

I. — HISTORIQUE ET THÉORIE.

Conductivité électrique.

Hypothèse de Matthiessen. Relations établies par M. H. Le Chatelier. Travaux ultérieurs. Classification des courbes. Exemples. Forme exacte des courbes.

L'étude des relations entre la conductivité des alliages et leur structure est plus ancienne et plus avancée que l'étude des autres propriétés électriques.

Matthiessen, qui, le premier, avait fait des travaux systématiques sur la conductivité des alliages, essaya de donner l'explication des diverses formes de courbes de conductivité.

Si l'on porte en abscisses le pourcentage en volume, et en ordonnées la conductivité spécifique, on remarque que dans certains cas la conductivité de l'alliage est intermédiaire entre celle des deux métaux constituants et la courbe de conductivité se confond presque avec une droite. Dans d'autres cas, la conductivité des alliages descend rapidement au-dessous de la conductivité moyenne des deux métaux composants, et cette diminution est plus rapide pour les premiers pour 100 de l'alliage que pour les suivants. Enfin, dans certains alliages, on observe un relèvement de la courbe de conductivité dans un ou plusieurs endroits.

Matthiessen ⁽¹⁾ croyait que la première catégorie de courbes s'appliquait aux solutions solides d'un métal dans l'autre, car, disait-il, les métaux constituants formaient des alliages homogènes et ne se séparaient pas après la fusion en deux couches distinctes, ce qui aurait

(1) MATTHIESSEN, *Brit. Ass. Rep.*, 1863, p. 37.

dû se produire dans le cas d'un mélange mécanique. Pour expliquer la diminution rapide de la conductivité, Matthiessen émet l'hypothèse que certains métaux peuvent exister en deux états allotropiques, dont un est stable pour le métal pur, l'autre pour le métal impur. La diminution de conductivité serait ainsi provoquée par ce changement allotropique « produit par une petite quantité de l'autre métal, la quantité de métal nécessaire pour le changement complet dépendant du métal employé » (*loc. cit.*, p. 44). Matthiessen attribue les maxima de la courbe de conductivité à la formation de composés définis.

De toutes ces hypothèses, seule la dernière, concernant les maxima, a été confirmée par les recherches ultérieures.

M. H. Le Chatelier montra que dans les solutions des métaux, comme dans les solutions salines, il se produit souvent une séparation de constituants pendant la solidification et que la solubilité à l'état liquide ne peut pas servir de preuve de la solubilité à l'état solide ⁽¹⁾. Les lingots conservent l'aspect homogène à cause de la viscosité du liquide qui ne permet pas la séparation rapide des constituants précipités en petits cristaux.

Cette constatation permet à M. H. Le Chatelier de donner une explication de la forme des courbes de conductivité, plus simple que celle de Matthiessen, et qui se trouve confirmée aussi bien par l'étude microscopique que par les courbes de fusion.

« Il semble *a priori*, dit M. H. Le Chatelier ⁽²⁾, que dans le cas d'alliages constitués par la juxtaposition des cristaux des deux métaux, la conductibilité doive être la somme des conductibilités propres des quantités des deux métaux

⁽¹⁾ H. LE CHATELIER, *Bull. Soc. Encour.*, 4^e série, t. X, 1895, p. 569.

⁽²⁾ H. LE CHATELIER, *Revue générale des Sciences*, t. VI, 1895, p. 529.

entrant dans l'alliage » (*loc. cit.*, p. 531). Dans ce cas, la conductivité est une fonction linéaire de la température.

Lorsque la conductivité diminue rapidement, « il semble plutôt que cet accroissement de résistance doive être attribué à la production de mélanges isomorphes », ou, autrement dit, de solutions solides (*loc. cit.*, p. 532). Les composés définis doivent être indiqués avec beaucoup de prudence, car « le passage par une combinaison définie est bien une cause de discontinuité dans la variation des propriétés de l'alliage, mais elle n'est pas la seule ⁽¹⁾ ». On peut pourtant admettre avec une certitude suffisante que les maxima de la courbe de conductivité correspondent à des composés définis.

Les recherches ultérieures n'ont fait que confirmer et préciser les relations établies par M. H. Le Chatelier sans y apporter d'éléments essentiellement nouveaux.

Ainsi, Bakhuis Roozeboom ⁽²⁾ critique la déduction de M. H. Le Chatelier, que la conductivité des mélanges est une droite lorsque la composition des alliages est indiquée en fonction du volume des composants.

« Cette opinion, dit-il, ne serait exacte que si la position des particules des deux métaux dans la barre dont on mesure la conductivité était telle, que la barre aurait pu être considérée comme constituée par la juxtaposition de deux barres de même longueur formées par les deux métaux.

» Si, au contraire, la position des particules était telle, que la barre aurait pu être considérée comme constituée par la réunion de deux barres de même section, ce n'est pas la conductivité, mais la résistance qui aurait dû être

⁽¹⁾ H. LE CHATELIER, *Bull. Soc. Encour.*, 4^e série, t. X, 1895, p. 386.

⁽²⁾ Bakhuis ROOZEBOOM, *Die heterogenen Gleichgewichte*, t. II, 1901, p. 187.

calculée par la règle des mélanges de la composition en volume.

» En réalité, aucun de ces cas ne se présente, mais les particules solides des deux métaux sont mélangées d'une façon quelconque et, en général, ni la conductivité ni la résistance ne peuvent être déduites de la composition en volume comme une fonction linéaire (*loc. cit.*, p. 187) ».

Le raisonnement de Bakhuis Roozeboom est parfaitement exact, mais il n'infirme pas l'énoncé de M. H. Le Chatelier, il le précise. Car si, en général, la conductivité des mélanges n'est pas représentée exactement par une droite, elle s'approche de la droite très sensiblement. L'énoncé de M. H. Le Chatelier peut donc être conservé comme une loi limite.

Les nombreuses déterminations de la constitution des alliages par l'analyse thermique, faites entre 1895 et 1905, ont permis à M. Kurnakow et M. Zemczuzny et à M. Guertler de confirmer et de préciser presque simultanément les relations établies par M. H. Le Chatelier.

MM. Kurnakow et Zemczuzny ⁽¹⁾ confirment ces relations sous leur forme générale, en insistant plus particulièrement sur la forme de la courbe de conductivité pour les solutions solides limites.

M. Guertler ⁽²⁾ reprend la comparaison de la constitution des alliages avec leurs courbes de conductivité électrique et interprète en plus des courbes de conductivité, utilisées déjà par M. H. Le Chatelier quelques nouvelles. Il insiste sur le fait que les composés définis jouent le rôle de métaux purs et que le diagramme de la conductivité

⁽¹⁾ KURNAKOW et ZEMCZUZYNY, *Journ. Soc. chim. russe*, t. XXXVIII, 1906, p. 1048 et 1050; *Zs. anorg. Chem.*, t. LIV, 1907, p. 149; *Jahrb. d. Radioakt.*, t. V, 1908, p. 374.

⁽²⁾ GUERTLER, *Zs. anorg. Chem.*, t. LI, 1906, p. 397; *Jahrb. d. Radioakt.*, t. V, 1908, p. 17; t. VI, 1909, p. 127.

doit être sectionné suivant ces composés. On voit alors que les composés définis ne sont représentés par des maxima de la courbe que dans le cas où ils forment des solutions solides avec les deux constituants voisins, et que, dans d'autres cas, ils ne se manifestent que par des points anguleux. « Les choses se présentent donc ici, dit M. Guertler, de façon que du manque d'un maximum on ne peut pas conclure à l'absence du composé défini, mais que la présence du maximum montre la présence d'un composé défini à cette place avec une certitude absolue ».

J'ai eu l'occasion d'indiquer ⁽¹⁾ que ces énoncés ne renferment pas d'éléments qui ne soient contenus dans les lois de M. H. Le Chatelier ou dans les conclusions qu'on peut en tirer.

