

Note sur la thermodynamique des phénomènes d'imbibition et d'amalgamation

Autor(en): **Saïni, H.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences physiques et naturelles**

Band (Jahr): **16 (1934)**

PDF erstellt am: **08.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-741535>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

mitiques. Nous considérons ces phyllites comme un produit de métamorphisme des niveaux argileux du Kundelungu.

Dans ces roches métamorphiques, le dipyre, la biotite et la tourmaline apparaissent comme des minéraux de néoformation; à première vue, certains éléments contenus dans ces minéraux (alcalis, chlore, bore, etc.) semblent d'origine pneumatolytique. Ce point de vue devrait être vérifié par une série d'analyses comparatives des sédiments primitifs et des roches métamorphiques. S'il est exact, le métamorphisme des niveaux carbonatés et argileux du Kundelungu doit être attribué à l'action périmagmatique d'une roche éruptive sur les sédiments. Il reste encore à définir la nature de cette roche éruptive; deux hypothèses peuvent alors être envisagées: 1^o Le métamorphisme est dû à l'action d'un magma granitique, dont l'existence a été reconnue à l'Ouest et au SE de la région intéressée, sur territoire rhodésien. Cette hypothèse a été développée récemment par A. Jamotte ¹. 2^o Le métamorphisme est dû à l'action d'un magma gabbroïque, dont les manifestations diabasiques sont nombreuses à proximité immédiate des roches à dipyre de la Haute-Lufira. Cette localisation du dipyre aux environs des intrusions diabasiques est un argument sérieux en faveur de cette seconde hypothèse. Notons à ce propos que les roches à dipyre et biotite sont très développées dans les niveaux marneux et calcaires des Pyrénées au contact des ophites et des lherzolites ².

Genève, Laboratoire de minéralogie de l'Université.

H. Saïni. — *Note sur la thermodynamique des phénomènes d'imbibition et d'amalgamation.*

Introduction.

Dans trois notes publiées antérieurement ³, M. C.-E. Guye s'était efforcé de rechercher quelle pouvait être la hauteur

¹ A. JAMOTTE, *loc. cit.*

² A. LACROIX, *Étude minéralogique de la lherzolite des Pyrénées et de ses phénomènes de contact.* Nouv. Arch. Museum, t. VI, 1894, pp. 209 à 308.

³ C. E. GUYE, Arch. des Sc. phys. et nat., vol. 7, supp., pages 39, 63 et 78, 1925.

limite d'ascension de la sève dans les végétaux. Les considérations développées alors s'appuyaient sur l'hypothèse que le phénomène invoqué (imbibition, capillarité ou osmose) libérait de l'énergie et que celle-ci était *totale*ment utilisée aux travaux d'ascension du liquide.

Par la suite, des expériences effectuées par MM. C.-E. Guye et H. Saini ¹, ont montré que l'imbibition du buvard par l'eau, l'huile et le pétrole, dégageait une très grande quantité de chaleur et qu'une très petite fraction seulement de cette énergie libérée était utilisée lors de l'ascension contre les forces extérieures.

Nous nous sommes alors demandé si l'ascension d'un liquide sur une surface appropriée (ascension du mercure sur l'or, par exemple) ou l'ascension dans un corps poreux ne pouvait pas aussi s'effectuer en *absorbant* de l'énergie. C'est le problème que nous allons envisager dans cette note.

Nous allons voir qu'il faut prendre l'énergie libre F comme fonction thermodynamique déterminant le phénomène et que l'ascension d'un liquide peut avoir lieu soit si le système dégage de l'énergie, soit s'il en absorbe.

Considérations déduites du premier principe.

Soit un corps poreux dont le volume accessible au liquide imbibant est φ (φ étant mesuré par le poids du liquide imbibant). La quantité de chaleur ΔQ à fournir au système pour élever sa température de ΔT et imbiber un volume $\Delta\varphi$, sera:

$$\Delta Q = c\Delta T + q\Delta\varphi$$

c étant la capacité calorifique du système corps poreux-liquide à volume constant; q étant la chaleur d'imbibition d'un volume unité à température constante, q peut être positif ou négatif; c 'est aussi la chaleur mise en jeu lors d'une amalgamation.

Soit d'autre part, E le travail effectué par le système contre le milieu extérieur lors de l'ascension du liquide due à l'imbibition d'un volume unité. Le travail pour un volume $\Delta\varphi$ est $\Delta\mathcal{E} = E\Delta\varphi$.

¹ C. E. GUYE et H. SAINI, Helv. Phys. Acta, 2, 445, 1929.

