arcet ne provient pas d'un commencement de fusion s'achevant successivement avec la température, comme on l'admet pour la cire et pour d'autres substances qui se ramollissent fortement avant de fondre, parce que la température stationne vers 56°-58° sans ramollissement du métal. D'après cela, les alliages solides ne seraient, pour Person, des *combinaisons* qu'à des températures voisines de leur point de fusion, mais à des températures plus basses ils seraient des mélanges, la station inférieure de la température indiquant le point de décomposition; celle-ci serait d'ailleurs accompagnée d'une augmentation notable du volume, comme Ermann l'avait déjà fait voir.

Dans l'état liquide, Person admet, jusqu'à un certain point, l'existence d'alliages *chimiques*; du moins il partage la manière de voir de Rudberg et explique comme lui les stationnements successifs de la température pendant le refroidissement des alliages fondus.

L'opinion de Person, on doit le reconnaître, ne s'accorde guère, dans sa forme actuelle, avec ce que l'on sait aujourd'hui des combinaisons chimiques : on ne connaît pas d'exemple, que je sache, de corps composés chimiquement définis, allant se dissociant quand la température s'est suffisamment abaissée. Généralement c'est le contraire qui se produit, la composition des corps tendant plutôt à se simplifier quand la température s'élève et non quand elle s'abaisse. On verra cependant qu'elle contient un grand fonds de vérité : il suffira de définir convenablement l'acte de la composition et de la décomposition chimique pour la mettre en harmonie avec les faits connus à présent.

Je ne dirai rien du travail de F.-C. Calvert et R. Johnson (*) sur les alliages : on n'y trouve qu'un point à relever pour nous, savoir qu'il est des alliages dont le poids spécifique est la moyenne des poids spécifiques de leurs constituants et d'autres pour lesquels la chose ne se vérifie pas. Les auteurs définissent les alliages de la

(*) *Fortschritte der Physik*, t. XV, p. 16, 1859.

première catégorie des *mélanges* et ceux de la seconde des *combinaisons chimiques*, sans entrer dans plus de détails sur leur constitution.

Guldberg (*) s'est occupé aussi de la question. Il a observé également le double stationnement de la température pendant le refroidissement des alliages fondus et, comme Rudberg, il attribue le premier stationnement à une séparation d'une partie des métaux alliés et le second à la solidification totale.

Deux métaux donnés ne se combineront que suivant une seule proportion, et tout alliage fait en dehors de cette proportion doit être considéré comme une dissolution de l'excès d'un des métaux dans la combinaison. La même considération a été étendue par Svanberg aux alliages formés de trois métaux.

Peu d'années après, Matthiesen (**), aidé de plusieurs élèves, a publié un grand travail sur le même sujet. Il fait remarquer qu'un alliage de deux métaux peut être, ou bien une solution solidifiée d'un métal dans un autre, ou bien une combinaison chimique, ou bien un mélange, ou enfin en partie l'un ou l'autre. Trouvant, avec raison, les poids spécifiques, la forme cristalline, les points de fusion peu propres à renseigner sur la nature chimique des alliages, il interroge la conductibilité de ces corps pour la chaleur et pour l'électricité; il arrive à admettre comme possibles tous les cas énumérés, ainsi :

1° Les alliages de plomb et d'étain, de cadmium et d'étain, de zinc et d'étain, de plomb et d'étain, de zinc et de cadmium seraient des solutions solidifiées d'un métal dans l'autre;

2° Les alliages de plomb et de bismuth, d'étain et de bismuth, d'étain et de cuivre, de zinc et de cuivre, de plomb et d'argent, d'étain et d'argent seraient des solutions solidifiées d'un métal dans une modification allotropique de l'autre;

3° Les alliages de bismuth et d'or, de bismuth et d'argent, de plomb et d'argent, de platine et d'argent, d'or et de cuivre, d'or et d'argent seraient des solutions solidifiées de modifications allotropiques des deux métaux;

4° Sn^5Au , Sn^2Au , Au^3Sn des combinaisons chimiques;

(*) *Fortschritte der Physik*, t. XVI, p. 352, 1860.

(**) *Idem*, t. XX, p. 15, 1864.

5°. Les alliages dont la composition est comprise entre Sn⁵Au et Sn²Au seraient des dissolutions solidifiées de combinaisons chimiques;

6°. Les alliages de plomb et de zinc renfermant plus de 1.2 % de plomb ou plus de 1.6 % de zinc seraient des mélanges mécaniques de solutions solidifiées;

7°. Les alliages de bismuth et de zinc renfermant plus de 14 % de zinc ou plus de 2.9 % de bismuth seraient des mélanges mécaniques de solutions solidifiées d'un métal dans une modification allotropique de l'autre;

8°. La plupart des alliages d'argent et de cuivre seraient des mélanges mécaniques de solutions solidifiées des modifications allotropiques des deux métaux.

Pour prévenir une objection relative à la conclusion n° 1, Matthiesen admet cependant que les alliages de plomb et d'étain, qui ont un point de fusion fixe, le même pour tous (environ 188°), sont des combinaisons chimiques, mais existant seulement à l'état liquide; à l'état solide, les propriétés de ces alliages seraient la moyenne des propriétés de leurs constituants.

J'ai tenu à reproduire les résultats principaux de Matthiesen parce qu'ils prouvent la nécessité d'admettre, dans bien des cas, des *modifications allotropiques des métaux* dans les alliages : comme on le verra par la suite, je suis arrivé aussi à une conclusion semblable en ce qui concerne les alliages de plomb et d'étain.

Enfin, il y a quelques années, Eilhard Wiedemann (*) a soumis la dilatation et la vitesse de refroidissement des alliages de *Rose* et de *Lipowitz* à un nouvel examen. Son but était de s'assurer si les anomalies manifestées par les alliages, pendant leur dilatation, devaient être attribuées à des modifications moléculaires.

D'après ces recherches, l'alliage fondu, chauffé jusque 100°, se contracte régulièrement jusque vers 95°-90°, puis pendant la solidification, il éprouve une forte contraction; celle-ci ne s'achève qu'après trois à quatre heures. La température s'abaissant ensuite, la contraction continue; elle se poursuit une fois jusque vers 60°, une autre fois jusque vers 70° seulement, pour faire alors à une dilatation lente qui n'était pas toujours terminée après vingt-quatre ou trente-

six heures. Après cela il se produit de nouveau une contraction régulière. Si, au contraire, on suit une voie inverse, c'est-à-dire si l'on chauffe l'alliage au lieu de le refroidir, on s'aperçoit que les températures auxquelles les anomalies s'accomplissent ne coïncident pas avec les premières; en outre, si l'alliage est chauffé rapidement de 20 à 88°, la dilatation est beaucoup plus grande que si l'échauffement dure longtemps, mais alors la contraction suivante est aussi beaucoup plus forte. A la suite d'un refroidissement rapide jusque 20°, la contraction est également beaucoup plus forte, mais elle est suivie d'une dilatation qui ramène le volume à sa valeur normale correspondant à 20°.

Wiedemann explique ces phénomènes en admettant que ces alliages existent sous deux modifications : l'une α , stable à basse température et moins dense, l'autre β , stable à température plus élevée et plus dense. En chauffant rapidement, α se dilate presque sans modification jusque 88°, parce que le temps lui manque pour se changer en β . En refroidissant rapidement, β se conserve presque identique à lui-même jusqu'à de basses températures, pour le même motif; mais avec le temps il se forme celle des modifications qui est la plus stable à la température donnée.

La conception de Wiedemann diffère entièrement de celles qui sont mentionnées plus haut; les anomalies des propriétés physiques ne s'expliqueraient pas par une décomposition pure et simple des alliages, comme Person le pensait, mais par le jeu de deux modifications : la chaleur qui se fait jour pendant le refroidissement de l'alliage solide comprendrait non seulement la chaleur spécifique, mais encore la chaleur de transformation de β en α .

E. Wiedemann a aussi mesuré les vitesses de refroidissement des alliages fondus et il s'est assuré, à ce sujet, que la première station de la température ne devait pas être considérée comme une station proprement dite, mais bien comme un ralentissement de la vitesse de refroidissement. Ce point a son importance parce qu'il permet d'assimiler les alliages fondus à une solution d'un sel dont la solubilité grandirait rapidement avec la température et qui serait placée dans une enceinte refroidie sous 0°. Une telle solution se refroidit aussi, rapidement d'abord, jusqu'à ce qu'un premier dépôt de sel mette de la chaleur en liberté; la vitesse de refroidissement se ralentit ensuite. De même la cristallisation se produit à une température d'autant plus élevée que la solution est plus concentrée.

(*). *Wiedemann's Annalen*, t. III, p. 237, 1878.

Enfin, à une température suffisamment basse, le dissolvant se congèle, et la température reste longtemps stationnaire, pour finir par reprendre sa course descendante.

Cette dernière idée se rapproche de celle de Rudberg, mais elle la complète en ce sens que pour Rudberg la séparation du métal dissous se faisait à une température déterminée, tandis que pour Wiedemann elle a lieu d'une manière continue.

Telles sont, en résumé, les diverses manières de voir qui se sont succédé sur la constitution des alliages fusibles (*). Elles reviennent à considérer les alliages fondus comme une dissolution d'un des métaux dans une combinaison chimique à point de fusion relativement peu élevé et les alliages solidifiés comme variant de constitution avec la température, mais elles ne donnent aucune indication sur la raison probable du fait constant qu'un alliage chimique fond plus bas que ses constituants.

Cela étant, 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 une réponse à la question de savoir pourquoi le point de fusion de ces corps est en dessous de celui de leurs constituants.

Comme il serait incommode d'exposer les résultats théoriques auxquels je suis parvenu sans posséder les faits sur lesquels ils s'appuient, je crois bien faire en décrivant d'abord ceux-ci.

