

DE L'INFLUENCE DES CORPS ÉTRANGERS SUR LA TEMPÉRATURE
DE TRANSFORMATION.

Généralisation des considérations du précédent travail

PAR

H. A. LORENTZ.

§ 1. Considérons l'équilibre entre un nombre quelconque de phases solides $A_1, A_2 \dots$ et deux phases liquides L et L' . La pression est supposée avoir une valeur constante p . Supposons encore pour commencer que L et L' ne renferment, outre les constituants A_1, A_2 etc. qu'un seul autre constituant B ; alors l'équilibre s'établira à une certaine température déterminée, la „température de transformation.” Nous allons examiner comment cette température varie quand aux couches liquides on ajoute une petite quantité d'un nouveau constituant C .

§ 2. Pour résoudre ce problème, nous partirons des conditions d'équilibre dans le cas où L et L' renferment une quantité *quelconque* du corps C .

Soient $\zeta_1, \zeta_2 \dots$ les potentiels thermodynamiques par molécule, des phases solides $A_1, A_2 \dots$, et posons pour la composition de L

$$1 \text{ mol. } B, \quad n_1 \text{ mol. } A_1, \quad n_2 \text{ mol. } A_2, \dots e \text{ mol. } C;$$

et pour celle de L'

$$1 \text{ mol. } B, \quad n'_1 \text{ mol. } A_1, \quad n'_2 \text{ mol. } A_2, \dots e' \text{ mol. } C;$$

soient enfin Z et Z' les potentiels thermodynamiques respectivement pour ces quantités de chacune des phases liquides.

Il faut considérer $\zeta_1, \zeta_2 \dots Z$ et Z' comme des fonctions de T et p ; de plus, Z dépend de $n_1, n_2 \dots e$ et Z' de $n'_1, n'_2 \dots e'$.

Supposons que le système entier renferme q_1 mol. du A_1 solide, q_2

mol. de A_2, \dots, Q mol. B dans la phase L et Q' mol. B dans la phase L' ; alors le potentiel thermodynamique entier est exprimé par

$$q_1 \zeta_1 + q_2 \zeta_2 + \dots + QZ + Q'Z',$$

et l'on obtient les conditions de l'équilibre, en exprimant que cette quantité demeure constante dans toutes les modifications isothermiques infiniment petites que le système peut subir.

Appliquons d'abord ce principe à la dissolution d'une quantité infiniment petite d'un des corps solides dans le liquide L ou L' ; nous obtiendrons les équations

$$\zeta_1 = \frac{\partial Z}{\partial n_1} = \frac{\partial Z'}{\partial n'_1}, \quad \zeta_2 = \frac{\partial Z}{\partial n_2} = \frac{\partial Z'}{\partial n'_2}, \text{ etc.} \quad (1)$$

On peut se représenter ensuite qu'une quantité infiniment petite de B passe de la phase L à la phase L' . Pendant cette transformation, q_1, q_2, \dots restent constants, et il est clair qu'entre les variations des autres quantités il existe les relations suivantes:

$$\begin{aligned} \delta(Qn_1) &= 0, & \delta(Qn_2) &= 0, & \dots & \delta(Qc) &= 0, \\ \delta(Q'n'_1) &= 0, & \delta(Q'n'_2) &= 0, & \dots & \delta(Q'c') &= 0, \\ & & \delta(Q + Q') &= 0, & & & \end{aligned}$$

ou bien

$$\begin{aligned} \delta n_1 &= -\frac{n_1}{Q} \delta Q, & \delta n_2 &= -\frac{n_2}{Q} \delta Q, & \dots & \delta c &= -\frac{c}{Q} \delta Q, \\ \delta n'_1 &= -\frac{n'_1}{Q'} \delta Q', & \delta n'_2 &= -\frac{n'_2}{Q'} \delta Q', & \dots & \delta c' &= -\frac{c'}{Q'} \delta Q', \\ & & \delta Q' &= -\delta Q. \end{aligned}$$