Le premier principe s'écrit

$$\Delta U = J\Delta Q - \Delta \mathcal{E} = Jc\Delta T + (Jq - E)\Delta\varphi.$$

Nous appellerons *variation de l'énergie interne d'imbibition par unité de volume et à température constante*, l'expression U_i :

$$U_i = Jq - E.$$

Deux cas intéressants sont à envisager:

Cas A: Lors de l'imbibition, le milieu extérieur fournit q calories au système.

Si on effectue l'expérience dans un calorimètre, $E = 0$, et toute la chaleur fournie au système sert à augmenter U_i . On a

$$U_i = Jq_0 = Jq_a$$

q_a sera la chaleur *absorbée* par l'imbibition ou l'amalgamation d'un volume unité en l'absence des travaux extérieurs. Ce serait aussi la chaleur de dessiccation du volume imbibé.

Ce cas est celui de l'amalgamation de l'or, du plomb et d'autres métaux par le mercure. Ces amalgamations absorbent en effet, les quantités de chaleur suivantes (rapportées à un atome gramme):¹

Or à 97° C.	2047 calories
Pb à 13°,5 C.	1658 calories
Pb à 97° C.	1835 calories
Sn à 14° C.	2541 calories
Sn à 96° C.	3148 calories

Cas B: Lors de l'imbibition, le système dégage de la chaleur.

Alors $U_i = -Jq - E$; l'énergie interne baisse lors de l'imbibition. Si celle-ci se fait dans un calorimètre, on a

$$U_i = -Jq_0 = Jq_d$$

q_d sera la chaleur *dégagée* par le système lors de l'imbibition de l'unité de volume en l'absence des travaux extérieurs.

C'est le cas, par exemple, de l'imbibition du buvard par l'eau,

¹ TAMMANN et OHLER, Z. anorg. Chem., 135, 118, 1924.

l'huile et le pétrole, imbibition qui se fait en dégageant les quantités de chaleur suivantes (rapportées au cm^3 de liquide imbibant et exprimées en ergs).¹

Pétrole-buvard	$1,76 \cdot 10^6$ ergs/cm ³
Huile-buvard	$1,2 \cdot 10^6$ »
Eau-buvard	$1,9 \cdot 10^3$ »

C'est encore le cas du mouillage des poudres dégageant de la chaleur, phénomène déjà mentionné il y a un siècle par Pouillet, d'où le nom de chaleur de mouillage ou chaleur d'immersion encore donné à q_d .

Considérations déduites du second principe.

Le deuxième principe va nous donner la fraction de l'énergie mise en jeu qui peut être transformée en travail E.

Pour cela nous partons de l'équation de Helmholtz. Avec nos notations il vient, pour un volume unité:

$$E = - U_i + T \frac{\partial E}{\partial T} \quad (1)$$

T étant la température absolue du système.

Nous supposons que les phénomènes d'imbibition sont réversibles afin de pouvoir leur appliquer l'équation (1). En fait, ces phénomènes sont assez éloignés de la réversibilité; en effet le rendement réel de la transformation est beaucoup plus petit que le rendement théorique comme nous le verrons plus bas².

Reprenons les deux cas ci-dessus.

Cas A : L'imbibition absorbe de la chaleur dans le calorimètre.

On a alors

$$U_i > 0 ; (U_i = Jq_0) .$$

D'où

$$E = - Jq_0 + T \frac{\partial E}{\partial T} .$$

¹ H. SAINI, Helv. Phys. Acta, 3, 3, 1930.

² Le problème d'imbibition ou d'amalgamation que nous envisageons ici, est, du point de vue thermodynamique, comparable à celui de la force électromotrice des piles qui est également traité, comme on le sait, par l'équation de Helmholtz.

Pour que le système puisse faire un travail à température constante (pour que le mercure puisse s'élever sur l'or, par exemple), il faut que le système reçoive la quantité de chaleur globale $Jq_0 + E$, c'est-à-dire que l'on doit avoir $\frac{\delta E}{\delta T} > 0$. *Le travail E effectué par le système doit augmenter si la température du système s'élève.*

Cas B: L'imbibition dégage de la chaleur dans le calorimètre.

On a

$$U_i < 0, \quad (U_i = -Jq_0)$$

d'où

$$E = Jq_0 + T \frac{\delta E}{\delta T}.$$

Il y a trois cas possibles:

1^{er} cas: Lors de l'ascension, l'énergie libérée Jq_0 est entièrement transformée en travail E . Dans ce cas $\frac{\delta E}{\delta T} = 0$, E est indépendant de la température. C'est le cas limite envisagé antérieurement par M. C.-E. Guye.