Résumons les relations entre la constitution des alliages et leur conductivité électrique.

La courbe représentative d'un alliage binaire formée en prenant pour abscisses la composition en volume et en ordonnées la conductivité spécifique, peut être décomposée en une série de courbes partielles entre deux constituants (métaux ou composés définis).

Chaque courbe partielle entre deux constituants peut être décomposée en éléments fondamentaux qui sont au nombre de deux, dont le premier correspond aux solutions solides, le deuxième aux mélanges.

Nous les représentons schématiquement sur la figure 1.

L'élément fondamental correspondant aux solutions solides (1, *fig. 1*) part de la conductivité d'un constituant et descend vers l'axe des abscisses plus rapidement pour les premiers pour 100 que pour les suivants.

L'élément fondamental correspondant aux mélanges (2, *fig. 1*) entre deux constituants, deux solutions solides ou un constituant et une solution solide, se rapproche

(1) *Revue de Métallurgie*, t. VIII, 1911, p. 320.

d'une droite. Ordinairement cet élément dévie de la droite en s'incurvant quelque peu vers l'axe des abscisses.

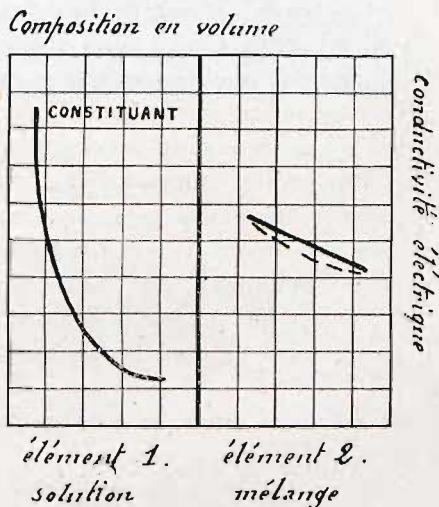


Fig. 1. — Éléments fondamentaux des courbes de conductivité et du coefficient de température de la résistance.

La courbe de conductivité entre deux constituants peut présenter cinq formes, dont quatre principales et une dérivée, que nous classerons suivant le nombre de branches, chaque branche étant formée par un élément fondamental.

Les lettres servent à désigner la forme de la courbe; entre parenthèses, sont indiqués les éléments fondamentaux qui la composent.

Une branche. Un cas est possible :

A (2). La courbe de conductivité se confond avec l'élément (2). Les deux constituants forment un mélange mécanique (*fig. 2*).

Deux branches. Trois cas se présentent :

B (1,1). La courbe se compose de deux éléments (1). Les deux constituants forment une solution solide continue (*fig. 3*).

C (1, 2). La courbe se compose de l'élément (1) et de l'élément (2). La solution solide du deuxième constituant dans le premier forme un mélange mécanique avec le deuxième constituant.

C' (2, 1). Cette forme dérive de la précédente par l'inversion du pourcentage. La solution solide du premier constituant dans le deuxième forme un mélange mécanique avec le premier constituant (*fig. 4*).

Trois branches. Un cas est possible :

D (1, 2, 1). La courbe est composée par deux éléments (1) reliés par l'élément (2). Les deux constituants forment des solutions solides limites qui se mélangent mécaniquement (*fig. 5*).

La courbe de conductivité entre deux constituants ne peut pas avoir plus de trois branches. Ainsi, lorsque la courbe de conductivité entre deux métaux présente un nombre plus considérable de branches, on peut en conclure l'existence de composés définis.

Les figures 2, 3, 4 et 5 représentent quelques courbes typiques de la conductivité électrique des alliages. Le zinc et l'étain (*fig. 2*) forment un mélange mécanique ⁽¹⁾. Le cuivre et le nickel (*fig. 3*), une solution solide continue ⁽²⁾. Le plomb et le bismuth (*fig. 4*), ainsi que le cuivre et l'argent (*fig. 5*), forment des solutions solides limites ⁽³⁾.

La détermination de la forme exacte des éléments de la courbe de conductibilité a été l'objet de plusieurs travaux.

M. Lichtenecker ⁽¹⁾ essaie de calculer la conductivité exacte d'un mélange équivolumique de deux constituants en se basant sur l'hypothèse que la déviation de

⁽¹⁾ HEYCOCK et NEVILLE, *Journ. Chem. Soc.*, 1897, p. 383. — KURNAKOW et ZEMCZUZY, *Zs. anorg. Chem.*, t. LX, 1908, p. 30.

⁽²⁾ GUERTLER et TAMANN, *Zs. anorg. Chem.*, t. LII, 1907, p. 25. — KURNAKOW et ZEMCZUZY, *Zs. anorg. Chem.*, t. LIV, 1907, p. 149.

⁽³⁾ KAPP, *Ann. d. Phys.*, 4^e série, t. VI, 1901, p. 754 (Pb Bi). — LEPKOWSKI, *Zs. anorg. Chem.*, t. LIX, 1908, p. 285 (Cu Ag).

⁽¹⁾ LICHTENECKER, *Phys. Zs.*, t. X, 1909, p. 1005.

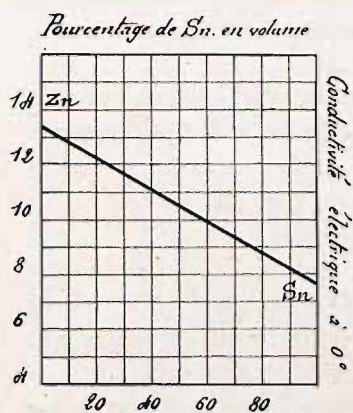


Fig. 2. — Zn Sn suivant M. Schulze (1902).

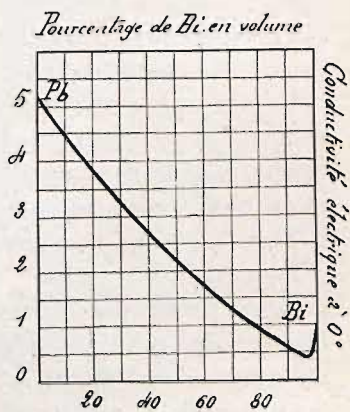


Fig. 4. — Pb Bi suivant M. Schulze (1902).

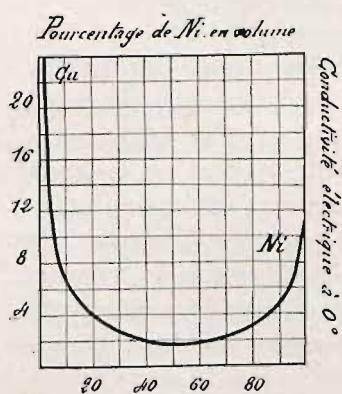


Fig. 3. — Cu Ni suivant M. Feussner (1891).

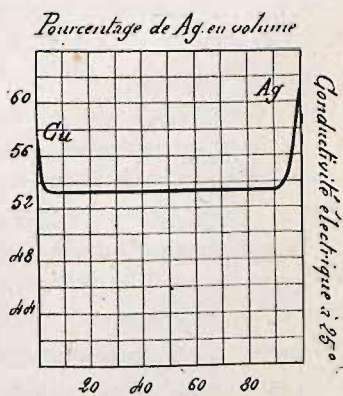


Fig. 5. — Cu Ag suivant MM. Kurnakow, Puchine et Senkowski (1910).

COURBES TYPIQUES DE LA CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE.

la courbe de conductivité de la droite est produite dans les mélanges par la conductivité spécifique différente des deux constituants.