Recherches expérimentales.

Les déterminations ont porté sur onze alliages de plomb et d'étain répondant aux compositions suivantes :

1. PbSn	5. Pb ₃ Sn	9. PbSn ₄
2. Pb ₂ Sn.	6. Pb ₆ Sn.	10. PbSn ₅
3. Pb ₅ Sn	7. PbSn ₂	11. PbSn ₆ .
4. Pb ₄ Sn.	8. PbSn ₃	

(*) Je n'ai tenu compte, dans les lignes précédentes, que des travaux utiles à résumer ici. Si je n'ai pas fait mention des belles recherches de Mazzotto, de Kupffer, de Bolley et d'autres, c'est uniquement parce que leur emploi ne s'indiquait pas pour mon étude actuelle.

Ils ont été obtenus en fondant ensemble leurs constituants chimiquement purs.

On a déterminé, pour chacun d'eux, la chaleur totale qu'ils renfermaient, de 10 en 10 degrés depuis 360° jusque 100°. On a jugé superflu d'opérer à des températures plus basses, comprises par exemple entre 0° et 100°, parce qu'on pouvait admettre le résultat obtenu par Regnault dans ses mémorables recherches sur les chaleurs spécifiques et confirmé par Person, savoir que pour des températures inférieures à 100° la chaleur spécifique des alliages de plomb et d'étain est égale à la chaleur spécifique de leurs constituants.

La méthode adoptée pour mesurer la chaleur a été celle du refroidissement. Du reste, on n'avait pas le choix. Les travaux de Person et d'autres physiciens ont montré, à suffisance de preuve, que la méthode calorimétrique des mélanges ne fournissait pas des résultats comparables entre eux pour les alliages, parce que la quantité de chaleur contenue dans chacun d'eux dépend non seulement de la température, mais encore de la durée de l'échauffement. En outre, cette méthode ne s'applique que très incommodément lorsqu'on a en vue de déterminer la variation de la chaleur pour des intervalles très petits de températures élevées.

D'ailleurs, les reproches que l'on a faits à la méthode du refroidissement ne concernent pas le cas présent, puisque les alliages restent liquides, ou à peu près, depuis 360° jusqu'à 180°, c'est-à-dire dans la plus grande partie des limites de température utilisées; en outre, de 180° à 100° le défaut de la méthode était même en partie éliminé par le fait de la conductibilité des alliages pour la chaleur. Quoi qu'il en soit, il est à remarquer encore que si les résultats absolus obtenus de 180° à 100° peuvent être incertains, il n'en est plus de même des résultats relatifs, et ce sont surtout ceux-ci qui sont importants pour la question. Il est clair, en effet, que de 180° à 170°, par exemple, la différence de conductibilité pour la chaleur n'est pas telle d'un alliage à l'autre, qu'elle puisse entacher la vitesse de refroidissement du métal de manière à occasionner une erreur sensible.

Chaque alliage a été fondu dans le même creuset en porcelaine fine, puis chauffé jusque 400°. Le creuset a été introduit alors dans une enceinte en cuivre rouge (fig. 1) dont la température était maintenue constante, à 11°, par un courant rapide d'eau alimentaire. La double enveloppe de cuivre de l'enceinte était encore protégée extérieurement par un bourrage d'étoupe. Le creuset était suspendu par

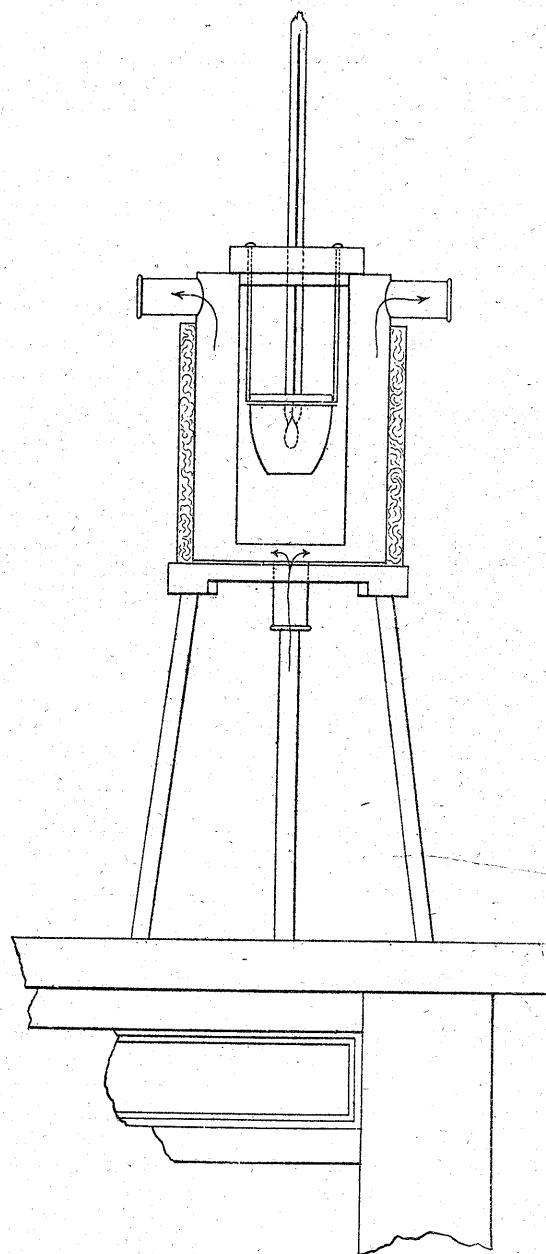


FIG. 1.

une armature légère en fil de laiton au bouchon qui fermait l'enceinte. Un couvercle en laiton muni à son centre d'un dé plongeant dans l'alliage fondu et destiné à recevoir la boule du thermomètre fermait le creuset. Pour établir la continuité métallique entre la boule du thermomètre et le dé, celui-ci renfermait une petite quantité d'alliage de Wood dont le point de fusion est à 65°. L'emploi de l'alliage de Wood n'avait aucun inconvénient, puisque ce métal restait encore complètement liquide à 100°, limite inférieure des températures où l'on a observé, et qu'en outre il servait à tous les alliages de la même manière.

Les durées du refroidissement étaient mesurées de 10^e en 10^e à l'aide d'un chronographe à aiguilles rattrapantes permettant d'enregistrer encore le cinquième de seconde.

Pour chaque métal on a fait cinq séries d'observations : celles-ci concordaient entre elles d'une manière très satisfaisante; les écarts ne comportaient que quelques *secondes* sur les 1,200 ou 1,500 que durait le refroidissement total depuis 360° jusqu'à 100°. Ceci prouve bien que, *si toutes les conditions restent les mêmes*, la méthode du refroidissement est une méthode fidèle.

Le thermomètre dont il a été fait usage était construit par M. Baudin, de Paris, et renfermait de l'azote pour empêcher le mercure d'entrer en ébullition quand la température dépassait 360°. Comme la boule de ce thermomètre plongeait seule dans l'alliage, il a fallu corriger toutes les températures indiquées en tenant compte de la longueur du fil de mercure sortant de l'enceinte chaude.

Voici le tableau de ces corrections :

TEMPÉRATURE		TEMPÉRATURE		TEMPÉRATURE		TEMPÉRATURE	
lue.	corrigée.	lue.	corrigée.	lue.	corrigée.	lue.	corrigée.
360	378,00	290	301,60	220	226,60	150	153,00
350	367,00	280	290,80	210	216,00	140	142,60
340	356,00	270	280,00	200	205,40	130	132,20
330	345,00	260	269,25	190	194,80	120	121,90
320	334,00	250	258,50	180	184,30	110	111,50
310	323,25	240	247,80	170	173,80	100	101,30
300	312,04	230	237,20	160	163,40		

Pour plus de facilité, on n'a cependant pas introduit, dès l'origine, les corrections dans les calculs des quantités de chaleur des alliages; on pouvait se dispenser de le faire parce qu'on avait moins pour objet de posséder des résultats absolus que des résultats relatifs. Ainsi, comme l'intervalle brut 350°-360°, par exemple, reste constant pour chaque métal, les chaleurs Q_1 , Q_2 correspondant à cet intervalle sont comparables entre elles, bien qu'elles se rapportent effectivement aux températures corrigées 367°-378°, ou encore, si on rapportait ces températures au thermomètre à air, à 363°8-373°8. Il suffira de remplacer, dans les tableaux donnant les résultats des mesures, les températures brutes par les températures corrigées pour rendre possible un contrôle à l'aide d'autres thermomètres.

Le calcul des quantités de chaleur abandonnées par les alliages de 10° en 10° a été fait d'après la formule bien connue :

$$\frac{PC + \mu}{P'C' + \mu} = \frac{t}{t'} \quad (1)$$

dans laquelle P et P' représentent les poids de matière employée, C et C' les chaleurs spécifiques respectives, t et t' les durées des refroidissements d'égale valeur.

Pour plus de simplicité, on a toujours pris $P = P' = 100$ grammes.

Le nombre des calculs étant considérable, on a beaucoup simplifié le travail en faisant, de la formule (1), une application différente de l'ordinaire : ainsi, au lieu de calculer, pour chaque intervalle de température, la valeur de C en fonction de C', on a calculé immédiatement la quantité de chaleur correspondant à cet intervalle, comme l'exemple suivant le démontre.