2^{me} cas: Lors de l'ascension, le système dégage de la chaleur, E est alors plus petit que l'énergie libérée Jq_0 ($E < Jq_0$) par suite $\frac{\delta E}{\delta T} < 0$. *Le travail extérieur E doit diminuer lorsque la température augmente.*

(Lors de l'ascension de l'eau dans le buvard, l'expérience a montré qu'il y a un fort dégagement de chaleur. On doit donc s'attendre à ce que le travail E diminue lorsqu'on élève la température du système.)

3^{me} cas: Lors de l'ascension le système peut absorber de la chaleur. E est alors plus grand que Jq_0 , par suite, $\frac{\delta E}{\delta T} > 0$. *Le travail extérieur doit augmenter lorsque la température augmente.*

(Nous n'avons actuellement pas connaissance d'un exemple illustrant ce cas.)

Calcul du travail extérieur E.

Pour calculer E , il faut tenir compte des travaux contre la

pesanteur et contre les forces de frottement. Si le degré d'imbibition est constant sur toute la longueur atteinte par le liquide, on peut écrire ¹:

$$E = \rho gh + A \eta h v$$

A est le coefficient de résistance à la circulation du liquide dans le corps poreux.

η est le coefficient de viscosité du liquide.

ρ est la densité du liquide.

h et v sont la hauteur et la vitesse du liquide.

A deux températures différentes et pour une même hauteur h , on aura

$$E_1 = \rho_1 gh + A_1 \eta_1 h v_1 \quad \text{température } \theta_1$$

$$E_2 = \rho_2 gh + A_2 \eta_2 h v_2 \quad \text{» } \theta_2$$

Le coefficient A peut se déterminer à température constante par une expérience directe en régime permanent ou encore en effectuant (à température constante) deux expériences: mouvement ascendant et mouvement de descente, ou encore, mouvement ascendant et mouvement horizontal, par exemple. Dans ce dernier cas, on a:

$$\text{Mouvement ascendant} \quad E = \rho gh + A \eta h v_1$$

$$\text{» horizontal} \quad E = A \eta h v'_1$$

D'où

$$A = \frac{\rho g}{\eta (v'_1 - v_1)}$$

Remarques.

1. En attendant d'être en possession de résultats expérimentaux permettant de vérifier les propositions énoncées ci-dessus, signalons que C.-E. Guye et I. Archinard ² ont observé que l'ascension du mercure sur des fils dorés est très sensible à l'action de la température (cas A; $\frac{\partial E}{\partial T} > 0$). La vitesse initiale

¹ C. E. GUYE et H. SAINI, *loc. cit.*

² C. E. GUYE et I. ARCHINARD, Arch. des Sc. phys. et nat., 11, 312, 1929.

d'ascension du mercure à 40° C. est sensiblement trois fois plus grande qu'à 20° (bien que le coefficient de viscosité du mercure ne varie que de 10%).

2. Pour le système eau-buvar, on a $Jq_0 = 1,9 \cdot 10^8$ ergs/cm³, et $E = 2,1 \cdot 10^4$ ergs/cm³, d'où un rendement $\frac{E_1}{Jq_0}$ de $1,1 \cdot 10^{-4}$ environ.

Si l'imbibition était réversible, le rendement serait donné par $\frac{\Delta T}{T}$, ΔT étant l'élévation de température lors de l'imbibition et T , la température ambiante (nous avons obtenu $\Delta T = 3^{\circ},7$ C., $T = 293^{\circ}$ C., d'où un rendement théorique de 1,25%). Ces valeurs donnent une idée sur le degré d'irréversibilité du phénomène.

Je désire remercier M. le professeur A. Schidlof pour les remarques qu'il a bien voulu me faire à propos de ce travail.

André Mercier. — *Relations entre la répartition des densités de la croûte terrestre et les valeurs de la pesanteur.*

Les corrections isostatiques de la pesanteur en Suisse calculées par MM. Niethammer et Lalive (d'après la méthode de Hayford) ne donnent pas un résultat très satisfaisant. Aussi nous proposons d'assimiler les continents à des blocs de sial immergés dans le sima. Dans ces blocs on peut imaginer des colonnes de sial, verticales, juxtaposées et capables de glisser les unes contre les autres de manière à se placer en équilibre hydrostatique dans le sima, sans que pour cela le bloc continental se disloque. Dans ces conditions, il doit y avoir, en dessous des montagnes, des protubérances de sial s'enfonçant dans le sima. Comme le sial a une densité ρ_1 plus faible que celle du sima ρ_2 , le défaut de masse qui correspond à la présence de la protubérance crée une anomalie négative de l'intensité de la pesanteur. Les densités qui nous importent sont, pour le sial la densité moyenne, pour le sima la densité superficielle.

Nous admettons que le contact sial-sima coïncide avec la surface de discontinuité pour les ondes sismiques que l'on a