M. Benedicks ⁽¹⁾ détermina l'augmentation de la résistance produite par divers éléments en solution solide dans du fer. Il trouva que, pour le carbone, l'aluminium, le manganèse et le silicium, cette augmentation était proportionnelle au pour 100 atomique de l'élément dans la solution. La courbe des résistances spécifiques d'une solution solide se rapproche, suivant Benedicks ⁽²⁾, d'une droite et sa conductivité, par conséquent, d'une hyperbole.

M. Guertler ⁽³⁾ croit que la courbe représentative des solutions solides répond à une fonction plus compliquée. Il exprime la résistance complémentaire (R'') de la solution solide, c'est-à-dire la différence entre la résistance observée et la résistance calculée par la règle des mélanges, par la formule

$$R'' = p(1 - p)k.$$

où p est la proportion en atomes d'un des constituants et k une constante.

La même expression peut être obtenue des formules que Lord Rayleigh (1896) et M. Liebenow (1897) ont déduit par une voie théorique ⁽⁴⁾.

(1) BENEDICKS, *Zs. phys. Chem.*, t. XL, 1902, p. 545.

(2) BENEDICKS, *Zs. anorg. Chem.*, t. LXI, p. 181.

(3) GUERTLER, *Jahrb. d. Radioakt.*, t. V, 1908, p. 79.

(4) La formule de Lord Rayleigh est $R'' = \frac{273e^2}{\frac{\lambda}{p} + \frac{\lambda'}{1-p}}$, celle

de M. Liebenow $R = \frac{k}{\frac{\lambda}{p} + \frac{\lambda'}{1-p}}$, où e représente la force thermo-

électrique entre les deux constituants, λ et λ' leur conductibilité thermique respective et k une constante.



nr. 3133

L'étude de conductivité des alliages présente un intérêt, surtout par la précision avec laquelle elle permet de déterminer la position des composés définis entourés de solutions solides, ce qui offre souvent des difficultés pour l'analyse thermique et les méthodes chimiques.

Coefficient de température de la résistance électrique

Relation de Matthiessen et Vogt. Relation de M. Barus. Formule de M. Liebenow. Analogie avec les courbes de conductivité. Exemples. Hypothèses sur la résistance complémentaire.

Il existe entre la conductivité et le coefficient de température de la résistance un parallélisme, sinon une loi de proportionnalité, qui permet aux courbes de conductivité de conserver leur allure avec le changement de température.

Matthiessen et Vogt ⁽¹⁾ ont énoncé la loi suivant laquelle le rapport de la diminution de la conductivité observée entre 0° et 100° (P) à la diminution calculée entre ces températures (P') est le même que le rapport de la conductivité de l'alliage observée à 100° (C₁₀₀) à sa conductivité calculée pour 100° (C₁₀₀).

Comme valeurs calculées, sont considérées celles qui résultent de la règle des mélanges. Matthiessen et Vogt admettent que la variation de la conductivité de tous les métaux purs est la même et que, par conséquent, la variation de la conductivité de l'alliage calculée entre 0° et 100° est une constante égale en moyenne à P' = 0,293.

Alors

$$P = 0,293 \frac{C_{100}}{C'_{100}}.$$

Si, dans la relation de Matthiessen et Vogt, nous rem-

(1) MATTHIESSEN et VOGT, *Pogg. Ann.*, t. CXVIII, 1863, p. 440; t. CXXII, 1864, p. 87.

plaçons la variation de la conductivité par la variation correspondante de la résistance (P et $P' = 0,293$ par α et $\alpha' = 0,414$), nous obtenons que le coefficient de température observé de la résistance est proportionnel au rapport de la conductivité spécifique observée (C_0) à la conductibilité spécifique calculée (C'_0) :

$$\alpha = 0,414 \frac{C_0}{C'_0}.$$

Matthiessen et Vogt appliquèrent leur relation aux cas où la diminution de la conductivité produite par le métal allié ne dépassait par 10 à 20 pour 100. Ils déterminèrent ainsi par le calcul la conductivité spécifique de quelques métaux purs qui ne pouvait être déterminée directement à cause de la section irrégulière des fils. Ensuite, ils étendirent l'application de cette relation sur toute l'étendue de l'alliage, exception faite des composés définis dont la conductivité est indéterminée, tandis que le coefficient de température se rapproche souvent de celui des métaux purs.

Sous cette dernière forme, la relation de Matthiessen et Vogt n'est plus rigoureuse, car nous connaissons des cas où des solutions solides présentent un coefficient de température négatif (Cu-Ni-Mn, Cu-Mn), ce qui n'aurait pas dû avoir lieu si la relation leur était applicable.

M. Barus ⁽¹⁾ donne une relation de la forme

$$\alpha + m = n C_0,$$

où α est le coefficient de température de la résistance, C_0 la conductivité spécifique de l'alliage, m et n des constantes définies pour chaque série d'alliages.

⁽¹⁾ BARUS, *Amer. J. of Sciences (Sill)*, 3^e série, t. XXXVI, 1888, p. 427.

Le terme complémentaire m permet d'obtenir par cette formule des coefficients de température négatifs. Mais la formule ne peut pas s'étendre à toute la série des alliages lorsque la conductivité spécifique des deux constituants est différente. En effet, suivant la formule de M. Barus, la conductivité spécifique des métaux constituants ne pourrait différer que dans les proportions où diffèrent leurs coefficients de température, ce qui n'est pas le cas.

M. Liebenow ⁽¹⁾ considère que la résistance spécifique d'un alliage (R_0) est composée de deux parties, notamment de la résistance principale (R'_0) qu'on pourrait calculer par la règle des mélanges et d'une résistance complémentaire (R''_0) produite par des phénomènes thermo-électriques.

Nous aurions donc

$$R_0(1 + \alpha t) = R'_0(1 + \alpha' t) + R''_0(1 + \alpha'' t),$$

où α , α' et α'' sont les coefficients de température des résistances correspondantes.

Cette formule est générale et l'on peut en déduire, comme l'a montré M. Rudolphi ⁽²⁾, la formule de Matthiessen et Vogt et celle de M. Barus.

La formule de Matthiessen et Vogt s'obtient de la formule de M. Liebenow mise sous la forme

$$\alpha R_0 = R'_0 \alpha' + R''_0 \alpha'',$$

en admettant que la résistance complémentaire ne varie pas avec la température, par conséquent

$$\alpha'' = 0, \quad R_0 = \frac{1}{C_0}, \quad R'_0 = \frac{1}{C'_0}.$$

⁽¹⁾ LIEBENOW, *Zs. f. Elektrochemie*, t. IV, 1897-98, p. 201, 217, 458.

⁽²⁾ RUDOLFI, *Phys. Zs.*, t. IX, 1908, p. 198.

De la formule de Liebenow, mise sous la forme

$$\frac{R_0}{R_0} z' = z - \frac{R_0'' z''}{R_0},$$

nous obtenons la formule de M. Barus, en admettant que la résistance calculée par la règle des mélanges et son coefficient de température ne varient pas avec la composition de l'alliage ($R_0' z' = n$) et en prenant le terme $\frac{R_0'' z''}{R_0}$, qui est petit, comme constant ($\frac{-R_0'' z''}{R_0} = m$). Aussi $R_0 = \frac{1}{C_0}$.

M. Guertler ⁽¹⁾ a, le premier, proposé l'emploi des courbes du coefficient de température pour l'étude de la structure des alliages et passa alors en revue les données, du reste peu nombreuses et souvent incomplètes, concernant la variation de la conductivité des alliages.

M. Guertler croit que la relation établie par Matthiessen et Vogt est générale, à condition qu'elle soit appliquée aux tranches du diagramme sectionné suivant les composés définis. « Alors, dit-il, il existe avec peu d'exceptions une proportionnalité entre la conductivité de divers alliages de deux constituants et les coefficients de température correspondants, même lorsqu'il y a un nombre quelconque de solutions solides et de composés définis. Sans exception est l'analogie de la forme de la courbe du coefficient de température avec la forme de la courbe de conductivité (*loc. cit.*, p. 85). »

M. Guertler ⁽²⁾ admet indistinctement la proportionnalité de la conductivité spécifique au coefficient de température de la conductivité et au coefficient de température de la résistance. Une pareille dualité n'est rendue possible que par l'approximation assez grossière de la

(1) GUERTLER, *Zs. anorg. Chem.*, t. LIV, 1907, p. 58.