Si, pour un premier corps connu, la quantité de chaleur abandonnée de 360° à 350° pendant le temps t' est Q,

$$\frac{Q_1}{t_1} = q$$

sera la quantité de chaleur perdue, en moyenne, dans l'unité de temps; pour un autre corps mettant un temps t_2 pour se refroidir du même intervalle 360°-350°, la quantité de chaleur cherchée Q_2 sera donnée par

$$Q_2 = t_2 q.$$

Il suffit donc de déterminer les diverses valeurs de q pour tous les intervalles de température à utiliser à l'aide des chaleurs connues d'une substance donnée (le plomb ou l'étain, dans le cas présent) pour posséder à la suite d'une simple multiplication les valeurs de Q_2 correspondantes.

Il est évident que cette manière de calculer revient à appliquer la formule (1), c'est-à-dire qu'elle est exacte. En effet, si on reprend

$$\frac{Q_1}{t_1} = q \quad \text{et} \quad t_2 q = Q_2,$$

on en déduit

$$\frac{Q_1}{t_1} = \frac{Q_2}{t_2},$$

ou

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{t_1}{t_2};$$

or Q_1 et Q_2 représentent non seulement la chaleur des substances soumises au refroidissement, mais encore la chaleur contenue dans le creuset en porcelaine, le couvercle, l'alliage de Wood, la partie plongée du thermomètre, les fils de suspension, etc., en un mot la quantité représentée par μ dans la formule (1); nous devons donc écrire

$$Q_1 = PC + \mu$$

et

$$Q_2 = PC' + \mu,$$

d'où enfin

$$\frac{PC + \mu}{PC' + \mu} = \frac{t_1}{t_2},$$

formule identique à (1).

Ce procédé de calcul est extrêmement commode surtout pour la détermination de la chaleur latente de fusion, car il suffit de multiplier la durée de la station du thermomètre par la valeur de q corres-

pendant à cette température. Le résultat est même absolument exact, car, dans le cas de stationnement du thermomètre, il n'y a pas lieu de tenir compte de la valeur de μ , le creuset et ses accessoires *conservant invariablement la même température.*

L'application de la méthode esquissée présuppose μ connu. La détermination de μ devait être faite empiriquement, parce qu'il n'était guère possible de connaître exactement la valeur en eau du creuset et de ses accessoires, surtout du thermomètre et des fils de suspension, ces derniers étant inégalement chauffés dans les parties s'éloignant du creuset.

A cet effet, on a d'abord déterminé, par la *méthode des mélanges*, la chaleur spécifique de l'étain et du plomb qui ont servi à la préparation des alliages.

Cette détermination était d'autant plus nécessaire que les valeurs de la chaleur spécifique de ces métaux n'étaient pas connues pour des intervalles de température suffisamment grands : les recherches de Bède (*), qui sont les plus complètes à ma connaissance, ne se rapportent qu'à une limite supérieure de température de 172°6 pour le plomb. En outre, il n'était pas de trop de comparer la chaleur des alliages à la chaleur des constituants, mesurée à l'aide de ceux-ci mêmes; on éliminait, de cette manière, les erreurs pouvant provenir d'une non-identité des matières employées.

Chaleur spécifique du plomb.

On a fait usage du calorimètre décrit par Berthelot dans ses *Essais de mécanique chimique* (page 159).

Le plomb était découpé en petits fragments de la grosseur de grains de chanvre. On le chauffait, pour chaque détermination, pendant deux heures au moins dans un bain d'huile à température constante. Le métal était contenu dans un appareil formé de trois tubes à réaction en verre entrant librement l'un dans l'autre et dont l'espace vide annulaire, libre, compris entre l'un et l'autre tube, était rempli par de l'ouate. Le thermomètre employé avait sa boule

(*) *Mémoires couronnés et Mémoires des Savants étrangers publiés par l'Académie royale de Belgique*, coll. in-4°, t. XXVII, 1855.

au milieu des fragments de plomb; il était soutenu d'ailleurs parce qu'il passait par un bouchon en liège fermant le tube central.

On le voit, cet arrangement est celui dont H. Weber (*) a fait usage quand il a déterminé la chaleur spécifique du diamant et du silicium en fonction de la température. On trouvera dans le mémoire de ce physicien les détails d'exécution que je crois inutile de reproduire ici.

Voici les résultats obtenus :

Numéros des expériences.	Poids du métal.	Température du métal T.	Température finale de l'eau θ .	Accroissement de température $\theta - t$.	Chaleur spécifique moyenne de θ à T.	Valeur en eau du calorimètre.
1	51,434	108,40	16,80	2,87	0,03084	50,628
2	51,434	108,40	18,92	2,73	0,03003	»
3	51,434	108,40	15,23	2,90	0,03064	»
4	51,284	196,60	13,56	3,72	0,03197	100,690
5	51,945	196,80	13,20	3,70	0,03194	»
6	33,962	281,20	15,52	3,08	0,03434	»
7	33,962	303,79	15,92	3,34	0,03440	»

On en déduit les valeurs moyennes suivantes :

Température initiale.	Température finale.	Chaleur spécifique.
16,98	108,40	0,03050
13,38	196,70	0,03195
15,72	292,49	0,03437

Voici, à titre de comparaison, les nombres trouvés pour la chaleur spécifique du plomb par Bède et par Regnault :

De 14 à 108°	0,03050 (Bède),
16 à 172°	0,03170 (Bède),
— 78 à 11°	0,03065 (Regnault).

(*) *Annales de Poggendorff*, t. CLIV, p. 367.

L'accord est aussi satisfaisant que possible. On déduit des valeurs trouvées la relation suivante, pour exprimer la chaleur spécifique moyenne de t à t' :

$$C_{16-292,2} = 0,02761 + 0,00002086t + 0,00000001746t^2. \quad (2)$$

Cette relation, à son tour, permet de calculer la chaleur contenue dans le plomb pour toute température ne s'écartant pas beaucoup des limites 16° et 292°2. Je donnerai plus loin le tableau contenant le résultat de ce calcul, non seulement parce qu'il sera utile pour le présent travail, mais aussi parce que la grande probabilité d'exactitude de la chaleur du plomb donne aux nombres obtenus une valeur absolue.

Chaleur spécifique de l'étain.

L'étain a été employé, comme le plomb, en petits fragments découpés de lingots fondus et de la grosseur d'un grain de chanvre.

Résultats :

Numéros des expériences	Poids du métal	Température du métal T.	Température finale de l'eau θ	Accroissement de température $\theta - t$.	Chaleur spécifique moyenne de θ à T.	Valeur en eau du calorimètre
1	26,902	75,2	22,00	2,20	0,05507	50,628
2	26,209	126,4	22,55	2,93	0,05450	»
3	26,209	122,9	20,00	2,85	0,05456	»
4	26,209	114,4	20,20	2,70	0,05536	»
5	26,209	107,4	17,45	2,60	0,05583	»
6	26,713	169,1	23,55	4,35	0,05664	»
7	24,617	194,2	16,85	2,54	0,05858	100,69
8	26,218	199,7	15,95	2,82	0,05894	»

Valeurs moyennes :

Température initiale.	Température finale.	Chaleur spécifique.
20,84	109,26	0,05506
16,40	196,95	0,05876
23,55	169,1	0,05716.

En comparant ces valeurs avec celles trouvées par Bède et par Bunsen, savoir :

De 15 à 100°	0,05445 (Bède)
15 à 172	0,05753 (Bède)
16 à 214	0,05832 (Bède)
0 à 100	0,0559 (Bunsen)

L'accord est également satisfaisant.

Les valeurs obtenues conduisent à la relation

$$C_{20-196,95} = 0,05032 + 0,00003646t + 0,00000006343t^2, \quad (3)$$

qui permet de calculer C pour toute température ne dépassant pas beaucoup les limites 20° et 196°95.

On a procédé ensuite à la détermination de la valeur de μ [de la formule (1)]. Pour cela on a déterminé la durée du refroidissement de 100 grammes de plomb et de 100 grammes d'étain, à l'aide de l'appareil décrit plus haut, de 10° en 10°, depuis 200° jusque 100°. On possédait alors tous les éléments nécessaires pour résoudre

$$\frac{PC + \mu}{P'C + \mu} = \frac{t}{t'}$$

par rapport à μ . Onze déterminations ont été faites ; elles ont fourni la valeur moyenne

$$\mu = 6,6200.$$

On a maintenant tous les éléments nécessaires pour déterminer la chaleur spécifique de l'étain et du plomb pour des températures supérieures aux limites indiquées plus haut pour les valeurs de C des équations (2) et (3) et même pour déterminer leur chaleur latente de fusion.

En effet, de 100° à 190° on connaît exactement la chaleur spécifique du plomb aussi bien que de l'étain; on calculera donc pour chacun des deux métaux, à titre de contrôle réciproque, les valeurs respectives de

$$\frac{Q + \mu}{t} = q,$$

pour tous les intervalles de 10° en 10° compris entre 100° et 190°. Ces valeurs de q doivent être égales; nous les donnerons plus loin dans les tableaux généraux de la chaleur du plomb et de l'étain.

A partir de 190°, on peut encore calculer

$$\frac{Q + \mu}{t} = q$$

de 10° en 10° depuis 190° jusque 310°, mais pour le plomb seulement; ensuite, on se servira de ces valeurs pour déterminer la chaleur Q de l'étain de 10° en 10° depuis 190° jusque 310°, en résolvant, pour chaque intervalle de 10°,

$$t \times q = Q_{sn} + \mu.$$

On a de la sorte la chaleur de l'étain à l'état solide jusqu'au point de fusion (trouvé à 227.3), puis la chaleur latente de fusion et, enfin, la chaleur spécifique du métal fondu jusque 310°. Le résultat a été satisfaisant : en effet, j'ai trouvé, pour la chaleur latente de fusion L ,

$$L = 14,651,$$

et pour la chaleur spécifique du métal fondu,

$$C = 0,0637.$$

Or, Person, auquel on doit les seules déterminations pouvant inspirer confiance, avait trouvé, par la méthode calorimétrique des mélanges,

$$L = 14,253$$

$$C = 0,0637;$$

si l'on fait attention que ces nombres sont obtenus par deux méthodes différentes, on se convaincra que les probabilités d'exactitude sont très grandes. En admettant, enfin, que la chaleur spécifique de l'étain fondu varie très peu avec la température, ce qui est sensiblement le fait, on pourra prolonger les valeurs de C pour l'étain jusque 360°.

