

Calorimétrie des substances ferro-magnétiques

Autor(en): **Weiss, P. / Piccard, A. / Carrard, A.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **42 (1916)**

PDF erstellt am: **21.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-743303>

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.

CALORIMÉTRIE

DES

SUBSTANCES FERRO-MAGNÉTIQUES

PAR

P. WEISS, A. PICCARD et A. CARRARD

La notion de champ moléculaire appliquée au calcul des phénomènes thermiques dont les ferromagnétiques sont le siège ⁽¹⁾ a montré qu'un terme magnétique doit s'ajouter dans la chaleur spécifique vraie à la valeur qu'aurait cette quantité pour un corps de mêmes propriétés mais privé de son magnétisme. Nous allons d'abord reproduire ici cette théorie :

L'énergie mutuelle d'un certain nombre d'aimants de moment magnétique invariable μ est :

$$E = - \frac{1}{2} \sum \mu \cdot H \cdot \cos \alpha ,$$

H étant le champ dans lequel est placé l'un d'entre eux et provenant de tous les autres, et α l'angle de H avec μ .

Lorsque cette somme est étendue à tous les aimants élémentaires contenus dans un centimètre cube, on a :

$$E = - \frac{1}{2} I \cdot H_m$$

où H_m représente le champ moléculaire et I l'intensité d'aimantation. Mais, puisque le champ moléculaire est relié à l'intensité d'aimantation par

$$H_m = N \cdot I ,$$

¹⁾ Pierre Weiss et P. N. Beck, *J. de Phys.*, 4^e s., t. VII, p. 249; 1908 et *Arch. des Sc. phys. et nat.*

où N est un coefficient constant, on a aussi :

$$E = -\frac{1}{2} NI^2 .$$

Cette énergie est négative ; il faudra donc fournir de l'énergie pour désaimanter.

Or I décroît d'une manière continue quand la température s'élève du zéro absolu à la température Θ de disparition du ferromagnétisme spontané. La quantité totale de chaleur absorbée par le phénomène magnétique dans l'unité de masse du corps, entre la température où l'intensité d'aimantation est I et la température Θ est donc :

$$q_m = \frac{1}{2J} \cdot \frac{N}{D} \cdot I^2 = \frac{1}{2J} \cdot \frac{H_m \cdot I}{D} ,$$

où J est l'équivalent mécanique de la calorie, et D la densité. Et il s'ajoute à la chaleur spécifique un terme magnétique :

$$c_m = \frac{1}{2J} \cdot \frac{N}{D} \cdot \frac{dI^2}{dt} , \quad (1)$$

ou, en remplaçant $I = D \cdot \sigma$, ou σ est l'aimantation spécifique, c'est-à-dire rapportée à l'unité de masse

$$c_m = \frac{1}{2J} ND \frac{d\sigma^2}{dt} ,$$

Ce terme magnétique, très faible aux basses températures, croît constamment quand la température s'élève et disparaît brusquement au Point de Curie. C'est cette théorie qui a fait découvrir le véritable caractère de l'anomalie thermique des ferromagnétiques ; elle n'est pas comme on l'admettait en général implicitement une chaleur de transformation allotropique dépensée à une température donnée, mais une discontinuité de la chaleur spécifique vraie au Point de Curie.

Les mesures calorimétriques de Weiss et Beck ont montré que les chaleurs spécifiques vraies des ferromagnétiques possèdent bien au Point de Curie une discontinuité dont la grandeur a été trouvée d'accord, au degré de précision des expériences, avec celle qui résulte du calcul du terme magnétique.

Une étude faite par A. Dumas ⁽¹⁾ sur les chaleurs spécifiques

¹⁾ A. Dumas, Thèse Zurich, 1909.

des ferronickels réversibles a donné de nouvelles confirmations qualitatives de la nature du phénomène au Point de Curie. Mais, dans ce problème plus compliqué des alliages les données nécessaires pour le contrôle quantitatif faisaient défaut.

Calculons la valeur de la discontinuité Δc . En développant en série la loi théorique de la variation de l'aimantation à saturation en fonction de la température, on trouve, à la limite pour $t + 273^\circ = \Theta$,

$$\frac{d\sigma^2}{dt} = \frac{5}{3} \frac{\sigma_0^2}{\Theta},$$

σ_0 étant la valeur de σ au zéro absolu.

En remarquant en outre que :

$$CND = \Theta.$$

où C est la constante de Curie rapportée à l'unité de masse, et que

$$\sigma_0^2 = 3 \frac{R}{M} C,$$

où $R = 83,155 \cdot 10^6$ est la constante moléculaire des gaz parfaits et M la masse moléculaire, on obtient :

$$\Delta c = \frac{1}{2J} \cdot \frac{5}{3} \cdot \frac{3R}{M},$$

ce qui donne, J étant égal à $4,19 \cdot 10^7$:

$$\Delta c = \frac{4,97}{M}. \quad (2)$$

Cette forme de l'expression de la discontinuité qui met en évidence le rôle simple de la masse moléculaire a été donnée pour la première fois par H. A. Lorentz dans un article d'exposition de la théorie de Weiss, publiée dans la *Revue scientifique* (1).

Rappelons ici quelle est la définition exacte de la molécule dans la théorie cinétique du magnétisme : c'est la quantité de matière à laquelle est lié un aimant moléculaire d'orientation indépendante, c'est-à-dire possédant deux degrés de liberté

1) *Revue scientifique*, 1912, 50^e année, page 1.

d'orientation. Ainsi, si deux atomes de fer sont liés l'un à l'autre d'une manière rigide et ont un moment magnétique résultant invariable, la molécule sera Fe_2 ; si au contraire les atomes de fer sont libres ou s'ils sont reliés l'un à l'autre par une articulation permettant toutes les orientations relatives, la molécule, au sens où l'on prend ce terme dans la théorie magnétique, sera l'atome Fe lui-même.

L'application de cette théorie ne peut se faire évidemment avec certitude que pour les substances dont les propriétés magnétiques suivent exactement la loi déduite de l'hypothèse du champ moléculaire dans un intervalle notable autour du Point de Curie. Tel est le cas de la magnétite. Pour une substance de cette espèce, il est indifférent de faire porter la vérification sur la formule (1) ou sur la formule (2). En effet, le calcul ci-dessus montre que la connaissance simultanée de $\frac{d\sigma^2}{dt}$ et de C , ou aussi de $\frac{d\sigma^2}{dt}$, de N et de Θ dans le voisinage du Point de Curie implique celle de la masse moléculaire.

Quand l'hypothèse de champ moléculaire ne reproduit pas exactement les phénomènes expérimentaux, mais n'en donne que la physionomie générale, comme cela a lieu pour la plupart des métaux et alliages, la question change d'aspect. Il faut, pour faire le calcul, recourir à une hypothèse complémentaire et admettre que les écarts à partir de la théorie proviennent de changements d'état et que dans une certaine région dans le voisinage immédiat du Point de Curie la substance est dans un état déterminé auquel correspondent les valeurs trouvées pour $\frac{d^2\sigma}{dt}$ et C . On peut alors emprunter à l'expérience les deux quantités et calculer d'après la formule (1). C'est ainsi qu'ont procédé Weiss et Beck et leurs résultats justifient dans une première approximation cette manière de faire.