(2) GUERTLER, *Phys. Zs.*, t. IX, 1908, p. 29.

relation de Matthiessen et Vogt. En nous plaçant au point de vue théorique, c'est la proportionnalité de la conductivité au coefficient de température de la résistance qui nous est plus compréhensible, car elle a lieu, comme nous l'avons indiqué, lorsque la résistance complémentaire ne varie pas avec la température.

Le coefficient de température de la résistance des composés définis s'approche souvent de celui des métaux purs. Dans ce cas, les composés définis entourés de solutions solides sont caractérisés par le coefficient de température encore plus nettement que par la conductivité. Dans d'autres cas, le coefficient de température des composés définis a été trouvé de beaucoup inférieur à celui des métaux purs.

L'ensemble de ces faits nous permet d'admettre que les courbes du coefficient de température de la résistance entre deux constituants se composent des mêmes deux éléments fondamentaux que nous avons indiqués pour les courbes de conductivité (p. 14). Aussi les formes possibles des courbes du coefficient de température sont absolument les mêmes que celles des courbes de conductivité, sans que, pourtant, leurs valeurs respectives soient strictement proportionnelles, ni les courbes superposables.

Comme exemples, nous reproduisons sur les figures 6, 7, 8 et 9 les courbes du coefficient de température de la résistance des mêmes alliages qui nous ont servi d'exemples pour la conductivité électrique. Nous voyons ainsi que les courbes représentatives des alliages zinc-étain (*fig. 6*), cuivre-nickel (*fig. 7*), plomb-bismuth (*fig. 8*) et cuivre-argent (*fig. 9*) affectent respectivement les formes A, B, C' et D, décrites pour les courbes de conductivité électrique.

Pour expliquer l'abaissement de la conductivité et du coefficient de température dans les solutions solides,

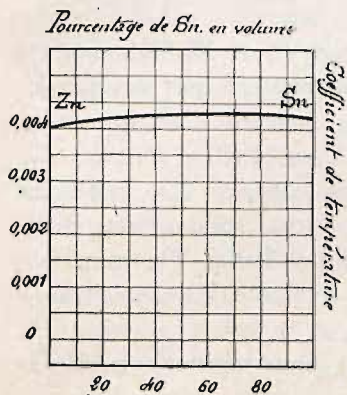


Fig. 6. — Zn Sn suivant Matthiessen et Vogt (1867).

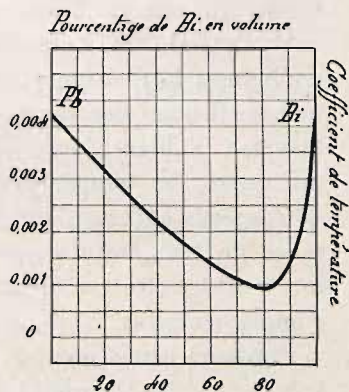


Fig. 8. — Bi Pb suivant Matthiessen et Vogt (1867).

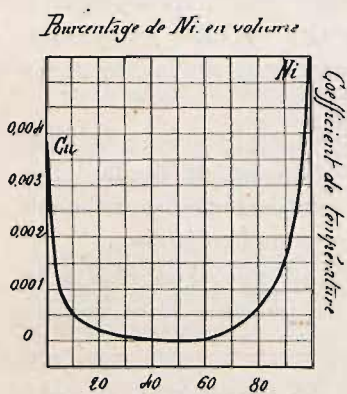


Fig. 7. — Cu Ni suivant M. Feussner (1891).

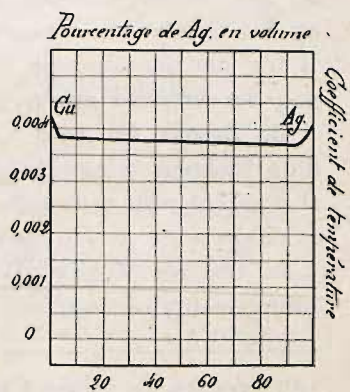


Fig. 9. — Cu Ag suivant MM. Kurnakow, Puchine et Senkowski (1910).

COURBES TYPQUES DU COEFFICIENT DE TEMPÉRATURE.

a été admise la notion de résistance complémentaire dont la nature est peu éclaircie, malgré les nombreuses études qui ont été faites sur ce sujet.

M. Ostwald ⁽¹⁾, Lord Rayleigh ⁽²⁾ et M. Liebenow ⁽³⁾ expliquent la résistance complémentaire par des phénomènes thermo-électriques. Le courant électrique, qui traverse l'alliage, produirait par l'effet Peltier une différence de température au contact des molécules hétérogènes entrant dans la solution solide. Cette différence de température produit par l'effet Thomson une force contre-électromotrice équivalente à une résistance complémentaire.

Plusieurs essais ont été faits pour vérifier expérimentalement cette théorie.

M. Willows ⁽⁴⁾ croyait que le changement rapide de la direction d'un courant ne permettrait pas aux différences de températures entre les molécules de s'établir, ce qui aurait diminué la force contre-électromotrice et la résistance complémentaire qu'elle représente. Il n'a pas pu observer d'abaissement de la résistance pour les courants alternatifs.

M. Brooks ⁽⁵⁾ trouva que la résistance spécifique d'un mélange comprimé de poudre ou de feuilles d'or et d'argent peut se calculer suivant la règle des mélanges et ne présente pas de résistance complémentaire.

M. Lederer ⁽⁶⁾ part du principe que si la résistance complémentaire était provoquée par une force contre-

⁽¹⁾ OSTWALD, *Zs. f. Phys. Chem.*, t. XI, 1893, p. 515.

⁽²⁾ LORD RAYLEIGH, *Nature (angl.)*, t. LIV, 1896, p. 154.

⁽³⁾ LIEBENOW, *Zs. f. Elektrochemie*, t. IV, 1897-98, p. 201, 217, 458.

⁽⁴⁾ WILLOWS, *Phil. Mag.*, 5^e série, t. XII, 1906, p. 604.

⁽⁵⁾ BROOKS, *Phys. Zs.*, t. XI, 1910, p. 471.

⁽⁶⁾ LEDERER, *Wiener Ber. Mat. Nat. Kl.*, t. CXVII, IIa, 1908, p. 311.

électromotrice, la chaleur dégagée par le passage du courant dans un alliage résistant serait inférieure à la valeur calculée pour l'effet Joule. Les mesures n'ont pas permis à M. Lederer de constater cette différence.

La théorie électronique ne donne pas non plus de réponse précise sur la résistance complémentaire des alliages.

M. Rieke ⁽¹⁾ l'attribue à une diminution du nombre des électrons; au contraire, M. Schenk ⁽²⁾ est d'avis que le nombre des électrons ne change pas, mais que leur frottement est plus grand dans une solution solide que dans un métal pur.

L'étude du coefficient de température de la résistance présente l'avantage de ne pas être influencé, comme la conductivité spécifique, par les irrégularités de la section ou par les soufflures de l'échantillon. Mais les erreurs des mesures électriques se répercutent plus fortement sur le coefficient de température que sur la conductivité spécifique.

Pouvoir thermo-électrique et sa variation.

Historique. Relation entre la forme des courbes du pouvoir thermo-électrique et la structure des alliages. Classification des courbes.

Variation du pouvoir thermo-électrique avec la température.

La complexité apparente des courbes du pouvoir thermo-électrique et de sa variation a retardé l'application des propriétés thermo-électriques à l'étude de la structure des alliages.