Revenons maintenant au plomb que nous avons abandonné à 310°. Calculant, cette fois à l'aide de l'étain, les valeurs

$$q = \frac{Q_{sn} + \mu}{t_{sn}}$$

de 10° en 10° depuis 310° jusqu'à 360°, on aura la chaleur du plomb, y compris la chaleur latente de fusion par

$$\mu + Q_{pb} = q t_{pb}.$$

On a trouvé, de cette manière, la chaleur latente de fusion

$$L = 5,320$$

et la chaleur spécifique du plomb fondu

$$C = 0,04096.$$

Person avait trouvé, par la méthode des mélanges,

$$L = 5,369$$

$$C = 0,0402,$$

résultat également satisfaisant.

Voici maintenant les tableaux généraux de la chaleur du plomb et de l'étain, calculée de 0° à 360°, ainsi que les tableaux généraux de la chaleur des alliages de plomb et d'étain calculée de 100° à 360° pour les motifs indiqués plus haut. On n'a cependant pas calculé, pour les alliages, la *chaleur spécifique* parce que le quotient $\frac{Q}{T}$ ne comprend pas seulement la chaleur spécifique, mais aussi la *chaleur de transformation*.

Température T.	Chaleur spécifique de 0 à T.	Chaleur Q de 10° en 10°.	Chaleur totale de 0 à T (ΣQ).	Valeurs de Q + μ.	Durée du refroidissement de 10°.	Valeurs de $\frac{Q + \mu}{t} = q$.
Plomb.						
0	0,02729	»	»	»	»	»
10	0,02747	27,47	27,47	»	»	»
20	0,02769	27,90	55,38	»	»	»
30	0,02787	28,23	83,61	»	»	»
40	0,02809	28,75	112,36	»	»	»
50	0,02833	29,29	141,65	»	»	»
60	0,02854	29,59	171,24	»	»	»
70	0,02877	30,15	201,39	»	»	»
80	0,02901	30,69	232,08	»	»	»
90	0,02924	31,98	263,16	»	»	»
100	0,02949	31,74	294,90	»	»	»
110	0,02973	32,13	327,03	98,33	56,25	1,748
120	0,02999	33,76	369,88	99,96	50,20	1,991
130	0,03028	33,78	393,64	99,98	44,83	2,230
140	0,03053	34,43	427,42	100,63	40,15	2,506
150	0,03079	35,11	461,85	101,31	36,13	2,804
160	0,03106	35,97	496,96	102,17	32,60	3,134
170	0,03129	36,15	531,93	102,35	29,75	3,441
180	0,03156	36,50	568,08	102,70	27,01	3,802
190	0,03182	37,42	604,58	103,62	25,04	4,138
200	0,03210	37,56	642,00	105,18	23,50	4,479
210	0,03236	38,96	679,56	106,75	22,37	4,772
220	0,03266	38,18	718,52	107,21	20,40	5,255
230	0,03290	39,62	756,70	107,70	19,00	5,668
240	0,03318	39,68	796,32	108,55	18,32	5,926

Température T.	Chaleur spécifique de 0 à T.	Chaleur Q de 10° en 10°.	Chaleur totale de 0 à T (ΣQ).	Valeurs de Q + μ.	Durée du refroidissement de 10°.	Valeurs de $\frac{Q + \mu}{t} = q$.
Plomb. (Suite.)						
250	0,03344	39,68	836,00	109,35	17,64	6,200
260	0,03373	40,35	876,35	110,05	16,93	6,500
270	0,03402	41,35	917,70	111,10	16,35	6,795
280	0,03435	49,57	967,27	115,77	16,00	7,236
290	0,03461	59,97	1027,24	126,17	16,50	7,647
300	0,03496	146,76	1170,00	212,96	26,00	8,198
307	fusion (*)	532,00	»	»	»	»
310	0,03555	664,09	1620,00	730,30	83,50	8,746
320	0,04096	41,71	1661,71	107,91	11,50	9,375
330	0,04096	39,61	1701,32	105,81	10,50	10,077
340	0,04096	42,10	1743,42	108,33	10,00	10,833
350	0,04096	41,19	1784,61	107,34	9,50	11,304
360	0,04096	40,16	1824,77	106,36	9,00	11,818
Étain. 100 grammes.						
0	0,04959	»	»	»	»	»
10	0,04997	49,97	49,97	»	»	»
20	0,05032	50,67	100,64	»	»	»
30	0,05072	51,52	152,16	»	»	»
40	0,05107	52,12	204,28	»	»	»

(*) La température brute 307 correspond à la température corrigée 322,38. — Pendant la solidification du plomb, la température finit par décroître lentement, de manière à fournir un raccordement à la courbe des refroidissements du plomb solide. La figure 2 (courbe du plomb), voir page 545, met en évidence la marche de la chute des chaleurs. La chaleur latente 532 n'a donc pas été observée directement, mais elle se rapporte à la partie ponctuée de la figure : cette circonstance explique pourquoi dans la 4^e colonne du tableau les nombres ne sont pas, entre 300 et 310°, la somme de tous les nombres de la colonne précédente. Cette marche du thermomètre pendant la solidification du plomb a dû nécessairement échapper dans l'emploi de la méthode calorimétrique des mélanges.

Température T.	Chaleur spécifique de 0 à T.	Chaleur Q de 10° en 10°.	Chaleur totale de 0 à T (ΣQ).	Valeurs de Q + μ.	Durée du refroidissement de 10°.	Valeurs de $\frac{Q + \mu}{t} = q$.
Étain. 100 grammes. (Suite.)						
50	0,05150	53,22	257,50	»	»	»
60	0,05189	53,84	314,34	»	»	»
70	0,05230	54,76	366,10	»	»	»
80	0,05278	56,14	422,24	»	»	»
90	0,05318	56,38	478,62	»	»	»
100	0,05354	56,78	535,40	»	»	»
110	0,05407	59,37	594,77	125,57	71,75	1,750
120	0,05459	60,31	655,08	126,51	64,25	1,969
130	0,05509	61,09	716,17	127,29	57,40	2,218
140	0,05562	61,51	776,68	127,71	51,45	2,482
150	0,05617	63,87	842,55	130,07	46,25	2,812
160	0,05669	64,49	907,04	130,69	41,75	3,130
170	0,05722	65,70	972,74	131,90	38,29	3,445
180	0,05786	68,74	1041,48	134,94	35,40	3,810
190	0,05842	68,50	1109,98	134,70	32,58	4,134
200	0,05898	69,62	1179,60	135,82	30,32	4,479
210	0,05957	71,37	1250,97	137,57	28,82	4,772
220	0,06025	74,53	1325,50	140,53	26,75	5,255
225	fusion (*)	1465,10	»	»	(258,48)	»
230	»	»	2889,10	1595,05	371,5	5,668
240	0,0637	63,70	2952,80	129,95	22,00	5,907
250	»	»	3016,50	129,95	21,00	6,188
260	»	»	3080,20	129,95	20,00	6,498
270	»	»	3143,90	129,20	19,00	6,805

(1) Température corrigée 233°.

Température T.	Chaleur spécifique de 0 à T.	Chaleur Q de 10 en 10°.	Chaleur totale de 0 à T (ΣQ).	Valeurs de Q + μ.	Durée du refroidissement de 10°.	Valeurs de $\frac{Q + \mu}{t} = q$.
Étain 100 grammes. (Suite.)						
280	»	»	3207,60	130,20	18,00	7,236
290	»	»	3271,30	130,00	17,00	7,647
300	»	»	3335,00	131,06	16,00	8,191
310	»	»	3398,70	131,20	15,00	8,746
320	»	»	3462,40	131,26	14,00	9,375
330	»	»	3526,10	131,00	13,00	10,077
340	»	»	3589,80	130,00	12,00	10,833
350	»	»	3653,50	130,00	11,50	11,304
360	»	»	3717,20	130,00	11,00	11,818

Température.	Valeurs de q.	Durée du refroidissement t.	CHALEUR		Durée du refroidissement t.	CHALEUR	
			Q = qt - μ.	totale Σ(Q).		Q = qt - μ.	totale Σ(Q).
			Alliage n° 1 : PbSn.		Alliage n° 2 : Pb²Sn.		
100	»	»	»	»	»	»	»
110	1,746	61,00	40,30	40,30	68,00	52,53	52,53
120	1,948	56,50	45,65	85,95	62,00	56,56	109,09
130	2,224	54,50	55,01	140,96	60,50	68,35	177,44
140	2,494	72,0	113,37	254,33	69,00	105,88	283,32
150	2,808	42,0	51,73	305,70	42,50	53,14	336,46
160	3,132	36,5	48,19	353,89	40,50	60,64	397,10
170	3,443	37,0	61,19	415,08	42,00	78,40	475,50
180	3,806	222,0	778,73	1193,81	117,00	379,10	854,60
190	4,136	37,5	88,90	1282,71	33,00	70,29	924,89