Mais, étant donné le caractère douteux de cette nouvelle hypothèse, il peut paraître avantageux de se servir de la formule de Lorentz qui ne fait appel qu'à une seule donnée, la masse moléculaire. Les masses atomiques étant connues, le nombre des hypothèses simples que l'on peut faire sur la masse

moléculaire est limité. Ou, si l'on veut, l'identification de la discontinuité observée et calculée donne la masse moléculaire. Le contrôle reviendra alors à juger si la valeur trouvée est plausible et compatible avec les autres données que l'on peut avoir sur la grandeur de la molécule magnétique. Mais le contrôle de la théorie, on doit se le rappeler, reste soumis aux mêmes réserves que précédemment pour les métaux qui ne suivent pas la loi du champ moléculaire. Les contradictions que l'on peut rencontrer, et que l'on a rencontrées en effet, entre les masses des molécules magnétiques déterminées par la chaleur spécifique et par d'autres moyens doivent être considérées comme un premier renseignement sur la nature de l'écart entre les propriétés expérimentales et la théorie.

Le travail que nous présentons ici a pour but la révision des déterminations des chaleurs spécifiques de la magnétite, du nickel et du fer par Weiss et Beck. Nous pensons avoir augmenté de beaucoup la précision des mesures par le soin avec lequel nous avons mis au point tous les détails de l'opération calorimétrique et notamment la mesure électrique de la température. La précision technique des mesures n'a sans doute pas produit tout l'effet qu'on pourrait en attendre par suite d'une circonstance qu'elle a contribué à mettre en lumière : la difficulté de se procurer des substances de propriétés bien définies et la fréquence de changements d'état d'importance subordonnée que des mesures plus grossières ne révèlent pas.

Cette révision devrait en principe aller de pair avec une révision des données magnétiques. En attendant que cette dernière soit faite et permette une discussion plus complète de la question, nous nous sommes bornés à comparer les valeurs mesurées aux valeurs calculées par Weiss et Beck et à celles que donne la formule de Lorentz.

Dans une première partie nous décrirons les appareils employés en donnant des détails sur leur construction et en particulier sur les perfectionnements que nous avons apportés aux dispositions usuelles.

On trouvera dans la deuxième partie, intitulée Méthode de Mesure et Résultats, l'exposé des méthodes de mesures pour autant qu'elles paraissent avoir un intérêt général. Il a paru

avantageux, en effet, de rapprocher la discussion des difficultés expérimentales et les résultats à l'occasion desquels elles se sont présentées. Dans la troisième partie, nous avons discuté les résultats du point de vue du champ moléculaire. Nous avons aussi attiré l'attention sur une particularité des courbes de la chaleur spécifique vraie qui est encore inexpliquée et qui fait supposer qu'avec le terme que nous avons calculé l'influence du magnétisme sur la chaleur spécifique n'est pas épuisée.

Nous terminons par deux notes, l'une contenant quelques observations sur l'influence de l'histoire antérieure sur les propriétés thermiques et l'autre des suggestions pour le perfectionnement de la technique calorimétrique.

I

A. — DISPOSITIONS GÉNÉRALES

Nous n'avons pas apporté de modifications de principe à la méthode classique de détermination des chaleurs spécifiques, mais tout l'appareillage calorimétrique a été l'objet d'une étude attentive et a reçu un certain nombre de perfectionnements ⁽¹⁾. Le corps est chauffé au préalable dans un four électrique construit de façon à donner une température aussi uniforme que possible. La température est mesurée directement par un couple thermo-électrique placé de façon convenable à l'intérieur du corps. Un potentiomètre et un galvanomètre à corde permettent d'atteindre une précision dépassant le dix-millième de la chute de température que subit le corps pendant la mesure. Après que la température désirée est obtenue et que l'on s'est assuré de sa constance, un dispositif approprié permet de brûler le fil de suspension qui retient le corps dans le four à axe vertical. Le corps tombe directement dans l'eau du calorimètre placé immédiatement au-dessous. Différents dispositifs empê-

¹⁾ Les perfectionnements de la méthode calorimétrique, l'étude des appareils pour la mesure électrique des températures, publiés ici pour la première fois, appartiennent à A. Piccard. La mise au point du calorimètre, les nombreuses mesures ont été faites par A. Carrard. Note de P. W.

chent que pendant la chute du corps un échange de calories appréciable pour nos mesures puisse avoir lieu, soit entre le corps et l'air ambiant, soit entre le calorimètre et l'extérieur ; en particulier, un jeu de clapets empêche l'eau violemment agitée par l'introduction subite du corps, d'être projetée au dehors. Il suffit maintenant de connaître la capacité calorique du calorimètre ainsi que l'élévation de température occasionnée par l'introduction du corps, pour pouvoir déterminer le nombre de calories cédées par ce dernier. Un thermomètre à résistance de platine, est intercalé dans un circuit électrique, basé sur le principe du « pont de Wheatstone » et il permet de mesurer l'élévation de température de l'eau du calorimètre avec une exactitude dépassant le dix-millième de la valeur à mesurer. Nous avons ainsi réalisé une précision de mesure équivalente pour les deux températures dont nous venons de parler, d'une part celle du corps dans le four, d'autre part celle de l'eau du calorimètre.

Nous ferons remarquer que la plus grande difficulté de notre travail consiste à obtenir, avec une exactitude suffisante, la grandeur d'une discontinuité. Comme nous le verrons plus loin, nous n'obtenons cette dernière qu'indirectement en construisant la dérivée de la courbe expérimentale. C'est donc la position des points de cette dernière courbe, les uns par rapport aux autres, qu'il s'agit de connaître avec la plus grande exactitude possible. La valeur absolue des données expérimentales ne présentait pour nos recherches qu'un intérêt subordonné. Nous sommes arrivés à obtenir des valeurs dont l'exactitude relative atteignait le dix-millième, alors que celle de leurs valeurs absolues n'atteignait que quelques millièmes.

Une des difficultés des mesures calorimétriques exactes consiste à évaluer d'une façon suffisamment précise l'échange de calories entre le calorimètre et son ambiance.

On peut se proposer soit de le connaître très exactement, soit de le réduire à un minimum. Nous avons choisi la première méthode pour les mesures d'une durée inférieure à 3 ou 4 minutes. Dans ce but, nous avons disposé une enveloppe d'eau dite extérieure, enveloppant de toutes parts le calorimètre proprement dit. Il suffit d'assurer la constance de la température de

cette enveloppe pour pouvoir déterminer facilement avec une exactitude suffisante l'échange de calories que nous désirons connaître.