Seebeck ⁽³⁾, qui, le premier, signala les phénomènes thermo-électriques, avait aussi observé la position de quelques alliages dans la série des métaux.

⁽¹⁾ RIEKE, *Zs. f. Elektrochemie*, t. XV, 1909, p. 473.

⁽²⁾ SCHENK, *Ann. d. Phys.*, 4^e série, t. XXXII, 1910, p. 261.

⁽³⁾ SEEBECK, *Abh. Akad. Berlin*, 1822-23, p. 265.

Rollmann ⁽¹⁾ reprit cette étude. Il remarqua que souvent les alliages se plaçaient dans la série en dehors des métaux constituants et attribua ceci à la formation de composés définis.

M. Barus ⁽²⁾ observe que l'augmentation de la résistance électrique produite par la trempe des aciers est approximativement proportionnelle à la variation simultanée de leur pouvoir thermo-électrique. Ensuite, M. Barus, en collaboration avec M. Strouhal ⁽³⁾, a voulu généraliser sa loi et l'a vérifiée sur quelques alliages d'argent. Comme nous le verrons, il existe pour certains alliages une analogie entre la résistance électrique, ou plutôt la conductivité, et le pouvoir thermo-électrique, mais cette analogie n'est pas générale.

Les travaux les plus vastes et les plus systématiques ont été entrepris par M. Battelli ⁽⁴⁾. Il arrive à la conclusion assez vague que « la force thermo-électrique des alliages binaires ne se distribue pas entre celle des deux métaux composants suivant la composition de l'alliage. Quelquefois, elle s'attache de préférence à la force électromotrice d'un des deux métaux, s'abaisse pour certaines proportions et s'élève pour d'autres. »

M. Englisch ⁽⁵⁾ voit une analogie entre la variation de la résistance électrique et la variation de la force électromotrice d'un alliage liquide (Bi Hg Pb).

M. Steinmann ⁽⁶⁾ déduit de l'étude de quelques séries

⁽¹⁾ ROLLMANN, *Pogg. Ann.*, t. LXXXIII, 1851, p. 77; t. LXXXIV, 1851, p. 275; t. LXXXIX, 1853, p. 90.

⁽²⁾ BARUS, *Phil. Mag.*, 5^e série, t. VIII, 1879, p. 341.

⁽³⁾ STROUHAL et BARUS, *Abh. K. Bom. Gesell. d. Wiss.*, 6^e série, t. XII, 1883, p. 84; *Mat. not. Kl.*, n^{os} 14 et 15.

⁽⁴⁾ BATTELLI, *Mem. Acc. Torino*, 2^e série, t. XXXVI, 1885, p. 487; *Atti Inst. Veneto*, 6^e série, t. V, 1886-87, p. 1187.

⁽⁵⁾ ENGLISH, *Wied. Ann.*, t. XLV, 1892, p. 591.

⁽⁶⁾ STEINMANN, *Comptes rendus*, t. CXXX, 1900, p. 1300.

incomplètes, que « les courbes de force électromotrice des alliages binaires sont superposées dans l'ordre de teneur en l'un des composants et sont comprises toutes entre celles des composants ou toutes en dehors ».

M. Toutourine ⁽¹⁾, en se basant sur ses travaux personnels, dont il ne publie pas les données, arrive à la conclusion que le pouvoir thermo-électrique entre deux composés définis est toujours représenté par une droite, ce qui se trouve en contradiction formelle avec l'expérience la plus élémentaire.

MM. Pouchine et Maximenko ⁽²⁾ observent pour l'alliage argent-zinc que « l'éloignement de la courbe de la force électromotrice de sa ligne de zéro correspond à une augmentation de la résistance de l'alliage ». Cette relation est plus générale que celle de M. Barus, mais aussi plus vague.

M. Haken ⁽³⁾ trouve pour les alliages du tellure que « le parcours des courbes (du pouvoir thermo-électrique) entre les métaux et les composés définis est continu et il apparaît que la formation des solutions solides s'exprime par une forte courbure de la courbe correspondante, alors que pour un mélange mécanique à l'état solide la courbure est moins accentuée ». Nous verrons que cette remarque est générale et parfaitement justifiée.

M. Rudolphi ⁽⁴⁾ trouve pour quelques alliages formés par des mélanges ou des solutions solides continus que les courbes du pouvoir thermo-électrique ont une forme analogue aux courbes de conductivité. M. Rudolphi croit que cette analogie est générale.

⁽¹⁾ TOUTOURINE, *J. Soc. phys. et chim. russe*, t. XXXVII, 1905, p. 1286.

⁽²⁾ POUCHINE et MAXIMENKO, *Journ. Soc. phys. et chim. russe*, t. XLI, 1909, p. 500.

⁽³⁾ HAKEN, *Ann. d. Phys.*, 4^e série, t. XXXII, 1910, p. 291.

⁽⁴⁾ RUDOLPHI, *Zs. anorg. Chem.*, t. LXVII, 1910, p. 65.

Ces résultats peu précis et souvent contradictoires m'ont fait reprendre ⁽¹⁾ l'étude des données sur le pouvoir thermo-électrique en les comparant avec la structure des alliages établie par d'autres méthodes.

Je résumerai ici les conclusions auxquelles je suis arrivé.

La courbe représentative d'un alliage binaire formée, en prenant pour abscisses la composition en volume et en ordonnées le pouvoir thermo-électrique, peut être décomposée en une série de courbes partielles entre deux constituants (métaux ou composés définis).

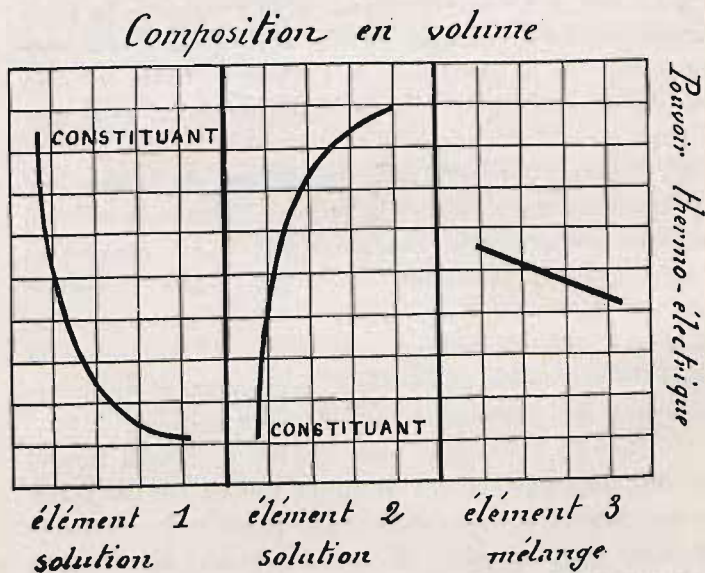


Fig. 10. — Éléments fondamentaux des courbes du pouvoir thermo-électrique et de sa variation.

Chaque courbe partielle entre deux constituants peut être décomposée en éléments fondamentaux qui sont

(1) *Revue de Métallurgie*, t. VII, 1910, p. 341.

au nombre de trois, dont les deux premiers correspondent aux solutions solides et le troisième aux mélanges.

Nous les représentons schématiquement sur la figure 10.

Le premier élément fondamental correspondant aux solutions solides (1, *fig. 10*) part du pouvoir thermo-électrique d'un constituant et descend dans la direction des ordonnées négatives plus rapidement pour les premiers pour 100 que pour les suivants.

Le deuxième élément fondamental correspondant aux solutions solides (2, *fig. 10*) part du pouvoir thermo-électrique d'un constituant et monte dans la direction des ordonnées positives plus rapidement pour les premiers pour 100 que pour les suivants.