Température.	Valeurs de q.	Durée du refroidissement t.	CHALEUR		Durée du refroidissement t.	CHALEUR	
			Q=qt-μ.	totale Σ(Q).		Q=qt-μ.	totale Σ(Q).
			Alliage n° 1 : PbSn. (Suite.)		Alliage n° 2 : Pb²Sn. (Suite.)		
200	4,479	40,0	112,96	1395,67	32,00	77,13	1002,02
210	4,772	37,50	112,75	1508,42	30,00	76,96	1078,98
220	5,255	42,50	157,14	1665,56	32,00	101,96	1180,94
230	5,668	42,50	174,69	1840,25	32,00	115,17	1296,11
240	5,907	26,50	90,33	1930,58	35,50	143,50	1439,61
250	6,188	19,00	51,37	1981,95	41,00	187,51	1627,12
260	6,495	18,50	53,95	2035,90	37,00	174,11	1801,23
270	6,805	16,88	48,70	2084,60	26,00	110,73	1911,96
280	7,236	15,70	47,40	2132,00	15,50	45,96	1957,92
290	7,647	15,12	49,46	2181,46	15,00	48,50	2006,42
300	8,191	14,13	52,92	2234,38	14,00	48,47	2054,89
310	8,746	13,14	48,80	2283,18	12,50	43,12	2098,01
320	9,375	12,00	47,07	2330,25	12,00	46,30	2144,32
330	10,077	11,70	51,62	2381,87	11,50	49,68	2194,00
340	10,833	10,94	52,36	2434,23	11,00	46,96	2240,96
350	11,304	10,10	17,87	2482,10	11,00	44,14	2285,10
360	11,818	9,65	47,90	2530,00	10,50	43,89	2323,00
			Alliage n° 3 : Pb³Sn.		Alliage n° 4 : Pb⁴Sn.		
100	»	»	»	»	»	»	»
110	1,746	67,00	50,78	50,78	67,50	51,65	51,65
120	1,980	64,00	60,52	111,30	60,50	53,59	105,24
130	2,224	73,50	97,26	208,56	58,50	63,90	169,14
140	2,494	48,00	53,51	262,07	44,50	44,78	213,92
150	2,808	39,00	43,31	305,38	38,00	40,50	254,42

Température.	Valeurs de q.	Durée du refroidissement t.	CHALEUR		Durée du refroidissement t.	CHALEUR	
			Q=qt-μ.	totale Σ(Q).		Q=qt-μ.	totale Σ(Q).
			Alliage n° 3 : Pb³Sn. (Suite.)		Alliage n° 4 : Pb⁴Sn. (Suite.)		
160	3,132	36,00	46,55	351,93	35,00	43,42	297,84
170	3,443	35,50	56,03	407,96	35,00	54,30	352,14
180	3,806	74,00	215,44	623,40	51,00	127,90	480,04
190	4,136	30,00	57,88	681,28	28,00	49,61	529,65
200	4,479	27,50	56,97	738,25	26,00	50,25	579,90
210	4,772	27,50	65,03	803,28	25,00	53,10	633,00
220	5,255	26,50	73,06	876,34	24,00	59,92	692,92
230	5,668	28,00	92,50	968,84	24,00	69,83	762,75
240	5,907	28,00	99,19	1068,03	23,00	69,66	832,41
250	6,188	31,50	128,72	1196,75	27,00	100,87	933,28
260	6,495	35,00	161,12	1357,87	30,00	128,65	1061,93
270	6,805	48,50	263,84	1621,71	36,00	178,78	1240,71
280	7,236	36,00	194,30	1816,01	49,00	288,36	1529,07
290	7,647	14,50	44,68	1860,69	31,00	170,86	1699,93
300	8,191	13,50	44,38	1905,07	13,00	44,28	1744,21
310	8,746	13,00	47,49	1952,56	12,00	42,75	1786,96
320	9,375	12,00	46,30	1998,86	11,00	43,30	1830,26
330	10,077	11,00	44,64	2043,50	10,50	45,75	1876,01
340	10,833	10,10	43,24	2086,74	10,00	43,00	1919,01
350	11,304	9,85	45,26	2132,00	9,66	43,00	1962,01
360	11,818	9,35	44,34	2176,34	9,33	44,15	2006,15
			Alliage n° 5 : Pb⁵Sn.		Alliage n° 6 : Pb⁶Sn.		
100	»	»	»	»	»	»	»
110	1,746	67,00	50,78	50,78	67,50	51,72	51,72
120	1,980	65,00	62,50	132,80	55,50	43,69	95,41

Température.	Valeurs de q .	Durée du refroidissement t .	CHALEUR		Durée du refroidissement t .	CHALEUR	
			$Q=qt-\mu$	totale $\Sigma(Q)$		$Q=qt-\mu$.	totale $\Sigma(Q)$.
			Alliage n° 5 : Pb⁵Sn. (Suite.)		Alliage n° 6 : Pb⁶Sn. (Suite.)		
130	2,224	50,00	45,00	158,28	46,00	36,10	131,51
140	2,494	42,00	38,55	196,83	43,00	41,30	172,81
150	2,808	37,50	39,10	235,93	38,00	40,50	213,31
160	3,132	33,50	38,72	274,65	37,00	49,68	263,00
170	3,442	34,50	52,58	327,23	42,50	80,42	343,11
180	3,806	46,50	106,97	434,20	29,00	44,17	382,28
190	4,136	26,00	41,33	475,58	27,00	45,47	432,75
200	4,479	26,00	50,25	525,83	25,00	45,77	478,52
210	4,772	22,50	41,17	567,00	24,00	48,33	526,85
220	5,255	23,00	54,66	621,66	23,00	54,66	581,51
230	5,668	22,50	61,19	682,85	22,50	61,33	642,84
240	5,907	12,00	4,68	687,53	22,00	63,75	706,59
250	6,188	33,00	138,00	825,53	25,50	91,59	798,18
260	6,495	25,50	99,42	924,95	23,00	83,18	881,36
270	6,805	32,00	151,56	1076,51	31,00	144,75	1026,11
280	7,236	41,50	234,09	1310,60	40,00	223,24	1249,35
290	7,647	52,50	335,27	1645,87	53,00	339,09	1588,44
300	8,191	13,00	40,28	1686,15	12,00	32,09	1620,53
310	8,746	12,00	38,75	1724,90	12,50	43,12	1663,65
320	9,375	11,50	41,61	1766,51	11,50	41,56	1705,21
330	10,077	10,50	39,61	1806,12	11,00	44,64	1749,85
340	10,833	10,00	42,13	1848,25	10,50	47,55	1797,40
350	11,304	9,50	41,19	1889,44	10,30	61,53	1858,93
360	11,818	8,70	40,62	1930,06	10,00	51,98	1910,91

Température.	Valeurs de q .	Durée du refroidissement t .	CHALEUR		Durée du refroidissement t .	CHALEUR	
			$Q=qt-\mu$.	totale $\Sigma(Q)$.		$Q=qt-\mu$.	totale $\Sigma(Q)$.
			Alliage n° 7 : PbSn².		Alliage n° 8 : PbSn⁵.		
100	»	»	»	»	»	»	»
110	1,746	65,50	48,16	48,16	72,00	59,51	59,51
120	1,980	60,50	53,59	101,75	66,50	65,53	125,04
130	2,224	57,50	61,68	163,43	59,50	66,13	191,17
140	2,494	54,00	85,43	248,86	56,00	70,97	262,14
150	2,808	45,00	60,16	309,02	47,50	67,18	329,32
160	3,132	38,50	54,38	363,40	44,50	73,17	402,49
170	3,443	37,50	62,91	426,31	47,00	95,62	498,11
180	3,806	371,50	1347,73	1776,04	395,50	1439,07	1937,18
190	4,136	37,00	86,83	1860,87	67,00	210,91	2148,09
200	4,479	37,50	101,76	1962,63	30,00	68,17	2206,26
210	4,772	30,00	76,96	2039,59	27,00	62,64	2258,90
220	5,255	25,50	67,80	2107,39	25,50	67,80	2316,70
230	5,668	22,00	58,49	2165,88	22,50	55,66	2372,36
240	5,907	19,72	50,33	2216,21	21,50	60,80	2433,16
250	6,188	19,56	52,37	2268,58	20,00	57,56	2490,72
260	6,495	18,45	53,64	2322,22	18,50	53,96	2544,68
270	6,805	17,40	52,43	2374,65	18,50	59,69	2604,37
280	7,236	16,40	52,35	2427,00	16,00	49,57	2653,94
290	7,647	15,24	50,37	2477,37	18,50	75,27	2729,21
300	8,191	15,10	57,47	2534,84	11,00	23,90	2753,11
310	8,746	13,60	52,69	2587,53	14,50	60,62	2813,73
320	9,375	12,70	52,81	2640,34	13,50	60,36	2874,09
330	10,077	12,00	54,74	2695,08	12,50	60,72	2934,81
340	10,833	11,36	56,92	2752,00	11,51	58,49	2983,30