Plus tard nous avons supprimé complètement ce terme de correction en employant un dispositif permettant d'élever automatiquement la température de l'eau de l'enveloppe de façon à lui donner constamment la même valeur qu'à celle du calorimètre. Ce dispositif consistait en un plongeur commandé par le curseur du thermomètre à résistance. Ce plongeur provoque le déversement d'eau bouillante qui vient se mélanger à celle de l'enveloppe.

B. — DESCRIPTION DES APPAREILS CALORIMÉTRIQUES

I. *Thermomètre électrique à résistance*

Nous avons bénéficié de la mise au point faite par A. Piccard, de toute l'installation pour la mesure électrique des températures ⁽¹⁾. Nous allons donner ici une description de cette installation.

Le thermomètre à résistance de platine est du type habituel de Heræus, mais de plus grande résistance (100 Ω). Il occupe dans le calorimètre une hauteur de 20 centimètres.

Le dispositif est basé sur le principe du Pont de Wheatstone.

La figure 1 en donne le schéma.

a) *Les résistances.* — Le galvanomètre à corde a été employé à cause de la rapidité des lectures que permet la faible masse de la corde. Sa résistance est de 100 Ω .

La résistance du thermomètre et du pont ont été choisies en rapport avec celle du galvanomètre; on a adopté :

$$\begin{aligned} R_1 &= R_2 = 50 \Omega ; \\ R_3 &= T = 100 \Omega ; \quad (T = \text{résist. du thermom.}) \\ \rho &= 0,275 ; \\ r_1 &= 10 \times 0,20 \Omega ; \\ r_2 &= 10 \times 0,02 \Omega . \end{aligned}$$

¹⁾ L'appareil a été étudié par A. Piccard et construit par les Land-und Seekabelwerke pour M. le professeur Constam, directeur du laboratoire fédéral d'essais des combustibles qui l'a mis obligeamment à notre disposition pour l'exécution de ces recherches. Nous l'en remercions bien vivement.

On a ainsi une bonne sensibilité et un bon rendement. En effet, pour un courant donné, la répartition que l'on a appelée normale est :

$$R_1 = R_2 = R_3 = T = \text{à la résistance du galvanomètre.}$$

Dans le cas présent ce n'est pas le courant de la pile qui est limité mais c'est celui qui passe par le thermomètre, il y a donc nécessairement avantage à diminuer les résistances R_1 et R_2 . Supposons en effet que l'on maintienne constant le courant en T et que l'on diminue de moitié les résistances R_2 et R_2 , cela fera augmenter le courant qui passe par le galvanomètre. Il y a avantage à cela, mais on ne peut aller beaucoup au delà sans rencontrer des inconvénients. Diminuons par exemple R_1 et R_2 encore une fois de moitié. Le courant du galvanomètre augmente toujours mais proportionnellement moins que la première fois, celui de R_1 et R_2 est 4 fois plus fort qu'à l'origine, ce qui est excessif.

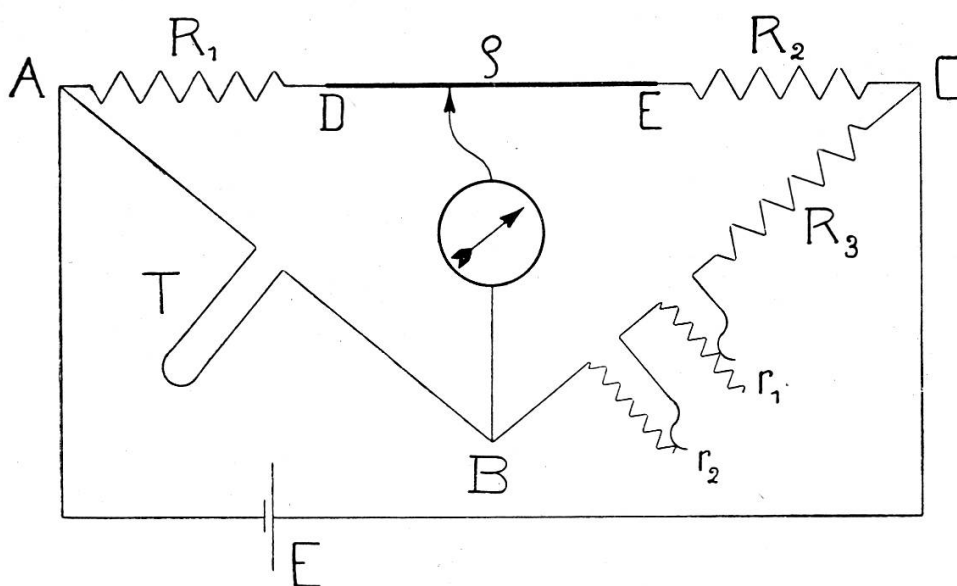


Fig. 1. — Schéma du thermomètre électrique à résistance.

- E = accumulateur ;
 ρ = résistance du fil curseur ;
 r₁ et r₂ = résistances variables à fiches ;
 R₁ ; R₂ ; R₃ = > invariables ;
 T = > du thermomètre.

Le fil D E sur lequel roule le curseur à 3 m. de long. Contrairement aux constructions connues, le tambour sur lequel il est enroulé est fixe et c'est le curseur qui se meut le long du

fil. La seule résistance de contact (forcément variable) se trouve ainsi dans le circuit du galvanomètre où le courant est nul au moment des lectures. Le thermomètre est disposé pour la mesure d'un intervalle de température de 3°. L'origine de cet intervalle peut être déplacée de 15° à 21° au moyen des résistances r_1 et r_2 .

b) *Thermomètre proprement dit.* — Le fil de platine est enroulé sur un tube de quartz, il est fixé et isolé par une fine couche superficielle de quartz fondu. Nous avons fait argenter le tout pour augmenter la surface de convection. La longueur portant l'enroulement est 200 mm., le diamètre extérieur 5 mm.

c) *Fils d'amenée du courant.* — Examinons l'effet des variations de température de la salle sur la résistance des fils et leur répercussion sur la précision des mesures. Il s'agira de choisir les dimensions telles que ces effets n'atteignent pas le dix-millième des quantités à mesurer. Nous considérons successivement deux cas : celui où la température de la salle reste constante pendant l'opération, mais varie entre les mesures, et celui d'une augmentation ou diminution de la température des fils conducteurs pendant une calorimétrie.

Pour réunir les bornes de la boîte de résistance à celles du thermomètre proprement dit, qui est placé dans l'eau du calorimètre, nous avons employé un fil de cuivre de 4 mètres de long et 5 mm. de diamètre. Sa résistance est

$$R = \frac{0,0000017 \Omega \text{ cm.} \times 400 \text{ cm.}}{0,2 \text{ cm}^2} = 0,0034 \Omega ,$$

ou

0,0000017 = ρ = résistance spéc. du cuivre ;

400 = longueur du conducteur en cm. ;

0,2 = section du conducteur en cm².