L'élément fondamental correspondant aux mélanges (3, *fig. 10*) entre deux constituants, deux solutions solides ou un constituant et une solution solide se rapproche d'une droite.

A priori, on pouvait prévoir que la force thermoélectrique des alliages formés par des mélanges devait être intermédiaire entre celle des deux composants mélangés. Il devait, dans ce cas, se former une quantité de couples locaux dans lesquels les courants circulaires alimentés par la différence des forces électromotrices des deux composants abaissent la force thermoélectrique du constituant le plus fort, d'autant plus que la proportion du constituant le plus faible augmente et que, par conséquent, sa résistance diminue.

Il était plus difficile de prévoir que les solutions solides feraient augmenter ou diminuer le pouvoir thermo-électrique des alliages. On pourrait expliquer ce résultat en admettant dans les solutions solides la formation des couples dont les forces s'ajoutent et font varier la force thermoélectrique résultante. Le sens de cette variation (positif ou négatif) dépend de la nature de l'alliage et peut changer suivant que le constituant est dissous ou

sert de dissolvant. La force de la variation dépend de la nature de l'alliage et du nombre des couples; comme ce nombre, elle passe par un maximum dans une solution solide continue.

Tout se passe donc comme si les couples au sein d'une phase étaient groupés en série et les couples formés par des phases différentes groupées en parallèle.

La courbe du pouvoir thermo-électrique entre deux constituants peut présenter 13 formes, dont 6 principales et 7 dérivées, que nous classerons suivant le nombre de branches, chaque branche étant formée par un élément fondamental. Les lettres servent à désigner la forme de la courbe, entre parenthèses sont indiqués les éléments fondamentaux qui la composent.

1 branche. Un cas est possible :

A (3). La courbe du pouvoir thermo-électrique se confond avec l'élément (3). Les deux constituants forment un mélange mécanique (*fig. 11*).

2 branches. Huit cas se présentent :

B (1, 1). La courbe se compose de deux éléments (1). Les deux constituants forment une solution solide continue (*fig. 12*).

B' (2, 2). La courbe se compose de deux éléments (2). Elle dérive de la forme précédente, si nous changeons la définition du sens positif du courant thermo-électrique. Même signification.

C (1, 2). La courbe se compose de l'élément (1) et de l'élément (2). Dans ce cas, la courbe est discontinue, les deux branches se dirigeant en sens inverse et le pouvoir thermo-électrique passe brusquement du maximum au minimum. Les deux constituants forment une solution solide ininterrompue.

C' (2, 1). Dérive de la forme précédente par le changement de la définition du sens positif du courant. Même signification.

Ces formes discontinues n'ont pas été observées, elles peuvent être considérées plutôt comme des limites vers lesquelles tendent les formes F et F'.

D (1, 3). La courbe se compose de l'élément (1) et de l'élément (3). La solution solide du deuxième constituant dans le premier forme un mélange mécanique avec le deuxième constituant.

D' (2, 3). Dérive de la forme précédente par le changement de la signification du sens positif du courant. Même signification.

D'' (3, 1). Dérive de la forme D par l'inversion du pourcentage. La solution solide du premier constituant dans le deuxième forme un mélange mécanique avec le premier constituant.

D''' (3, 2). Dérive de la forme D' par l'inversion du pourcentage. Même signification que pour la forme D'' (fig. 13).

3 branches. Quatre cas se présentent dans lesquels les deux constituants forment des solutions solides limites, qui se mélangent mécaniquement entre eux.

E (1, 3, 1). La courbe se compose de deux éléments (1) reliés par l'élément (3) :

E' (2, 3, 2). Dérive de la forme précédente par le changement de la définition du sens positif du courant.

F (1, 3, 2). La courbe se compose de l'élément (1) et (2) reliés par l'élément (3) (fig. 14).

F' (2, 3, 1). Dérive de la forme précédente par le changement de la définition du sens positif du courant.

La courbe du pouvoir thermo-électrique ne peut pas avoir plus de trois branches entre deux constituants voisins; lorsque la courbe du pouvoir thermo-électrique entre deux métaux présente un nombre plus considérable de branches, on peut en conclure l'existence de composés définis.

La position du composé défini sur la courbe du pouvoir

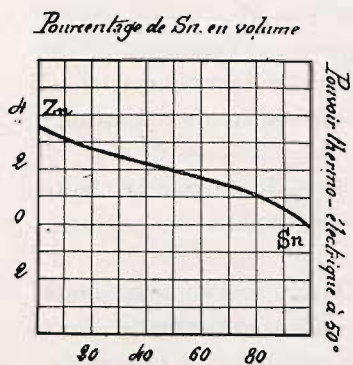


Fig. 11. — Zn Sn suivant
M. Rudolff (1910).

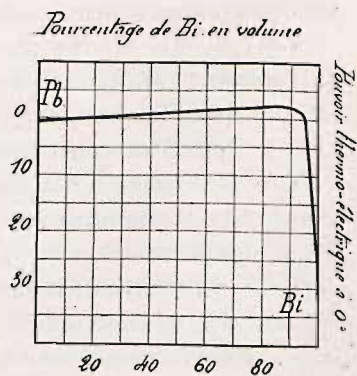


Fig. 13. — Pb Bi suivant
M. Battelli (1886).

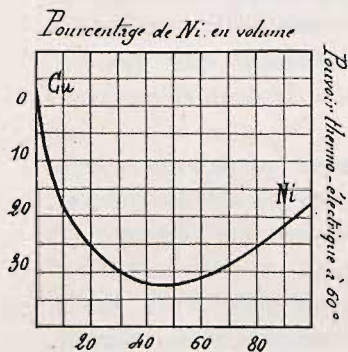


Fig. 12. — Cu Ni suivant
M. Englisch (1893).

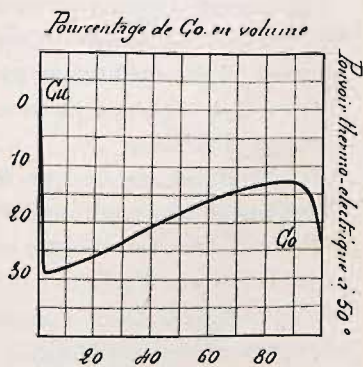


Fig. 14. — Cu Co suivant
M. Reichardt (1901).

COURBES TYPQUES DU POUVOIR THERMO-ÉLECTRIQUE.

thermo-électrique dépend de la succession des éléments de ses deux côtés. Ainsi, lorsque le composé défini réunit deux éléments (1) ou deux éléments (2), il occupe un maximum ou un minimum de la courbe. Lorsque le composé défini réunit un élément (3) avec un autre élément quelconque, il n'est marqué que par un point anguleux. Enfin, lorsqu'il réunit un élément (1) avec un élément (2), il se trouve au milieu d'une branche en forme de S et n'est marqué par aucune discontinuité.

Les figures 11, 12, 13 et 14 représentent quelques courbes typiques du pouvoir thermo-électrique. En plus des alliages zinc-étain (*fig. 11*), cuivre-nickel (*fig. 12*), plomb-bismuth (*fig. 13*), dont la structure a été indiquée au sujet de leur conductivité électrique (p. 15), nous donnons la courbe du pouvoir thermo-électrique des alliages cuivre-cobalt (*fig. 14*), qui sont formés par deux solutions solides limites et un mélange de ces solutions (¹).

Si nous faisons le diagramme de la variation du pouvoir thermo-électrique avec la température, nous trouvons qu'il se compose des mêmes éléments fondamentaux que le diagramme du pouvoir thermo-électrique, mais ces éléments sont groupés très souvent d'une façon différente, l'élément (1) prenant quelquefois la place de l'élément (2), et l'élément (2) celle de l'élément (1). Par exemple, aux formes D et E du pouvoir thermo-électrique peut correspondre la forme D' et F de la variation du pouvoir thermo-électrique.