Or, pour que l'augmentation du potentiel thermodynamique total, c'est-à-dire

$$\begin{aligned} & Q \left(\frac{\partial Z}{\partial n_1} \delta n_1 + \frac{\partial Z}{\partial n_2} \delta n_2 + \dots + \frac{\partial Z}{\partial c} \delta c \right) + Z \delta Q + \\ & + Q' \left(\frac{\partial Z'}{\partial n'_1} \delta n'_1 + \frac{\partial Z'}{\partial n'_2} \delta n'_2 + \dots + \frac{\partial Z'}{\partial c'} \delta c' \right) + Z' \delta Q' \end{aligned}$$

s'évanouisse, il faut que l'on ait

$$\begin{aligned} \left(n_1' \frac{\partial Z'}{\partial n'_1} - n_1 \frac{\partial Z}{\partial n_1} \right) + \left(n_2' \frac{\partial Z'}{\partial n'_2} - n_2 \frac{\partial Z}{\partial n_2} \right) + \dots + (Z - Z') + \\ + \left(c' \frac{\partial Z'}{\partial c'} - c \frac{\partial Z}{\partial c} \right) = 0, \end{aligned}$$

expression que, eu égard à (1), l'on peut écrire aussi

$$[n_1' - n_1] \zeta_1 + [n_2' - n_2] \zeta_2 + \dots + [Z - Z'] + \\ + \left[c' \frac{\partial Z'}{\partial c'} - c \frac{\partial Z}{\partial c} \right] = 0. \quad (2)$$

§ 3. Si les phases liquides ne renferment pas C , les mêmes considérations conduisent à une équation, qui ne se distingue de (2) que par l'absence du dernier terme.

Admettons maintenant que dans ce cas, c'est-à-dire quand $c = c' = 0$, l'équilibre s'établisse à la température $T_{(0)}$ et pour les valeurs $n_{1(0)}$, $n_{2(0)}$, \dots , $n'_{1(0)}$, $n'_{2(0)}$, \dots ; les valeurs correspondantes des autres quantités seront également distinguées par l'index (0) . Nous avons donc l'équation

$$[n'_{1(0)} - n_{1(0)}] \zeta_{1(0)} + [n'_{2(0)} - n_{2(0)}] \zeta_{2(0)} + \dots + [Z_{(0)} - Z'_{(0)}] = 0 \dots (3)$$

D'autre part, supposons qu'il y ait un équilibre avec certaines petites valeurs de c et c' ; et soient

$$T_{(0)} + \mathfrak{S}, n_{1(0)} + \nu_1, n_{2(0)} + \nu_2, \dots, n'_{1(0)} + \nu'_1, n'_{2(0)} + \nu'_2, \dots (4)$$

les valeurs de T , n_1 , n_2 , \dots , n'_1 , n'_2 , \dots dans cet équilibre.

Nous considérons

$$c, c', \mathfrak{S}, \nu_1, \nu_2, \dots, \nu'_1, \nu'_2, \dots (5)$$

comme des quantités infiniment petites, et du même ordre; cette dernière hypothèse est permise, comme il résultera de la suite du calcul. Supposons les valeurs (4) introduites dans (2), et soustrayons de cette équation l'équation (3), en négligeant tous les termes qui sont infiniment petits par rapport à (5).