Température.	Valeurs de q .	Durée du refroidissement t .	CHALEUR		Durée du refroidissement t .	CHALEUR		
			$Q=qt-\mu$.	totale $\Sigma(Q)$.		$Q=qt-\mu$.	totale $\Sigma(Q)$.	
			Alliage n° 7 : PbSn². (Suite.)			Alliage n° 8 : PbSn³. (Suite.)		
350	11,304	10,21	49,30	2801,30	10,71	54,92	3038,22	
360	11,818	10,00	52,93	2854,23	10,15	53,78	3092,00	
			Alliage n° 9 : PbSn⁴.			Alliage n° 10 : PbSn⁵.		
100	»	»	»	»	»	»	»	
110	1,746	74,00	63,04	63,41	72,00	59,51	59,51	
120	1,980	68,50	68,46	131,87	65,00	62,50	122,01	
130	2,224	63,50	75,02	206,89	59,50	66,13	188,14	
140	2,494	57,00	75,96	282,85	55,00	70,97	259,11	
150	2,808	49,00	72,41	355,26	47,50	67,18	326,29	
160	3,132	43,00	66,50	421,75	43,00	68,47	394,76	
170	3,443	40,00	68,77	490,53	38,00	64,63	459,39	
180	3,806	451,00	1640,30	2130,83	60,00	162,16	621,55	
190	4,136	32,40	134,00	2265,48	286,00	1116,69	1738,24	
200	4,479	32,00	77,12	2342,60	183,00	753,46	2491,70	
210	4,772	26,50	60,23	2402,83	27,00	62,64	2554,34	
220	5,255	25,00	65,17	2468,00	25,00	65,17	2619,51	
230	5,668	23,50	67,00	2535,00	23,00	64,16	2683,67	
240	5,907	22,00	63,75	2598,75	21,50	60,80	2744,47	
250	6,188	21,00	60,45	2662,50	20,00	57,56	2802,03	
260	6,495	19,50	54,93	2722,95	19,00	57,20	2859,23	
270	6,805	17,80	53,19	2777,88	18,00	56,29	2915,52	
280	7,236	16,50	56,15	2831,07	17,00	56,81	2972,33	
290	7,647	16,00	58,30	2887,22	16,26	58,15	3030,48	
300	8,191	15,20	53,62	2945,52	15,36	59,66	3090,14	
310	8,746	13,70	56,60	2999,14	14,50	60,50	3150,64	

Température.	Valeurs de q .	Durée du refroidissement t .	CHALEUR		Durée du refroidissement t .	CHALEUR		
			$Q=qt-\mu$.	totale $\Sigma(Q)$.		$Q=qt-\mu$.	totale $\Sigma(Q)$.	
			Alliage n° 9 : PbSn⁴. (Suite.)			Alliage n° 10 : PbSn⁵. (Suite.)		
320	9,375	13,07	56,60	3055,44	13,21	57,67	3208,31	
330	10,077	12,40	58,63	3114,07	12,40	58,72	3267,03	
340	10,833	11,27	56,00	3170,05	11,55	58,97	3326,00	
350	11,304	10,09	57,03	3227,08	10,92	57,23	3383,23	
360	11,818	10,50	57,95	3285,03	10,40	56,77	3440,00	

Température.	Valeurs de q .	Durée du refroidissement t .	CHALEUR		
			$Q=qt-\mu$.	totale $\Sigma(Q)$.	
			Alliage n° 11 : PbSn⁶.		
100	»	»	»	»	
110	1,746	76,00	66,80	66,80	
120	1,980	68,00	68,44	135,24	
130	2,224	61,00	69,42	204,66	
140	2,494	59,00	80,95	285,61	
150	2,808	53,50	84,03	369,64	
160	3,132	53,00	99,80	469,44	
170	3,443	61,50	145,54	614,98	
180	3,806	218,00	763,51	1378,49	
190	4,136	139,00	508,70	1887,19	
200	4,479	130,00	516,07	2403,26	
210	4,772	28,00	67,42	2470,68	
220	5,255	25,00	65,17	2553,85	
230	5,668	23,00	64,16	2600,01	

Température.	Valeurs de q .	Durée du refroidissement t .	CHALEUR	
			$Q = qt - \mu.$	totale $\Sigma(Q).$
Alliage n° 11 : PbSn ⁶ . (Suite.)				
240	5,907	21,00	57,85	2657,86
250	6,188	20,00	57,56	2715,42
260	6,495	18,96	56,96	2772,38
270	6,805	18,32	58,48	2830,86
280	7,236	18,82	55,57	2886,43
290	7,647	16,45	59,60	2946,03
300	8,191	15,46	60,47	3006,50
310	8,746	14,45	60,24	3066,74
320	9,375	13,42	59,67	3126,41
330	10,077	12,40	58,72	3185,13
340	10,833	11,50	58,38	3243,51
350	11,304	11,00	60,39	3303,90
360	11,818	10,40	56,80	3360,70

Discussion des résultats. — Conclusions.

Afin d'obtenir une vue d'ensemble des résultats mentionnés dans les tableaux précédents, on a construit, pour chaque alliage, un diagramme dans lequel les températures sont les abscisses et les quantités totales de chaleur $[\Sigma(Q)]$ les ordonnées. Ces diagrammes sont reproduits à petite échelle dans la figure 2 ci-après. On y a fait figurer aussi le diagramme de la chaleur du plomb et de la chaleur de l'étain.

On le voit, la chaleur des alliages diminue d'abord proportionnellement à la température, puis la perte de chaleur s'accroît davantage. Pour les alliages riches en plomb, le rapport

$$\frac{(Q)_T}{T}$$

cesse bientôt d'être constant. Les alliages Pb⁶Sn et Pb⁵Sn montrent même une chute complète pour la même température de 286°5 (corrigée = 297°5). C'est en ce point que l'on observe une première

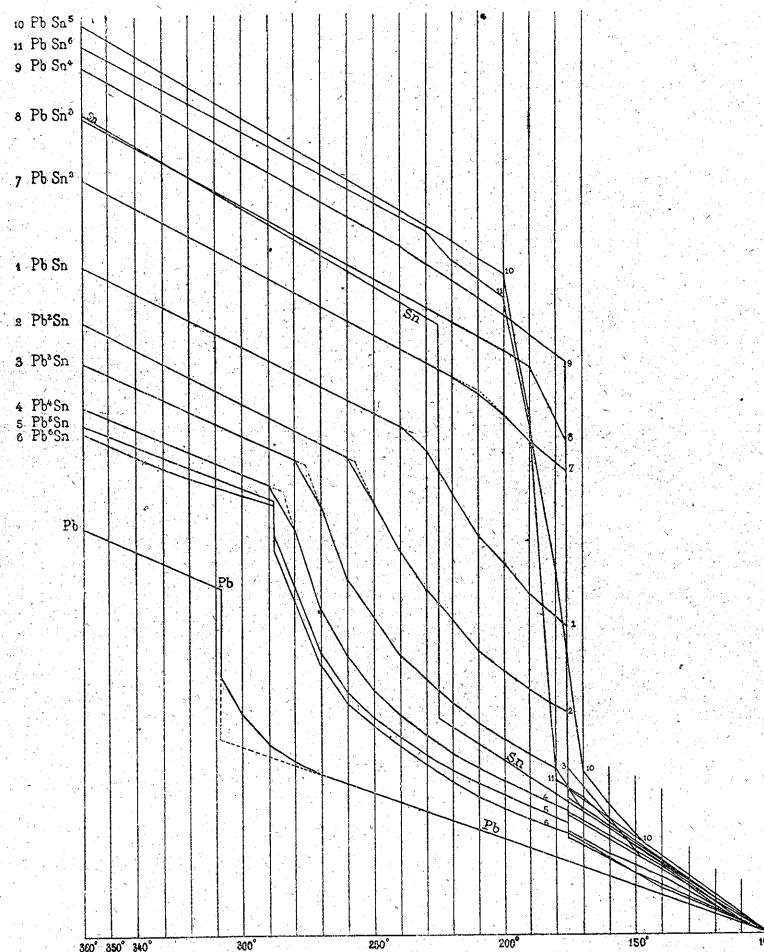


FIG. 2.

station de la température; les métaux perdent une première partie de leur chaleur latente de fusion. A partir de ce point, la diminution de (Q) change successivement avec la température jusqu'à la seconde station.

Pour les alliages moins riches en plomb, le rapport $\frac{Q}{T}$ reste constant jusqu'à des températures d'autant plus basses que la composition se rapproche plus de $PbSn^4$. Quand la teneur relative en étain dépasse $PbSn^4$, le rapport $\frac{Q}{T}$ paraît de nouveau perdre de sa constance. Mais pour aucun autre alliage que les deux premiers mentionnés, on n'a pu observer une véritable station de la température à un point supérieur au point de solidification proprement dit. Ceci est entièrement d'accord avec ce que Wiedemann avait déjà vu (*).

On n'a pas trouvé que le point de solidification proprement dit fût entièrement identique pour chacun de ces alliages. Le tableau suivant indique la position de la station pour huit alliages :

Alliages.	Point de solidification (température brute).
PbSn	177°5
Pb ² Sn	176°5
Pb ³ Sn	177°0
Pb ⁴ Sn	175°0
Pb ⁵ Sn	175°0
PbSn ²	175°5
PbSn ³	179°0
PbSn ⁴	183°0

L'alliage Pb^6Sn présente un point de solidification de si courte durée qu'il n'a pu être déterminé exactement, et les alliages $PbSn^5$ et $PbSn^6$ ont leur température s'abaissant continuellement de 200° à 175°, ou à 170°, sans jamais présenter de véritable station.

Il est clair qu'on n'a pas pu reproduire ces faits dans le diagramme à petite échelle (fig. 2).

Après avoir terminé cet examen superficiel qui n'avait d'autre but que de faciliter notre orientation, passons à la comparaison des quantités de chaleur $\Sigma(Q)$ des alliages avec la chaleur de leurs constituants. Nous arriverons à un résultat qui, me paraît-il, n'est pas sans importance pour la connaissance de la structure des alliages.

On a calculé la quantité de chaleur que renfermerait chacun de

(*) G. Wiedemann's Annalen, t. III, p. 237.

ces onze alliages de 100° à 360° dans l'hypothèse où leurs constituants ne seraient pas *alliés*, en y comprenant bien entendu la chaleur latente de fusion : le résultat des calculs se trouve dans la colonne 4 du tableau suivant; la colonne 5 renferme, d'autre part, la chaleur $\Sigma(Q)$ 100° à 360° trouvée pour chacun des alliages.