La forme de la courbe du pouvoir thermo-électrique change donc avec la température, et à certaines températures les éléments fondamentaux représentant des solutions solides peuvent changer de direction en passant par une droite. L'absence de l'élément (1) ou (2) sur la courbe du pouvoir thermo-électrique ne nous prouve

(¹) SAHMEN, *Zs. anorg. Chem.*, t. LVII, 1908, p. 1.

donc pas l'absence de la solution solide, tandis que la présence de ces éléments est un indice certain de la présence d'une solution solide.

La courbe de la variation du pouvoir thermo-électrique ne change pas avec la température, ou change très peu, et pourrait nous donner des indications plus précises que la courbe du pouvoir thermo-électrique, mais elle est beaucoup plus sujette à des erreurs expérimentales.

Ce manque relatif de précision, qui se répercute dans l'extrapolation des courbes du pouvoir thermo-électrique, en dehors des températures de l'expérience, nous empêche aussi d'adopter la solution la plus logique qui consisterait à baser l'étude du pouvoir thermo-électrique sur sa valeur au zéro absolu et sur sa variation.

La limite de l'extension des éléments fondamentaux représentant les solutions solides est souvent rendue imprécise par le fait que l'élément (3), exprimant le pouvoir thermo-électrique des mélanges, ne se confond pas exactement avec une droite, mais se rapproche d'elle tout en conservant une légère courbure.

Si nous comparons les courbes du pouvoir thermo-électrique à celles de la conductivité électrique, nous voyons que ces dernières sont plus simples, se composant des mêmes éléments fondamentaux (*fig. 10*), mais au nombre de deux, notamment des éléments (1) et (3). Ainsi, quelques formes des courbes du pouvoir thermo-électrique (A, B, D, D', E) sont semblables aux courbes de conductivité se rapportant à la même structure de l'alliage, d'autres formes diffèrent sensiblement.

La différence entre les formes des courbes du pouvoir thermo-électrique et de la conductivité, provient, je crois, principalement de ce que le pouvoir thermo-électrique peut avoir un sens positif et un sens négatif, tandis que la conductivité n'a que le sens positif. Ainsi, la variation du pouvoir thermo-électrique qui, pour les solutions

solides, se produit dans les deux directions, ne se répercute sur la conductivité que dans un seul sens, en tendant toujours à s'opposer au passage du courant.

En admettant cette distinction, on trouve facilement le parallélisme entre les courbes du pouvoir thermo-électrique et celles de la conductivité.

Comme la plupart des méthodes indirectes, l'étude du pouvoir thermo-électrique ne peut pas donner toute seule une indication certaine sur la structure des alliages, mais elle peut devenir un auxiliaire précieux, étant employée avec d'autres méthodes électriques et contrôlée par la micrographie.

Force électromotrice de dissolution

Relation établie par M. Laurie. Remarque de M. H. Le Chatelier.
Formation de la pile. Méthode de mesures. Classification des courbes. Exemples.

M. Laurie ⁽¹⁾ a fait le premier des recherches sur la force électromotrice de dissolution des alliages, dont il exprime ainsi le principe.

« Si nous mettons une lame de zinc et une en cuivre dans une solution, nous obtiendrons entre les deux électrodes une force électromotrice que nous pouvons mesurer avec un électromètre. Si nous remplaçons la lame de zinc par une lame en cuivre, nous n'observerons pratiquement pas de force électromotrice entre les deux électrodes en cuivre. Si nous attachons un petit morceau de zinc à une des lames de cuivre au-dessous de la solution, nous obtiendrons approximativement la force électromotrice entre le cuivre et le zinc; et si nous supposons le zinc, même se trouvant en petite quantité, régulièrement mélangé au cuivre, il polariserait le cuivre et la lame composée aurait

⁽¹⁾ LAURIE, *J. Chem. Soc.*, t. LXV, 1094, p. 1031.

donné une force électromotrice comme si elle ne contenait que du zinc. Mais, si le zinc est entré en combinaison avec le cuivre, il ne serait plus capable de polariser le cuivre et nous avons alors à faire avec un nouveau métal au lieu d'un mélange de deux métaux » (p. 103).

En plus des alliages formés par des mélanges et dont la force électromotrice reste constante dans toutes les proportions entre deux constituants, M. Laurie avait indiqué des alliages dont la force électromotrice variait graduellement; M. H. Le Chatelier ⁽¹⁾ a fait observer que ces alliages répondent à des solutions solides.

A chaque composé défini correspond une force électromotrice particulière, ordinairement intermédiaire entre celles des deux métaux composants.

Les expériences faites sur la force électromotrice de dissolution des alliages sont difficilement comparables entre eux et n'ont donné que des résultats assez grossiers. Le manque de précision et les divergences dépendent principalement du mode de formation de la pile et de la façon dont les mesures ont été faites.

Le mode de formation de la pile diffère sensiblement suivant les expérimentateurs.

M. Laurie ⁽²⁾ employait dans ses dernières expériences du chlorure de sodium, comme électrolyte pour tous les alliages, comme deuxième électrode le métal le plus noble de l'alliage.

M. Ostwald ⁽³⁾ critique cette disposition, parce que la dissolution de l'alliage change la composition de l'électrolyte et fait varier la force électromotrice de la pile ainsi constituée.

⁽¹⁾ H. LE CHATELIER, *Bull. Soc. Encour.*, 4^e série, t. X, 1895, p. 192.

⁽²⁾ LAURIE, *Loc. cit.*

⁽³⁾ OSTWALD, *Zs. Phys. chem.*, t. XVI, 1895, p. 749.

M. Herschkowitsch ⁽¹⁾, en suivant les indications de M. Ostwald, emploie comme électrode le métal le moins noble de l'alliage et comme électrolyte le sel de ce métal.

Cette installation a été suivie par la plupart des expérimentateurs ultérieurs.

M. Reinders ⁽²⁾ fait remarquer que les deux métaux de l'alliage passent dans la solution et emploie comme électrolyte le mélange des sels de ces deux métaux, et comme électrode le moins noble des deux métaux.

Dans tous ces perfectionnements l'effort a été dirigé sur l'obtention d'un électrolyte à composition invariable, bien que la variation de la composition de l'électrolyte par la dissolution de l'électrode et l'erreur dans la mesure de la force électromotrice de dissolution qui en résulte, puissent être facilement rendus négligeables par l'addition à un électrolyte arbitraire de quelques pour 100 des sels renfermant les métaux de l'alliage.

Au contraire, aucune précaution n'était ordinairement prise pour éviter la polarisation de l'anode par le courant principal, alors que cette cause d'erreur peut influencer fortement les résultats des mesures.

La façon dont les mesures de la force électromotrice de dissolution ont été souvent faites peut aussi soulever des objections.

La plupart des expérimentateurs attendaient que la force électromotrice de la pile soit devenue approximativement constante, sans approfondir les causes des variations qui diffèrent suivant que l'alliage est formé par un mélange ou une solution solide. Lorsque nous mettons comme électrode un alliage formé d'un mélange mécanique de deux constituants, il se produit dans l'alliage des piles locales où le constituant le moins actif forme l'anode et se polarise.

⁽¹⁾ HERSCHKOWITSCH, *Zs. phys. Chem.*, t. XXVII, 1899, p. 123.

⁽²⁾ REINDERS, *Zs. phys. Chem.*, t. LIV, 1906, p. 609.