La variation de la résistance pour une élévation de 10 degrés sera :

$$\Delta R = 0,004 \cdot 10 \cdot R = 0,000136 \Omega .$$

Comme nous le verrons plus loin, une variation de 0,3 Ω dans cette partie du circuit influencerait l'indication du thermomètre à résistance de 1 degré. La chute de température que subit le corps à calorimétrer est au moins de 100 degrés. Le dix-millième de cette valeur est de 0,01 degré. La variation de résistance de

nos conducteurs doit donc être inférieure à $0,03\Omega$. La marge est suffisante.

Dans le cas d'un changement de temps pendant la mesure, il faut que la variation de la résistance du conducteur n'atteigne pas le dix-millième de $0,3\Omega$ pour que le résultat ne soit pas influencé d'un dix-millième de degrés. Une élévation de 2 degrés pendant la mesure correspond à une augmentation de la résistance de :

$$\Delta R = 0,004 \cdot 2 \cdot 0,0034 = 0,000027\Omega .$$

La mesure dure en tout 45 minutes; pendant ce temps la température de la chambre est loin de varier de 2 degrés.

d) *Le courant.* — Il faut que le courant de mesure soit assez fort pour que les lectures au galvanomètre soient précises, mais il ne faut pas qu'il dépasse une certaine valeur pour éviter un dégagement excessif de calories dans le thermomètre. En choisissant 0,01 ampère on satisfait tout juste aux deux conditions. Le courant est fourni par un accumulateur de 2 volts. La sensibilité ainsi obtenue est suffisante et l'échauffement du thermomètre est modéré. En augmentant le courant du thermomètre on augmente la différence de température entre le platine et l'eau du calorimètre. Si cette différence restait constante, cela n'aurait pas d'importance, mais elle dépend de l'agitation qui est sujette à variation. Moins la différence sera grande, moins grande sera aussi l'erreur possible. Nous reviendrons sur ce point à propos de l'étalonnage du thermomètre.

e) *Corrections.* — Dans notre appareil les divisions de l'échelle sont proportionnelles au chemin parcouru par le curseur. A l'exactitude des mesures près, on peut admettre que la variation de la résistance du thermomètre de platine est proportionnelle à la température⁽¹⁾. Nous allons voir d'abord que le mouvement du curseur n'est pas rigoureusement proportionnel à la variation de la résistance du thermomètre, ceci en raison même de la disposition du circuit électrique. Secondement, nous chercherons à déterminer quelles sortes de corrections seront nécessaires par suite des irrégularités de construction inévitables même dans des appareils soigneusement construits.

¹⁾ Voir Dewar et Fleming, *Phil. Mag.*, 1893 ; (5), 36, 271 ; Cappuis et Harker, 1898 ; Holbarn et Henning, 1911.

Dans la fig. 2, nous avons porté en abscisse la résistance DE du fil et les résistances R_1 et R_2 . Ces dernières sont représentées comme si le fil était assez long pour fournir la résistance complète entre A et C. (comp. avec la fig. 1). Les ordonnées représentent la résistance du thermomètre en fonction de la position du curseur qui donne l'équilibre.

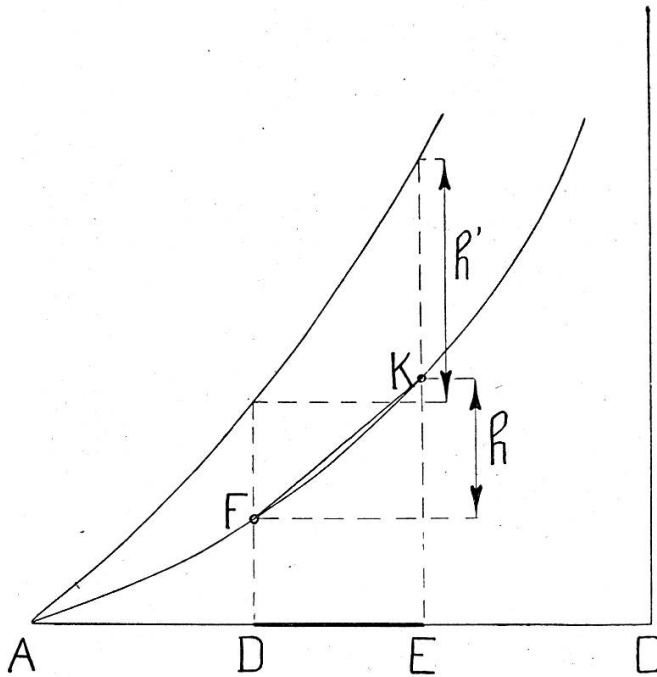


Fig. 2. — Diagramme indiquant la manière dont la résistance du thermomètre varie avec la position du curseur.

Abscisses : \overline{AD} représente la résistance R_1 (fig. 1) ;
 \overline{DE} > > du fil curseur ;
 \overline{EC} > > R_2 (fig. 1).

Ordonnées : h variation de la résistance du thermomètre correspondant au déplacement total du curseur ;
 h' la grandeur que prend h pour une grandeur deux fois plus grande de T et de R_2 (fig. 1).

Pour une résistance nulle du thermomètre le curseur sera en A.

Pour une résistance infinie, il sera en C., d'où la forme de la courbe.

Les nombres sur le tambour mesurent la longueur du fil et sont par conséquent proportionnelles à l'accroissement de résistance. Leur emploi, comme mesure de la température, revient donc à substituer à la valeur exacte donnée par la courbe la valeur approchée donnée par la corde FK. Cela exige donc une

première correction représentée dans les fig. 3 par la courbe e pointillé.

Le fil qui a trois mètres de long est enroulé sur un tambou fixe; le curseur est monté sur le même arbre que la roue de commande. Les divisions de l'échelle portées d'une part sur un bâton d'ébonite fixe au bâti, d'autre part sur la roue elle-même, permettent d'estimer le dix-millième de degré, la poulie et le fil qui s'enroule sur l'arbre commandent le compensateur à eau chaude du calorimètre.

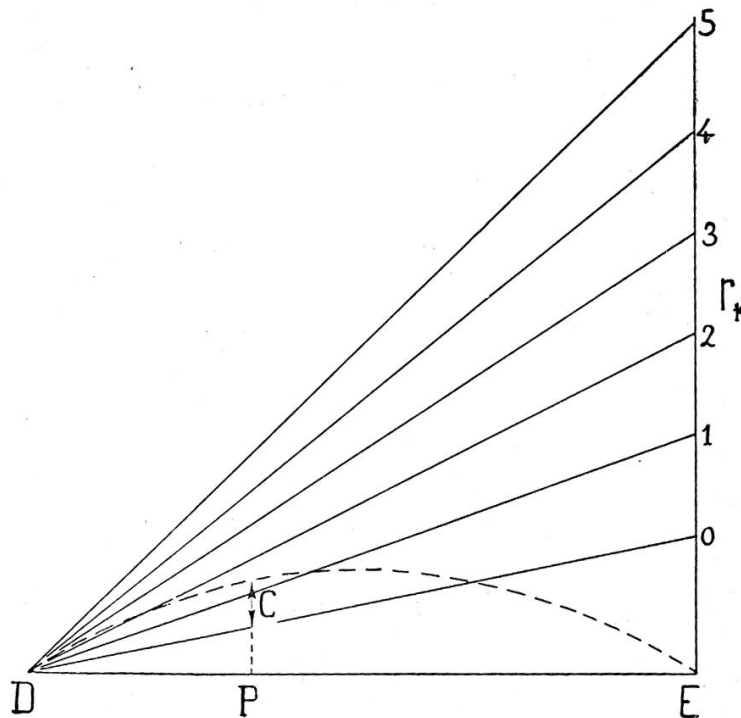


Fig. 3. — Aspect des courbes de corrections.