Alliages.	Chaleur de Pb.	Chaleur de Sn.	Ensemble.	$\Sigma(Q)$ trouvé.	Différences
PbSn . . .	974,52	1155,31	2129,83	2530,00	401,52
Pb ² Sn . . .	1192,56	702,54	1895,10	2323,00	427,90
Pb ³ Sn . . .	1285,90	507,81	1793,71	2176,34	382,63
Pb ⁴ Sn . . .	1339,45	396,45	1735,90	2006,15	370,25
Pb ⁵ Sn . . .	1373,57	325,50	1699,07	1930,06	230,99
Pb ⁶ Sn . . .	1397,28	276,18	1673,46	1910,91	237,45
PbSn ² . . .	1714,86	1695,26	2410,12	2854,23	344,11
PbSn ³ . . .	564,60	2007,71	2572,31	3092,00	519,69
PbSn ⁴ . . .	466,37	2211,98	2678,35	3285,03	606,68
PbSn ⁵ . . .	397,52	2355,17	2752,69	3440,00	687,31
PbSn ⁶ . . .	346,10	2462,07	2808,17	3318,70	510,53

Ainsi donc, la quantité de chaleur contenue dans chacun de ces alliages est considérablement supérieure à la somme des chaleurs de leurs constituants. La différence est si forte qu'il ne peut être question, ici, d'une erreur d'observation : il s'agit, en nombres absolus, de plusieurs *centaines de calories* pour un poids de matière de 100 grammes.

Pour interpréter d'une manière aussi certaine que possible cet écart considérable, il est nécessaire de posséder, au préalable, un renseignement essentiel : on doit savoir dans quel rapport se trouve la chaleur spécifique des alliages à l'état fondu avec la chaleur spécifique de leurs constituants, évaluée entre les mêmes limites de température.

On a donc calculé la chaleur spécifique de chaque alliage dans l'hypothèse où ses constituants ne seraient pas *alliés* et on l'a

comparée avec la chaleur spécifique déduite directement de l'observation.

Pour diminuer autant que possible les erreurs, on a comparé les chaleurs spécifiques pour chaque métal entre les intervalles de température les plus grands possible. La limite supérieure de température s'indique d'elle-même : c'est 360°; quant à la limite inférieure, on l'a choisie à la température où le rapport

$$\frac{(Q)_T}{T}$$

cesse de rester constant pour un alliage donné. Voici le tableau résumant le calcul :

Alliages.	Intervalles de température T.	Q calculé.	Q trouvé.	$C = \frac{Q}{T}$ trouvés.	$C = \frac{Q}{T}$ calculés.	Différences.
PbSn	240 à 360	590,58	599,22	0,04921	0,04972	0,00051
Pb ² Sn	290 360	321,83	322,58	0,04597	0,04608	0,00011
Pb ³ Sn	280 360	356,71	360,33	0,04459	0,04504	0,00045
Pb ⁴ Sn	290 360	306,55	306,12	0,04379	0,04393	0,00014
Pb ⁵ Sn	290 360	302,99	284,19	0,04328	0,04060	0,00268
Pb ⁶ Sn	290 360	300,53	290,38	0,04293	0,04146	0,00147
PbSn ²	230 360	689,98	688,35	0,05374	0,05295	0,00079
PbSn ³	230 360	719,01	721,64	0,05530	0,05551	0,00021
PbSn ⁴	240 360	681,22	686,28	0,05657	0,05719	0,00052
PbSn ⁵	250 360	635,71	637,97	0,05779	0,05799	0,00020
PbSn ⁶	230 360	761,23	760,69	0,05855	0,05851	0,00004

Ainsi, si l'on excepte les alliages les plus riches en plomb, Pb⁵Sn et Pb⁶Sn, les différences des valeurs des chaleurs spécifiques n'ont aucune signification réelle : elles sont tantôt positives, tantôt négatives, et elles rentrent dans les limites des erreurs d'observation.

Les alliages Pb³Sn et Pb⁶Sn ont présenté, on se le rappelle, un point de fusion supérieur; on ne pouvait donc pas s'attendre pour

eux à une concordance aussi satisfaisante que pour les autres alliages.

On est fondé à conclure que la chaleur spécifique des alliages, prise assez loin au-dessus du point de fusion, est égale à la chaleur spécifique moyenne de leurs constituants. Ce fait prouve qu'à ces températures les alliages 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, en posant :

P le poids de l'alliage;

c sa chaleur spécifique à l'état solide;

θ la température où commence le travail de 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 :

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

Cette équation ne s'applique qu'aux cas où il n'y a plus de modification moléculaire au-dessus de la température t, c'est-à-dire au cas où le rapport $\frac{Q}{T}$ reste constant à partir de t : les alliages PbSn⁵ et PbSn⁴ réalisent cette condition. Quand il n'en est pas ainsi, le second membre de (1) doit renfermer encore un terme de la forme

$$P\lambda(\tau - t).$$

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

$$q_1 = p_1c_1t + p_1C_1(T - t) + p_1l_1 \quad (2)$$

et pour l'autre :

$$q_2 = p_2c_2t + p_2C_2(T - t) + p_2l_2; \quad (3)$$

p₁ et p₂ satisfont à la relation

$$p_1 + p_2 = P.$$

Ces deux dernières relations ne sont rigoureusement vraies que si la chaleur spécifique, à l'état liquide, est constante depuis t jusque T . On peut faire cette supposition sans erreur appréciable.

Faisant la somme de (2) et de (3) et la soustrayant de (1), on a :

$$Q - (q_1 + q_2) = Pct - (p_1c_1 + p_2c_2)t + PC(T - t) - (p_1C_1 + p_2C_2)(T - t) + \lambda P(t - \theta) + PL - (p_1l_1 + p_2l_2).$$

Or, par expérience :

$$Pct = (p_1c_1 + p_2c_2)t$$

et

$$PC(T - t) = (p_1C_1 + p_2C_2)(T - t);$$

donc :

$$Q - (q_1 + q_2) = \lambda P(t - \theta) + PL - (p_1l_1 + p_2l_2);$$

mais $Q - (q_1 + q_2)$ a, d'après ce que nous avons vu, une valeur toujours positive et même très grande; donc

$$\lambda P(t - \theta) + PL > (p_1l_1 + p_2l_2).$$

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

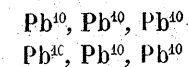
Il serait absurde de considérer cet excès de chaleur comme provenant de ce que la fusion de l'alliage a lieu à une température inférieure aux points de fusion des constituants, car Person a démontré qu'au contraire la chaleur latente de fusion diminue, pour une même substance, quand la fusion s'accomplit à des températures plus basses (*). Ainsi l'eau, par exemple, en se solidifiant à -10 degrés, dégage seulement 74.2 calories, au lieu de 79 qu'elle dégage quand elle se solidifie à 0 degré.

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

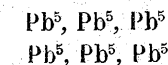
(*) Annales de chimie et de physique, t. XXI, p. 295.

Voici comment on peut concevoir commodément ce fait.

Le plomb à l'état solide serait formé de groupes d'atomes, ou molécules, tels que Pb^{10} , par exemple (le nombre 10 n'a évidemment qu'une signification indicative et non restrictive). Un fragment de plomb solide d'un poids donné devrait alors être figuré ainsi :

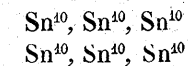


L'acte de la fusion aurait pour effet de *dépolymériser*, en partie, ces molécules, pour les amener à l'état de Pb^5 , par exemple; de cette manière, le même poids de plomb fondu devra être figuré par :

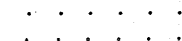
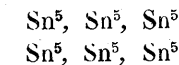


Le travail de dépolymérisation serait effectué par la chaleur latente de fusion; celle-ci servirait de mesure à ce travail.

De même pour l'étain solide on aurait un groupement



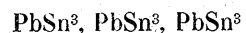
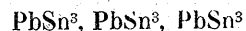
et pour l'étain fondu



La chaleur latente de fusion de l'étain serait plus grande que la chaleur latente du plomb parce que le travail nécessaire pour dépolymériser l'étain serait supérieur au travail demandé pour le plomb.

En un mot, ces métaux seraient formés, à l'état liquide, de molécules plus petites qu'à l'état solide, et comprenant 5 atomes au lieu de 10, par exemple.

D'autre part, dans la formation d'un alliage de composition $PbSn^5$, par exemple par le mélange de $Pb^5 + 5Sn^5$ à l'état fondu, il se produirait des groupes $PbSn^5$ au nombre de cinq :



qui ne contiendraient chacun que 4 atomes au lieu de 5; en d'autres termes, le plomb fondu et l'étain fondu subiraient une nouvelle dépolymérisation *nécessitant un supplément de chaleur*. En fait, Mazzotto (*) 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 d'ailleurs*, 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 en dessous des points de fusion de ses constituants*. L'abaissement de ce point devra être évidemment une fonction de la dépolymérisation.

D'après ce que nous avons vu plus haut, les alliages fondus, de plomb et d'étain, se comportent, à une température suffisamment élevée, comme des mélanges mécaniques de plomb et d'étain; il ne serait donc pas impossible que les groupes $PbSn^5$, dans l'exemple choisi, fussent décomposés eux-mêmes de manière que l'on n'aurait, pour ainsi dire, qu'une dissolution mutuelle et réciproque de plomb et d'étain. On est plus ou moins porté à admettre ceci si l'on fait attention que l'excès de chaleur trouvé dans les alliages a été en augmentant (voir plus haut) jusqu'à $PbSn^5$, puis pour $PbSn^6$ on a cependant eu une quantité plus petite. La dépolymérisation des métaux serait donc produite par la présence d'une quantité suffisante d'étain.

Portons maintenant notre attention sur un autre point.