Pendant cette polarisation, qui ne dure ordinairement qu'une fraction de minute, la force électromotrice de la pile monte jusqu'à la valeur du constituant le plus actif, qui seul alors soutient le travail de la pile et s'épuise dans un temps plus ou moins long, suivant sa teneur dans l'alliage. La force électromotrice baisse alors jusqu'à celle du constituant le moins actif où elle reste de nouveau stationnaire, jusqu'au moment où la dissolution du constituant moins actif découvre de nouveaux cristaux du constituant plus actif. Lorsqu'une solution solide sert d'électrode, les différents cristaux qui la composent n'ont ordinairement pas la même teneur et, par conséquent, pas la même force électromotrice, il se produit donc, comme dans le cas précédent, une polarisation des éléments les moins actifs et une élévation de la force électromotrice, mais beaucoup plus lente, durant quelquefois des heures.

Les courbes de la force électromotrice peuvent donc être composées, ou des valeurs maxima de cette force correspondant au constituant le plus actif, ou des valeurs minima correspondant au constituant le moins actif. Les valeurs maxima sont plus faciles et plus précises à observer.

Au contraire, si l'on prend les valeurs de la force électromotrice devenue approximativement constante, les courbes sont composées d'éléments hétérogènes, représentant quelquefois la force électromotrice maxima pour les solutions solides et la force électromotrice minima pour les mélanges.

Résumons les relations entre la constitution de l'alliage et sa force électromotrice de dissolution.

La courbe représentative d'un alliage binaire, formée en prenant pour abscisses la composition en volume, et en ordonnées la force électromotrice de dissolution peut être décomposée en une série de courbes partielles entre deux constituants (métaux ou composés définis).

Les courbes de la force électromotrice de dissolution conservent leur forme caractéristique, si la composition est donnée en poids ou en atomes. C'est donc uniquement par analogie avec les autres propriétés électriques que la composition est prise en volume.

Chaque courbe partielle entre deux constituants peut être décomposée en éléments fondamentaux qui sont au nombre de deux, dont le premier correspond aux solutions solides, le deuxième aux mélanges.

Nous représentons schématiquement sur la figure 15

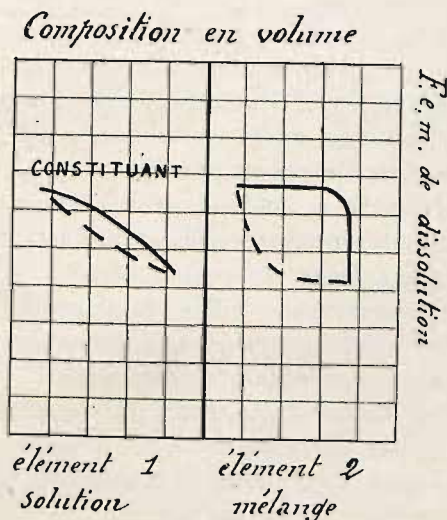


Fig. 15. — Éléments fondamentaux des courbes de la force électromotrices de dissolution.

ces éléments fondamentaux, en indiquant par le trait continu leur forme pour la force électromotrice maxima, et par le trait en pointillé leur forme pour la force électromotrice minima.

Les deux éléments ne diffèrent que par la force de leur courbure, qui est moins accentuée pour les solutions

solides que pour les mélanges où elle tend vers l'angle droit.

La courbe de la force électromotrice de dissolution entre deux constituants peut présenter 5 formes que nous classerons suivant le nombre de branches, en admettant que l'élément fondamental des solutions solides est formé d'une branche, alors que celui des mélanges est formé de deux branches.

Les lettres servent à désigner la forme de la courbe, entre parenthèses sont indiqués les éléments fondamentaux qui la composent.

Une branche. Un cas est possible :

A. (1). La courbe de la force électromotrice de dissolution se confond avec l'élément (1). Les deux constituants forment une solution solide continue (*fig. 16*).

Deux branches. Un cas est possible :

B (2). La courbe se confond avec l'élément (2). Les deux constituants forment un mélange mécanique (*fig. 17*).

Trois branches. Deux cas se présentent :

C (1 et 2). La solution solide du constituant moins actif dans le constituant plus actif forme un mélange mécanique avec le constituant moins actif.

D (1 et 2). La solution solide du constituant plus actif dans le constituant moins actif forme un mélange mécanique avec le constituant plus actif (*fig. 18*).

Quatre branches. Un cas est possible :

E (1, 2, 1) Les deux constituants forment des solutions solides limites qui se mélangent mécaniquement (*fig. 19*).

La courbe de la force électromotrice de dissolution entre deux constituants ne peut pas avoir plus de quatre branches; lorsque cette courbe entre deux métaux présente un nombre plus considérable de branches, on peut en conclure l'existence de composés définis.

La position du composé défini n'est marquée par aucune discontinuité, lorsqu'il a une force électromotrice supé-

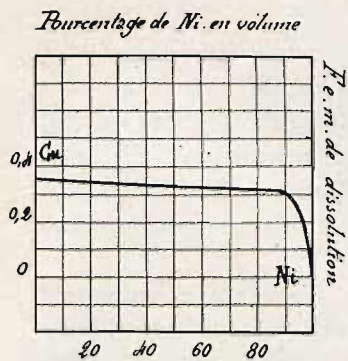


Fig. 16. — Cu Ni suivant M. Vigouroux (1909).

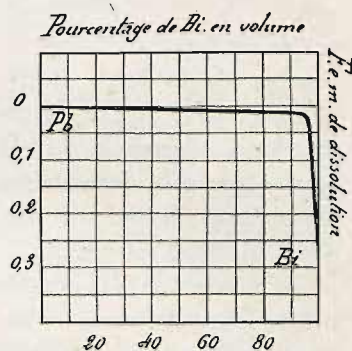


Fig. 18. — Pb Bi suivant M. Puchine (1907).

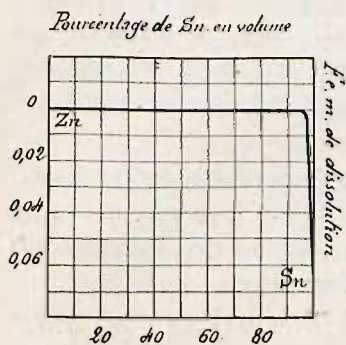


Fig. 17. Zn Sn suivant M. Herschkovitsch (1898).

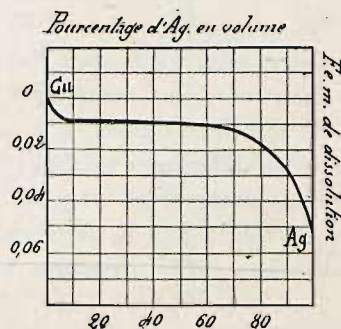


Fig. 19. — Cu Ag suivant M. Herschkovitsch (1898).

COURBES TYPQUES DE LA FORCE ÉLECTROMOTRICE DE DISSOLUTION.

rieure à celle des deux constituants voisins avec lesquels il forme un mélange mécanique. Ce cas se présente rarement.

Sur les figures 16, 17, 18 et 19, nous représentons les courbes de la force électromotrice de dissolution des alliages cuivre-nickel, formant une solution solide (*fig.* 16), zinc-étain, formant un mélange mécanique (*fig.* 17), plomb-bismuth, formant une solution solide limite du plomb dans du bismuth (*fig.* 18) et cuivre-argent formant deux solutions solides limites (*fig.* 19).

Ces courbes ont été obtenues par les méthodes ordinaires contre lesquelles nous avons formulé quelques objections. Nous voyons que sur ces courbes les solutions solides se distinguent assez faiblement des mélanges, probablement à cause d'un refroidissement trop rapide des échantillons qui a pu rendre hétérogène la structure des solutions solides.

La force électromotrice de dissolution indique surtout les composés définis formant des mélanges mécaniques entre eux, alors que les autres propriétés électriques montrent plus nettement les composés définis entourés de solutions solides.

Les différentes méthodes électriques se complètent donc mutuellement et peuvent ainsi, dans leur ensemble et contrôlées par la micrographie, donner des indications précises sur la structure des alliages.