Abcisses : La position du curseur ou la division de l'échelle.

Ordonnées : La ligne en pointillé tient compte de ce que l'échelle du thermomètre donne la droite \overline{FK} (fig. 2) au lieu de la courbe.

Les droites $\overline{D_0}$, $\overline{D_1}$ jusqu'à $\overline{D_5}$ donnent la correction à apporter à la lecture faite sur le tambour suivant que l'on donne à la résistance auxiliaire les valeurs 0, 1, 2, 3, 4, 5.

La quantité C, représentée dans la figure, est donc la correction résultante qu'il faut apporter à une lecture de l'échelle faite au point P avec la position 0 de la fiche r_1 .

L'appareil est disposé de telle façon que le curseur ne peut parcourir que la distance \overline{DE} distance qui correspond à une élévation de température de trois degrés environ. Pour utiliser pleinement cet intervalle il faudrait que l'eau du calorimètre fût toujours à la même température au commencement de cha-

que opération. Mais, comme nous l'avons dit plus haut, l'appareil prévoit la possibilité de ramener le curseur en D pour des températures initiales de l'eau variant entre 15 et 21 degrés centigrades. La méthode employée consiste à augmenter la résistance R_s (fig. 1) de la même quantité que celle du thermomètre T. Un jeu de fiches permet d'intercaler ou de court-circuiter les résistances accessoires r_1 et r_2 . Pour chaque position de ces fiches, la valeur de la division varie. En effet, si nous doublons les deux résistances R_s et T, notre courbe aura au milieu une ordonnée double. Le même déplacement du cur-

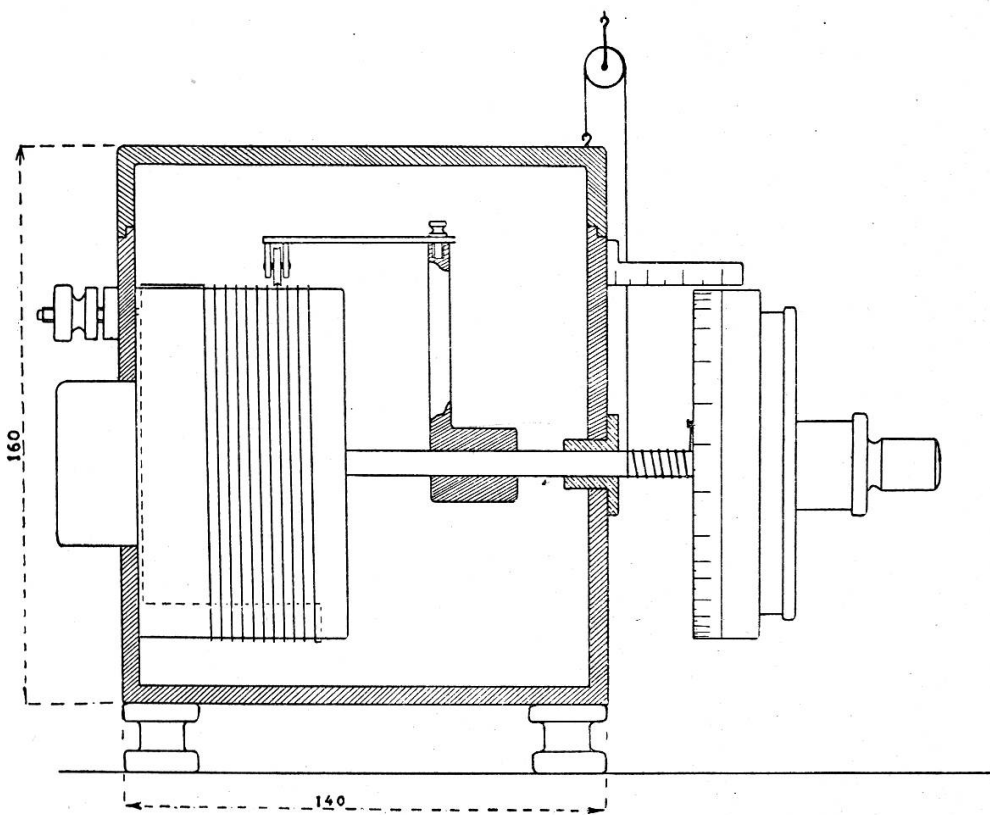


Fig. 4. — Dessin de la boîte contenant le fil curseur.

seur correspondra à une plus forte augmentation de la résistance du thermomètre. La figure 3 donne, en fonction de la position du curseur, la correction en degrés par suite de la plus-value de la division pour une valeur plus grande de r_1 . Si nous supposons une mesure faite depuis l'origine D jusqu'à un point P, la correction à apporter est donnée par la cote C

(fig. 3) pour la position $r_1 = 0$. Ces corrections sont indépendantes de la construction de l'appareil (¹).

La construction du rhéostat à fil est représentée dans la fig. 4. Comme nous l'avons déjà fait remarquer, le fil est enroulé sur un tambour fixe; c'est le curseur qui décrit une hélice autour du tambour. Il est calé sur le même axe qu'un deuxième tambour divisé en millimètres. Un millimètre représente un millième de degré; on peut donc évaluer facilement le dix-millième de degré.

La fig. 5 rend compte de la nature des corrections qu'il faut apporter aux lectures :

- I si le fil a des défauts d'homogénéité,
- II si le tambour est conique,
- III si l'arbre du curseur est désaxé par rapport à celui du tambour.

Nous verrons dans le chapitre qui traite de l'étalonnage que les corrections II et III sont si petites par rapport à I que nous n'avons pas pu en établir l'existence.