Si, à la vérité, la décomposition de groupes Pb^{10} et Sn^{10} consomme de la chaleur, la formation des groupes $PbSn^5$ doit en dégager, sinon le plomb et l'étain n'auraient aucune affinité chimique l'un pour l'autre. A la chaleur consommée dans le premier acte vient donc s'ajouter algébriquement la chaleur dégagée de l'autre; la diffé-

rence pourra être positive ou négative, selon que la chaleur de formation de l'alliage sera plus petite ou plus grande que la chaleur de dépolymérisation. Et, en effet, Person et après lui Mazzotto ont déjà observé un dégagement de chaleur pendant la formation des alliages de *bismuth* et de *plomb*. Person ne savait s'expliquer ce dégagement de chaleur dans sa théorie (*); d'après lui, il n'y aurait pas là le témoignage d'une combinaison chimique, mais le fait proviendrait de ce que l'alliage ayant un point de fusion inférieur à celui de ses constituants *et la chaleur latente de fusion devant alors être plus faible*, une partie de la chaleur doit se réaliser. Il n'est pas nécessaire de montrer que l'explication de Person est en contradiction avec les faits.

Examinons maintenant les phénomènes qui se passent quand un alliage tel que $PbSn^5$ est exposé au refroidissement à partir d'une température très 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 se reproduit et l'alliage passe à l'état solide, il se forme des groupes $(PbSn^5)_n$, en même temps 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 $PbSn^5$, de 100° à 170° , il y a 134,68 calories de plus que si les métaux, au poids total de 100 grammes, *n'étaient pas alliés*. Ces calories donnent la valeur du terme.

$$P\lambda(t - \theta).$$

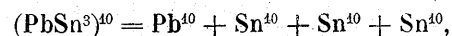
Quelle peut être la nature de ce dernier travail? Si l'on tient compte qu'à des températures assez basses, non seulement la chaleur de l'alliage est égale à celle de ses constituants, mais que les autres propriétés physiques, telles que le poids spécifique, la dilatabilité, la conductibilité pour la chaleur et pour l'électricité (**), sont identiques à celles que l'on trouverait pour un mélange mécanique des constituants, on est conduit à conclure qu'à ces basses températures l'alliage chimique $PbSn^5$, même polymérisé, n'existe plus: il s'est résolu en ses constituants. Pour continuer l'exemple numérique

(*) *Rendiconti del R. Istituto Lombardo*, sér. 2, vol. XVIII, fasc. 3.

(*) *Annales de chimie et de physique*, t. XXIV, 1848.

(**) MATTHIENSEN, *loc. cit.*

utilisé plus haut, je dirai que des groupes tels que $(\text{PbSn}^5)^{10}$ se sont transformés comme il suit :



pour reformer les métaux à l'état solide tels que nous les connaissons.

Person avait déjà émis l'opinion qu'à des températures assez basses les alliages se décomposaient. Cette manière de voir n'a pas été généralement accueillie, parce que l'on s'expliquait difficilement une décomposition accompagnée d'un dégagement de chaleur; on s'attendait au contraire. Je crois qu'en complétant l'idée de Person, ainsi que je l'ai fait, les difficultés disparaîtront, la décomposition de l'alliage faisant place à une recomposition plus solide des constituants.

Ce travail de décomposition spontanée accompli dans des corps solides pendant le refroidissement est certainement intéressant. Comme on observe aussi l'inverse quand la température s'élève, on peut trouver, dans ces faits, une preuve de plus de la continuité de 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 deux molécules sont de même nature, l'équilibre 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 poursuivre 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 passerait pas 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 (*) 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.

Il nous reste encore deux points à examiner relativement aux alliages de plomb et d'étain.

Nous avons vu la raison probable pour laquelle le point de fusion d'un alliage est plus bas que celui de ses constituants; elle se trouverait dans ce que les molécules de l'alliage sont plus simples que les molécules de chacun des constituants. Nous devons nous demander maintenant pourquoi tous les alliages de deux métaux déterminés, de plomb et d'étain, par exemple, ont sensiblement le même point de fusion. Rudberg avait déjà interprété le fait en supposant qu'il n'existait entre deux métaux donnés qu'une seule combinaison chimique; pour le plomb et l'étain, elle répondrait à la formule PbSn^5 . Cette combinaison fondrait à une température déterminée.

Ensuite, en alliant le plomb et l'étain dans d'autres proportions que celles de la formule PbSn^5 , l'excès de l'un des métaux resterait simplement dissous dans l'alliage chimique, aussi longtemps que ce dernier serait fondu.

Si cette manière de voir est exacte, il faut que la chaleur latente de fusion des alliages soit sensiblement égale à la chaleur latente de la partie de PbSn^5 qu'ils renferment augmentée, de la chaleur latente de l'excès du métal libre.

Le fait peut être immédiatement vérifié pour les alliages PbSn^4 , PbSn^5 et PbSn^6 , chez lesquels le rapport $\frac{Q}{T}$ reste constant jusqu'au point de solidification. On trouve :

Alliages.	Chaleur latente calculée.	Chaleur latente trouvée.
PbSn^5	»	15,475
PbSn^4	15,303	17,000
PbSn^5	15,227	18,685
PbSn^6	15,081	15,800

(*) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, t. XLIX, n° 5, 1880; et *Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XV, p. 595.

L'accord n'existe donc pas. La chaleur latente trouvée est sensiblement trop grande. L'étain en excès ne se trouve donc pas à l'état de dissolution *simple* dans $PbSn^3$, mais, conformément à ce que nous avons vu plus haut, à un état de dissolution plus parfait, c'est-à-dire à un degré de dépolymérisation plus avancé que celui qui définit l'étain liquide proprement dit.

L'interprétation de Rudberg, si on veut la conserver, doit donc être corrigée en disant que l'alliage chimique contiendrait l'excès de métal étranger à un état *surliquide* (*).

Les alliages pour lesquels $\frac{Q}{T}$ ne reste pas constant jusqu'au point de fusion ne permettent pas une vérification immédiate, puisqu'une énorme partie de la chaleur latente se réalise déjà à des températures supérieures au point de fusion. Cependant on peut, sans erreur grave, ramener ce cas au précédent en prolongeant la partie du diagramme de ces alliages où $\frac{Q}{T}$ est constant jusqu'à la ligne de solidification et en mesurant sur cette ligne la partie comprise entre le point ainsi déterminé et l'origine elle-même de cette ligne. Le nombre obtenu exprimera à peu près la chaleur latente qui se serait réalisée si le changement d'état de l'alliage s'était accompli entièrement au point de fusion. Voici les résultats de la comparaison :

Alliages.	Chaleur latente calculée.	Chaleur latente trouvée.
PbSn	41,46	41,60
Pb ² Sn	8,88	9,54
Pb ³ Sn	7,89	9,41
Pb ⁴ Sn	7,32	8,25
Pb ⁵ Sn	6,96	7,96
Pb ⁶ Sn	6,71	7,02

Ici encore les valeurs *trouvées* sont plus grandes que les valeurs calculées. On conclura, comme tantôt, que le *plomb* en excès se trouve dans l'alliage $PbSn^3$ à l'état *surliquide*.

Nous devons compléter encore ces observations. Considérons l'un des alliages riches en plomb, Pb^4Sn , par exemple.

Si cet alliage fondu pouvait être simplement assimilé à une disso-

(*) Le mot *surfondu* conviendrait mieux, mais il est employé pour exprimer un autre fait, celui de l'état d'un corps resté liquide en dessous de son point de fusion.

lution de plomb dans $PbSn^3$ ($4Pb + PbSn^3 = Pb^{12}Sn^3 = 3Pb^4Sn$), la chaleur de solidification de la partie $PbSn^3$ qu'il renferme devrait se réaliser *sensiblement* au point de fusion. Eh bien, cette chaleur serait, comme le calcul l'établit, pour 100 grammes d'alliage, 305,79; or on ne trouve expérimentalement que 80,00; l'énorme différence

$$305,79 - 80,00 = 225,79, \text{ soit } 74 \%,$$

s'est réalisée déjà au-dessus du point de fusion de l'alliage. Il en résulte que pendant le refroidissement de l'alliage fondu, non seulement il se produit une polymérisation de l'excès de plomb supposé libre bien avant le point de fusion, mais 74 % de l'alliage chimique sont entraînés aussi dans ce mouvement de polymérisation.

On arrive à des résultats semblables pour les autres alliages :

Alliages.	Chaleur de la partie $PbSn^3$ contenue dans 100 grammes d'alliage.	Chaleur trouvée.	Différences.
PbSn	890,43	692,00	198,43
Pb ² Sn	543,95	304,00	239,95
Pb ³ Sn	391,52	164,00	227,52
Pb ⁴ Sn	305,79	80,00	225,79
Pb ⁵ Sn	250,85	57,00	193,85
Pb ⁶ Sn	212,78	56,00	156,78

On doit donc reconnaître que le phénomène du refroidissement d'un alliage fondu n'est pas aussi simple que Rudberg et d'autres physiciens après lui l'avaient cru. Avant la solidification proprement dite, le métal en excès se reforme; mais il entraîne avec lui une énorme quantité du dissolvant, de manière que si, à la vérité, l'alliage de deux métaux détermine un abaissement du point de fusion de chacun d'eux, un excès de l'un des métaux agit pour avancer la solidification de l'alliage proprement dit.

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 : toute la chaleur fournie au métal est consommée par ce travail, 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 la raison pour laquelle un alliage a un point de fusion situé en 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 $PbSn^5$; 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.

Les pages précédentes étaient déjà sous presse lorsque a paru un travail de C. L. Weber (*) sur la conductibilité électrique de quelques alliages fusibles; il montre aussi que la *fusion* des alliages ne s'achève pas au point de fusion proprement dit, mais qu'elle commence avant ce point et se termine après lui. Je suis heureux de constater que les voies si différentes suivies par Weber et par moi ont conduit cependant au même résultat.

(*) *Wiedemann's Annalen*, t. XXVII, p. 145, 1886.