Pour simplifier, introduisons encore les diverses valeurs d'entropie, que nous représenterons par $\nu_1, \nu_{1(0)} \dots H, H_{(0)}$, etc., pour correspondre aux expressions $\zeta_1, \zeta_{1(0)} \dots Z, Z_{(0)}$, etc. Comme, pour une phase quelconque,

$$\frac{\partial \zeta}{\partial T} = - \nu, \quad (6)$$

nous pouvons poser dans l'équation (2)

$$\zeta_1 = \zeta_{1(0)} - \nu_{1(0)} \mathfrak{S}, \zeta_2 = \zeta_{2(0)} - \nu_{2(0)} \mathfrak{S}, \dots$$

et nous obtenons, au moyen de la soustraction susdite,

$$\begin{aligned} & \{ [u_{1(0)} - u'_{1(0)}] \eta_{1(0)} + [u_{2(0)} - u'_{2(0)}] \eta_{2(0)} + \dots \} \mathfrak{S} + \\ & + (\nu_1' - \nu_1) \zeta_{1(0)} + (\nu_2' - \nu_2) \zeta_{2(0)} + \dots + \left[Z - Z_{(0)} - c \frac{\partial Z}{\partial c} \right] - \\ & - \left[Z' - Z'_{(0)} - c' \frac{\partial Z'}{\partial c'} \right] = 0. \end{aligned}$$

Nous transformons encore cette équation. D'abord, en vertu des relations tirées de (1):

$$\zeta_{1(0)} = \left[\frac{\partial Z}{\partial u_1} \right]_{(0)} = \left[\frac{\partial Z'}{\partial u_1'} \right]_{(0)}, \text{ etc.},$$

on peut remplacer les termes

$$(\nu_1' - \nu_1) \zeta_{1(0)}, \text{ etc.}$$

par

$$\nu_1' \left[\frac{\partial Z'}{\partial u_1'} \right]_{(0)} - \nu_1 \left[\frac{\partial Z}{\partial u_1} \right]_{(0)}, \text{ etc.}$$

De plus, nous ajoutons au premier membre

$$- \left\{ \left[\frac{\partial Z}{\partial T} \right]_{(0)} + H_{(0)} \right\} \mathfrak{S} + \left\{ \left[\frac{\partial Z'}{\partial T'} \right]_{(0)} + H'_{(0)} \right\} \mathfrak{S}$$

ce qui disparaît d'après (6). Finalement nous obtenons

$$\begin{aligned} & \{ [u_{1(0)} - u'_{1(0)}] \eta_{1(0)} + [u_{2(0)} - u'_{2(0)}] \eta_{2(0)} + \dots - H_{(0)} + H'_{(0)} \} \mathfrak{S} + \\ & + \left\{ Z - Z_{(0)} - \mathfrak{S} \left[\frac{\partial Z}{\partial T} \right]_{(0)} - c \frac{\partial Z}{\partial c} - \nu_1 \left[\frac{\partial Z}{\partial u_1} \right]_{(0)} - \nu_2 \left[\frac{\partial Z}{\partial u_2} \right]_{(0)} - \dots \right\} - \\ & - \left\{ Z' - Z'_{(0)} - \mathfrak{S} \left[\frac{\partial Z'}{\partial T'} \right]_{(0)} - c' \frac{\partial Z'}{\partial c'} - \nu_1' \left[\frac{\partial Z'}{\partial u_1'} \right]_{(0)} - \nu_2' \left[\frac{\partial Z'}{\partial u_2'} \right]_{(0)} - \dots \right\} = 0 \quad (7). \end{aligned}$$

§ 4. Cette formule se laisse simplifier considérablement. Soit en effet ψ une fonction quelconque de T, u_1, u_2, \dots et c et soient

$$\psi_{(0)}, \quad \left[\frac{\partial \psi}{\partial T} \right]_{(0)}, \quad \left[\frac{\partial \psi}{\partial u_1} \right]_{(0)}, \quad \left[\frac{\partial \psi}{\partial u_2} \right]_{(0)}, \dots$$

les valeurs de cette fonction et des quotients différentiels pour les valeurs $T_{(0)}, u_{1(0)}, u_{2(0)}, \dots$ et 0 des variables indépendantes, tandis que

$$\psi \text{ et } \frac{\partial \psi}{\partial c}$$

se rapportent aux valeurs $T_{(0)} + \mathfrak{S}, u_{1(0)} + \nu_1, u_{2(0)} + \nu_2, \dots$ et c qui s'en écartent infiniment peu. Alors l'expression