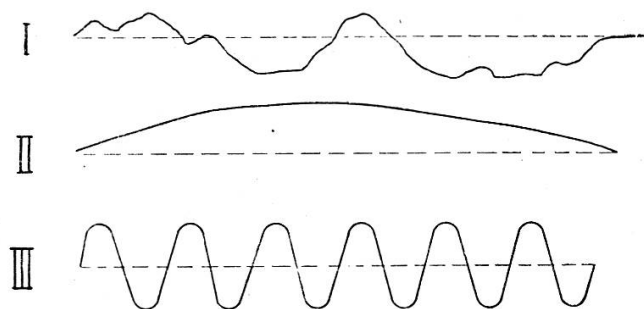


Fig. 5. — Aspect que pourraient prendre les courbes de correction dans les trois cas suivants ; I. Défaut d'homogénéité du fil ; II. Conicité du tambour ; III. Curseur désaxé par rapport au tambour.

f) *Le galvanomètre à corde.* — Cet appareil est d'un emploi assez répandu. Nous nous contentons par conséquent de rappeler qu'il consiste en un fil d'or microscopiquement fin tendu dans un champ magnétique. Le champ est créé par un électro-aimant, le courant à mesurer passant par le fil tend à faire dévier celui-ci de sa position d'équilibre. On mesure l'écart

¹) Nous nous bornons à indiquer ici l'existence de ces corrections. Voir pour leur calcul page 394 et suivantes.

obtenu au moyen d'un microscope. Cet instrument est particulièrement avantageux par sa très faible inertie. Il permet en effet de faire jusqu'à six lectures par minute. Dans le but de déterminer exactement la variation très rapide de la température du calorimètre immédiatement après la chute du corps, nous avons été amenés à faire jusqu'à quatre lectures par minute. La sensibilité de ce galvanomètre (Edelmann, Munich, petit modèle), varie énormément et cela souvent sans cause apparente. Il faut alors rechercher sa position sensible en faisant tourner le bouton supérieur. Afin d'éviter les courants trop forts résultant de fausses manœuvres on place dans le circuit du galvanomètre trois contacts donnant successivement à une résistance additionnée les valeurs de 55000, 2200 et 0 Ω . Ces contacts sont placés à proximité de la main gauche de l'opérateur pendant que de la droite il cherche la position d'équilibre du curseur. Il se dirige en constatant l'écart du galvanomètre. Il pèse tout d'abord sur le bouton qui intercale la plus grande résistance. Lorsque l'écart est devenu suffisamment petit, il pèse sur la résistance moyenne et enfin sur la touche qui ferme le circuit sans résistance additionnelle aucune. Dans le but d'éviter la production de courants thermo-électriques parasites, ces contacts sont protégés par une boîte de façon que la proximité de la main ne les chauffe pas irrégulièrement. Pour la même raison nous avons dû couvrir les contacts du galvanomètre d'une boîte de carton. La respiration produisait un échauffement inégal des contacts inférieur et supérieur de l'appareil. Les mêmes précautions ont été prises pour tous les contacts du circuit du galvanomètre que l'on s'en serve pour le thermomètre à résistance ou pour le couple thermo-électrique dont nous parlerons plus loin.

Étalonnement du thermomètre à résistance

a) *Homogénéité du fil curseur.* — Pour contrôler l'homogénéité de ce fil, nous nous sommes servi du dispositif de la fig. 6 : un potentiomètre P muni du galvanomètre G permet de mesurer la chute de potentiel entre A et C. La droite AB représente

le fil curseur, E la force électro-motrice fournie par un accumulateur, R un rhéostat de réglage.

Nous supposons que la variation de résistance du thermomètre de platine correspondant à trois degrés exige un déplacement du curseur allant de A à B.

Nous choisissons librement la valeur de la chute de tension entre A et B égale à 0,12 volts et posons :

$$X \text{ degrés} = \frac{3 \text{ degrés}}{0,12 \text{ volt}} \times \Delta P$$

ou X est déterminé par la formule et ΔP est égal à la chute de tension mesurée au potentiomètre.

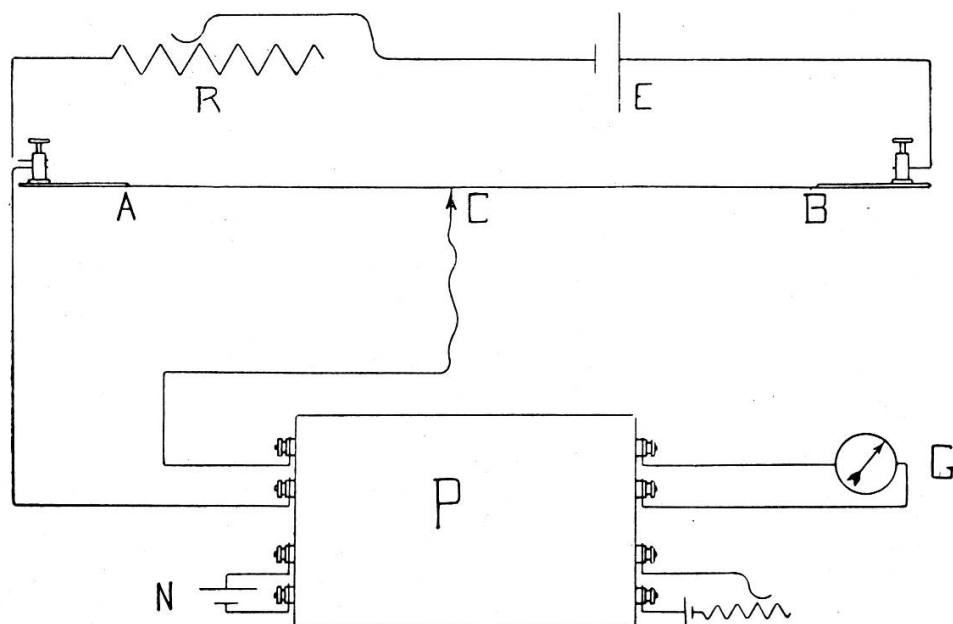


Fig. 6. — Schéma du dispositif admis pour étalonner le fil curseur.

AB = fil curseur ;	R = boîte de résistance ;
C = curseur ;	G = galvanomètre ;
E = accumulateur ;	N = élément étalon ;
P = potentiomètre.	

Pour chaque position du curseur nous lisons la valeur indiquée à l'échelle que nous appellerons E ainsi que la chute de tension (ΔP) ce qui nous permet de calculer X. L'écart entre X et E nous donne la valeur de la correction provenant du fil.

En se reportant à la figure 5 (page 388) on voit que, outre le

défaut d'homogénéité du fil (I) la conicité du tambour (II) ainsi qu'un désaxage de l'arbre du curseur par rapport à l'arbre du tambour (III) peuvent produire des erreurs. Or les opérations que nous venons d'indiquer ont été faites avec l'appareil tout monté (voir fig. 4), les erreurs provenant des imperfections de la construction rentrent donc dans le bloc des corrections trouvées. En examinant la fig. 7 qui les rend à l'échelle, on voit tout de suite qu'il est impossible de discerner la partie provenant des causes d'erreurs II et III. Elle est donc négligeable comparée à celle provenant de la cause I.

Les mesures ont été faites de 0,01 degré en 0,01 degré. Nous ne reproduisons dans le tableau suivant que toutes les dixièmes mesures.

TABLEAU I. — *Tableau des corrections*

dP .	T. calc.	T. mesur.	dP	T. calc.	T. mesur.
0.1200	3.00	3.0000	0.0560	1.40	1.4001
0.1160	2.90	2.9001	0.0520	1.30	1.3005
0.1120	2.80	2.8008	0.0480	1.20	1.2001
0.1080	2.70	2.7006	0.0440	1.10	1.1004
0.1040	2.60	2.6009	0.0400	1.00	1.0007
0.1000	2.50	2.5011	0.0360	0.90	0.9001
0.0960	2.40	2.4007	0.0320	0.80	0.8002
0.0920	2.30	2.3008	0.0280	0.70	0.7002
0.0880	2.20	2.2010	0.0240	0.60	0.5999
0.0840	2.10	2.1007	0.0200	0.50	0.5000
0.0800	2.00	2.0007	0.0160	0.40	0.4000
0.0760	1.90	1.9011	0.0120	0.30	0.2998
0.0720	1.80	1.8008	0.0080	0.20	0.1994
0.0680	1.70	1.7005	0.0040	0.10	0.0994
0.0640	1.60	1.6008	0.0000	0.00	-0.0008
0.0600	1.50	1.5003	—	—	—

dP = chute de tension entre A et C ;

T. calc. = températures calculées à partir de dP ;

T. mesur. = » mesurées à l'échelle.

Le petit tableau ci-après donne le détail d'un intervalle mesuré de 0,01 en 0,01 degrés. Nous avons choisi pour le reproduire ici l'intervalle le plus irrégulier. Les mesures ont été

TABLEAU II. — *Tableau des corrections pour l'intervalle le plus irrégulier entre deux valeurs du grand tableau*

dP	T. calc.	T. mesur.
0.0680	1.70	1.7005
0.0676	1.69	1.6904
0.0672	1.68	1.6803
0.0668	1.67	1.6703
0.0664	1.66	1.6603
0.0660	1.65	1.6504
0.0656	1.64	1.6406
0.0652	1.63	1.6306
0.0648	1.62	1.6206
0.0644	1.61	1.6107
0.0640	1.60	1.6008

faites deux fois avec des potentiomètres différents. Avant la mesure, le fil avait été nettoyé avec un chiffon légèrement imbibé de pétrole. Par ce moyen on améliore le contact et facilite les lectures; ce nettoyage a été répété chaque fois que les lectures devenaient moins faciles.

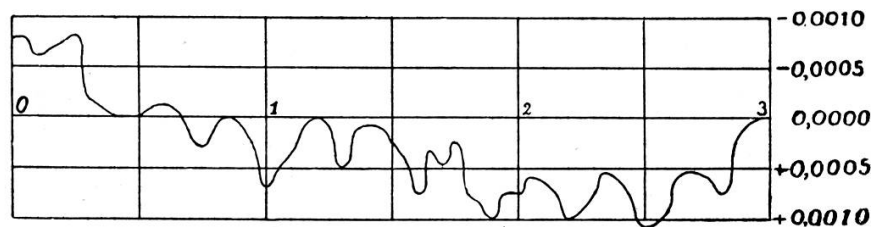


Fig. 7. — Diagramme des corrections provenant de la variation de résistance du fil curseur.

Abcisses : Longueur du fil ou division de l'échelle.
Ordonnées : Correction à apporter.

b) *Corrections provenant du fait que la variation de la résistance du thermomètre n'est pas proportionnelle au déplacement du curseur, même pour un fil parfait.*

Nous rappellerons ici que les mesures faites sur le platine⁽¹⁾ montrent qu'au degré de précision de nos mesures la

¹⁾ Par exemple Dewar et Fleming, *Phil. Mag.*, 1893; (5), 36, 271
Cappuis et Harker, 1898; Holborn et Henning, 1911.

résistance du platine augmente proportionnellement à la température pour un intervalle de quelques degrés.

Dans la fig. 8 où le fil de mesure sur lequel se déplace le curseur est représenté par un arc de cercle on a indiqué la

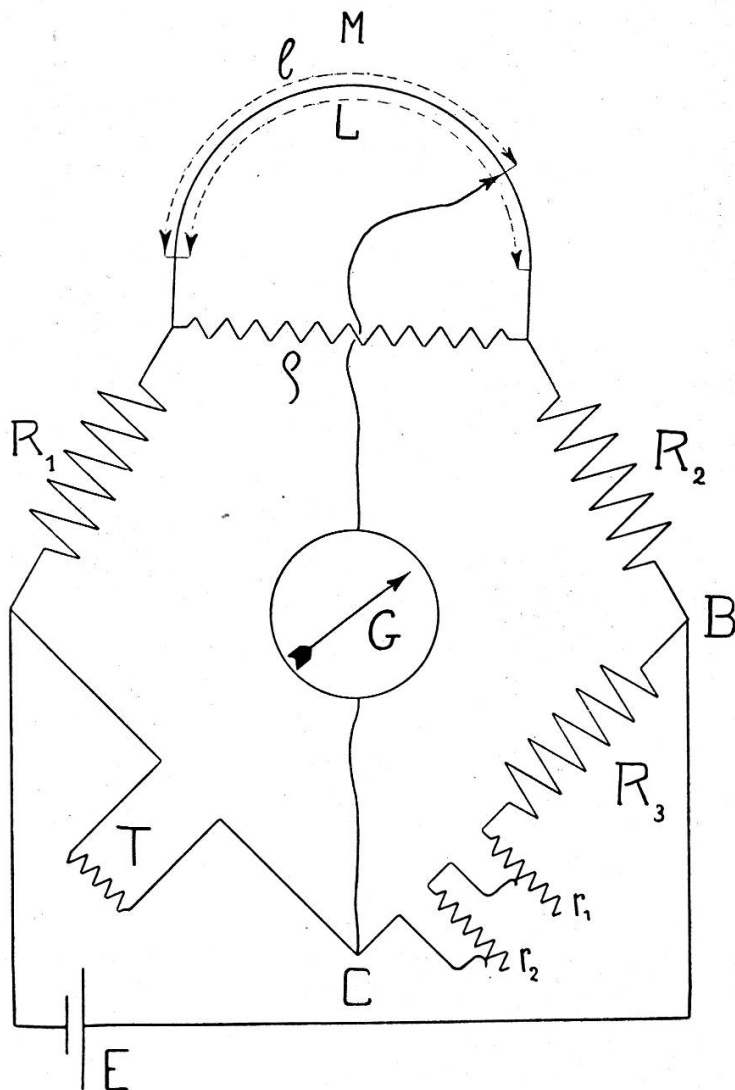


Fig. 8. — Schéma complet du thermomètre électrique à résistance.