$$\psi - \psi_{(0)} - \mathfrak{S} \left[\frac{\partial \psi}{\partial T} \right]_{(0)} - c \frac{\partial \psi}{\partial c} - \gamma_1 \left[\frac{\partial \psi}{\partial n_1} \right]_{(0)} - \gamma_2 \left[\frac{\partial \psi}{\partial n_2} \right]_{(0)} - \dots$$

sera une quantité infiniment petite du deuxième ordre, tant que la fonction et ses quotients différentiels ont des valeurs finies. D'où il résulte que dans la substitution dans l'avant dernier terme de (7) nous n'avons qu'à considérer les parties de Z qui n'ont pas cette propriété.

Le potentiel thermodynamique Z peut être calculé au moyen de la formule (3) du travail précédent de M. SCHREINEMAKERS. Or le seul terme de cette expression que nous devons considérer en vertu de ce qui précède est

$$T m_c R_c \log m_c,$$

dans lequel R_c représente la constante des gaz pour le constituant C et m_c la masse de ce constituant dans la quantité de L à laquelle Z se rapporte. Soit k_c le poids moléculaire de C , nous n'aurons qu'à remplacer Z par

$$T k_c c R_c \log (k_c c),$$

ou, plus simplement encore, par

$$T k_c c R_c \log c.$$

Or cette expression, pour $c = 0$, converge vers 0, et nous trouvons donc pour l'avant dernier terme de (7)

$$- T k_c R_c c,$$

ce que l'on peut écrire aussi

$$- T_{(0)} k_c R_c c.$$

Le même raisonnement s'applique au dernier terme, qui prend la valeur

$$T_{(0)} k_c R_c c'$$

et l'équation elle-même devient

$$\begin{aligned} \{ [n_{1(0)} - n'_{1(0)}] \gamma_{1(0)} + [n_{2(0)} - n'_{2(0)}] \gamma_{2(0)} + \dots - H_{(0)} + H'_{(0)} \} \mathfrak{S} = \\ = T_{(0)} k_c R_c (c - c') \end{aligned} \quad (8)$$

Le coefficient de \mathfrak{S} ne renferme que des quantités relatives à l'équilibre en l'absence de C . Dans ce cas la phase L a la composition suivante

$$1 \text{ mol. } B, \quad n_{1(0)} \text{ mol. } A_1, \quad n_{2(0)} \text{ mol. } A_2, \dots \quad (9)$$

et la phase L' la composition

$$1 \text{ mol. } B, \quad n'_{1(0)} \text{ mol. } A_1, \quad n'_{2(0)} \text{ mol. } A_2, \dots \quad (10).$$

Or on peut se figurer qu'à température constante le système (9) se change dans le système (10), $n_{1(0)} - n'_{1(0)}$ mol. A_1 , $n_{2(0)} - n'_{2(0)}$ mol. A_2 etc. étant mises en liberté. L'entropie de l'ensemble augmente alors de

$$[n_{1(0)} - n'_{1(0)}] \chi_{1(0)} + [n_{2(0)} - n'_{2(0)}] \chi_{2(0)} + \dots - H_{(0)} + H'_{(0)},$$

ce qui est précisément le coefficient de \mathfrak{S} . Mais comme les phases se font équilibre, la réaction en question est réversible, et l'on peut donc écrire, pour l'augmentation de l'entropie, $\frac{W^r}{T_{(0)}}$, W^r étant la quantité de chaleur absorbée.

Par conséquent, on a

$$\frac{W^r}{T_{(0)}} \mathfrak{S} = T_{(0)} k_c R_c (c - c'),$$

ou bien

$$\mathfrak{S} = \frac{T_{(0)}^2}{W^r} k_c R_c (c - c'),$$

ce qui s'accorde avec la formule (12) de M. SCHREINEMAKERS.