- | | |
|--------------------------------|---|
| E = accumulateur ; | R_1 } |
| G = galvanomètre à corde ; | R_2 } = résistances constantes ; |
| L = longueur du fil curseur ; | R_3 } |
| M = résistance | r_1 } = résistance variable avec fiches ; |
| ρ = > du shunt ; | r_2 } |
| T = résistance du thermomètre. | |

résistance ρ qui shunt ce fil. Le but de ce shunt dont nous n'avons pas encore parlé est de rendre la différence de potentiel entre les extrémités du fil curseur quasi indépen-

dante de l'usure de ce dernier et en outre de permettre d'employer un fil de lecture de diamètre convenable. Nous avons fait remarquer à propos des fig. 2 et 3 que les dispositions schématiques de notre appareil entraîneraient une correction. En effet, les divisions de l'échelle de lecture sont proportionnelles au mouvement du curseur. Elle suppose la *droite* au lieu de la *courbe* \overline{FK} , fig. 2. Nous nous proposons de calculer cette correction. Les équations suivantes permettent d'obtenir la valeur de la résistance du thermomètre T pour les positions du curseur 0; 1,5; 3 (soit pour $l=0; \frac{1}{2} L; L$). Si nous faisons ce calcul successivement pour

$$R_3 = 100\Omega ; \quad R_3 = 101\Omega ; \quad R_3 = 102\Omega ,$$

ce qui correspond aux positions des fiches auxiliaires

$$\begin{array}{lll} r_1 = 0 ; & r_1 = 5 ; & r_1 = 10 \\ \text{et} & r_2 = 0 ; & r_2 = 0 , \end{array}$$

nous obtenons, si :

$$\begin{array}{lll} T = & \text{résistance du thermomètre,} \\ \varrho = & \text{» shunt,} \\ M = & \text{» fil curseur :} \end{array}$$

$$\frac{1}{X} = \frac{1}{\varrho} + \frac{1}{M} = \frac{1}{0,275} ;$$

$R_1, R_2, R_3, r_1, r_2 =$ résistances dont les valeurs ont été contrôlées chacune séparément pour

$$R_3 = 100 ; \quad R_3 = 101 ; \quad R_3 = 102$$

et pour

$$l = 0$$

$$T_1 = R_3 \frac{R_1}{R_2 + X} = 99,45303 ; 100,44756 ; 101,44209 ;$$

$$l = \frac{1}{2} L$$

$$T_2 = R_3 \frac{R_1 + \frac{X}{2}}{R_2 + \frac{X}{2}} = 100,00000 ; 101,00000 ; 102,00000 ;$$

$$l = L$$

$$T_3 = R_3 \frac{R_1 + X}{R_2} = 100,55000; 101,55550; 102,56100.$$

soit

$$T'_2 = \frac{T_1 + T_3}{2} = 100,00152; 101,00153; 102,00155.$$

la moyenne arithmétique entre les valeurs extrêmes T_1 et T_3 . La flèche au milieu de la courbe de correction est égale à la différence entre T_2 et T'_2 . Rappelons qu'à 0,3 Ω de variation de résistance du thermomètre correspond 1 degré. On voit alors que la flèche représente 5 millièmes de degrés, mais les différences entre les flèches pour les trois valeurs R_3 n'atteignent que le dix millième de degré. Nous prendrons par conséquent une seule courbe de correction pour toutes les positions des fiches des résistances auxiliaires r_1, r_2 .

c) *Valeur de la division en degrés.* — Tout ce qui a été dit jusqu'à présent supposait que le déplacement du curseur, d'une des extrémités à l'autre de l'échelle, correspondait à trois degrés de variation de température du thermomètre. Nous nous proposons maintenant de déterminer exactement la valeur d'une division de l'échelle.

Nous avons comparé notre thermomètre à résistance électrique avec un thermomètre Beckmann étalonné par la Reichsanstalt. Ce thermomètre permettait d'estimer le millième de degré. Pour réduire à un minimum les erreurs possibles, nous avons fait ces comparaisons avec l'appareil tout monté, y compris l'agitateur mécanique de l'eau du calorimètre, mu par un moteur électrique. Le Beckmann était alors introduit par l'ouverture réservée au passage du corps. La température de l'eau était maintenue absolument constante pendant les mesures de comparaison. L'expérience a montré que, pour la position des fiches $r_1 = 0$ et $r_2 = 0$, trois degrés sur l'échelle correspondent en réalité à 3,0065 degrés, ce qui donne 1,00217 degrés pour la valeur de la division.

Nous nous sommes contentés de répéter ces mêmes mesures pour les positions 5 et 10 de la fiche r_1 ; r_2 restant égal à zéro. Nous avons trouvé pour la valeur du degré 1,0130 et 1,0232. S'il est facile d'obtenir ces résultats par l'expérience, il est plus facile encore de les rechercher par le calcul. Nous donnons

ci-dessous les résultats obtenus par ces deux méthodes pour les positions des fiches r_1 égal à 0; et à 10; et r_2 égal à zéro dans les deux cas.

On a pour l'augmentation de la valeur du degré par le calcul 0,02100 et par la mesure 0,0210(3), la concordance de ces deux résultats montre la précision des mesures.

Nous avons mis le dernier chiffre 3 entre parenthèses parce que l'appareil ne donne pas une précision supérieure au dix-millième.

d) *Valeur absolue de la température du thermomètre à résistance.* — Il suffit de la connaître à 0,01 degrés près pour avoir avec exactitude le dix-millième de la chaleur spécifique; en effet, la chute de température entre celle du corps dans le four et celle de l'eau du calorimètre est de 100° au moins.

Un thermomètre à mercure donnant le centième de degré nous a servi à l'étalonnement. La valeur du zéro de l'échelle pour $r_1 = r_2 = 0$ est de 15,56 degrés.

e) *Courant passant par le thermomètre à résistance de platine.* — Le nombre de calories dégagées par le courant dans le thermomètre proprement dit est proportionnel au carré de l'intensité :

La différence de température entre le fil de platine et l'eau est proportionnelle à cette quantité de chaleur.

Nous avons fait une mesure en plongeant le thermomètre dans de l'eau à température constante, successivement avec les deux courants : 0,01 A. (celui dont nous nous sommes servi) et 0,02 A. Les valeurs trouvées différaient entre elles de 0,0194 degrés.

La température du thermomètre sera donc

pour 0,01 A.	de 0,0065 degrés
» 0,02 A.	de 0,0259 »

supérieure à celle de l'eau. L'agitation étant très intense, cette différence provient essentiellement de conduction à travers la couche de quartz qui entoure le platine, et non de la convection entre la surface du quartz et l'eau.

Si nous supprimons complètement l'agitation, la différence de température entre le thermomètre et l'eau passe de 0,006 à

0,026 degrés. Une variation de l'agitation de cent pour cent exerce une influence d'un centième de degré, une variation de un pour cent aura par conséquent une influence de moins d'un dix-millième de degré. Or, le moteur électrique que nous avons garantissait une constance suffisante de l'agitation.

Nous n'avons pas pu, dans le court aperçu que nous venons de donner sur l'étalonnage du thermomètre à résistance, indiquer toutes les mesures de précaution qu'exige un travail de ce genre. Les quelques indications que nous avons faites suffiront, espérons-nous, à donner une idée de la très grande exactitude que nous sommes arrivés à demander à cet appareil.

(A suivre)