Zeitschrift: Archives des sciences physiques et naturelles
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 43 (1917)

Artikel: Calorimétrie des substances ferro-magnétiques [suite]
Autor: Weiss, P. / Piccard, A. / Carrard, A.
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-743013

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 16.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

CALORIMÉTRIE

DES

SUBSTANCES FERRO-MAGNÉTIQUES

PAR

P. WEISS, A. PICCARD et A. CARRARD

(Suite [1])

II. *Calorimètre proprement dit*

Nous entendons par là le récipient qui contient l'eau à laquelle le corps à calorimètrer cédera sa chaleur. C'est par la mesure de l'élévation de température de cette eau que l'on détermine le nombre de calories cédées par le corps.

Nous allons considérer successivement sous une série de sous-titres les difficultés que présente l'exécution de cet appareil et voir en même temps comment nous y avons remédié.

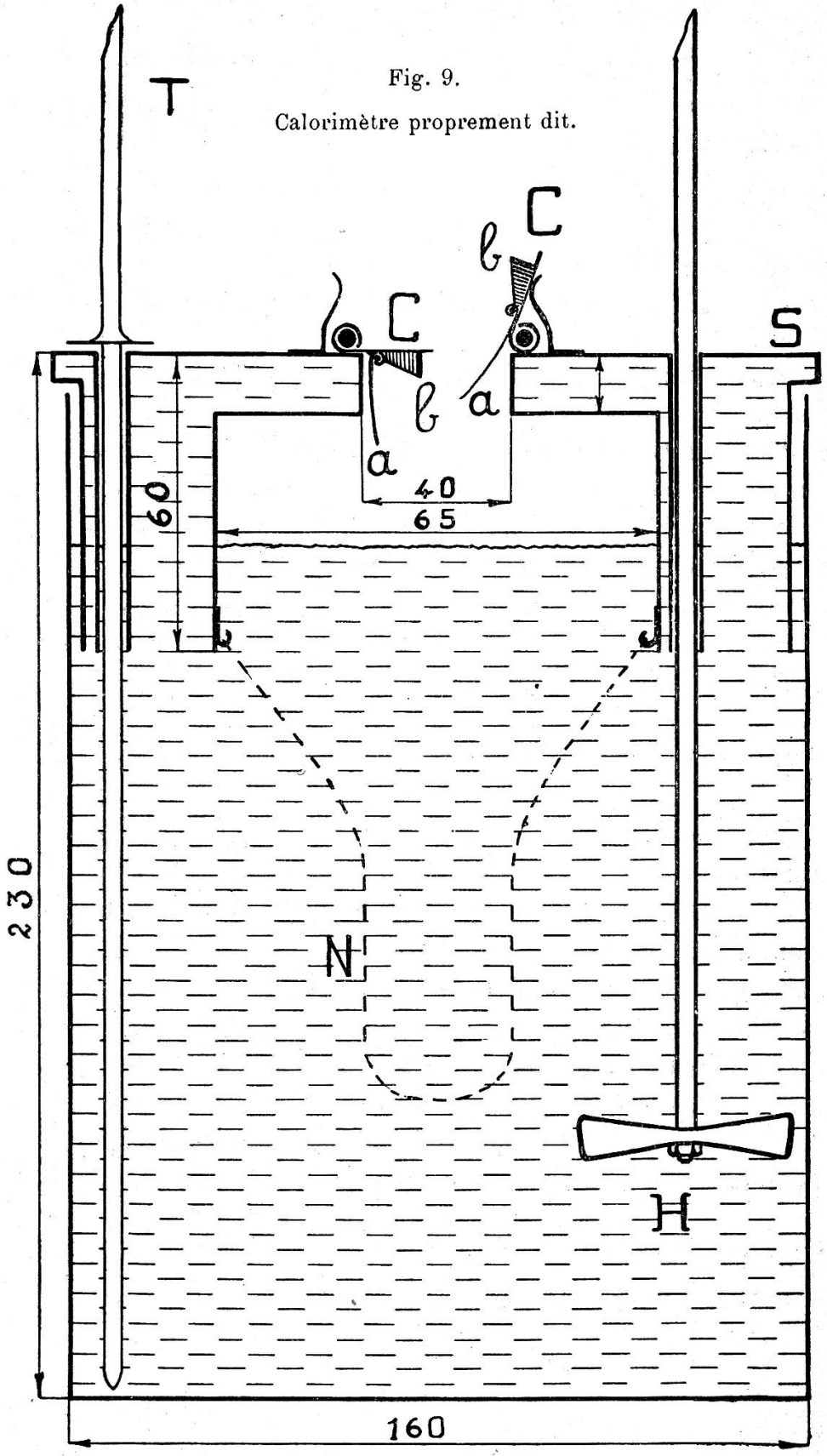
a) Eau projetée par la chute du corps. — Au moment de l'introduction du corps, l'eau est projetée à l'extérieur. Comme on n'en connaît pas la quantité et que l'on ne sait pas à quelle température cette eau a quitté le calorimètre, il faut trouver un dispositif pour empêcher l'eau projetée de quitter le colorimètre.

Les couvercles (C) de la fig. 9 atteignent ce but. Le corps, en tombant, pèse sur les leviers (aa) qui entraînent les deux demi-couvercles qui se ferment juste après le passage du corps.

[1]) Voir *Archives,* t. XLII, p. 378.

Fig. 9.

Calorimètre proprement dit.



aa = petites lames de cuivre provoquant, lors du passage du corps, la fermeture de CC = couvercles de cuivre, très légers, munis de *bb* = rebodrs empêchant l'eau d'être projetée au dehors avant la fermeture complète des couvercles C ; H= hélice d'agitation mue par un moteur électrique ; N = treillis de cuivre où vient se poser le corps; S = couvercle à double fond baigné de toutes parts par l'eau du calorimètre ; T = thermomètre à résistance électrique.

Les lames (bb) empêchent les gouttes d'eau projetées contre le couvercle de rejaillir latéralement et de sortir lorsque les couvercles ne sont pas encore tout à fait fermés. Le tout est construit le plus légèrement possible. Cette masse n'étant pas en contact direct avec l'eau n'aura pas nécessairement la même température qu'elle. La masse des couvercles est assez petite pour que cette cause d'erreur soit sans influence. Ce dispositif a toujours bien fonctionné et ne nous a jamais créé d'ennuis.

b) Echange de calories avec l'extérieur. — Trois phénomènes se superposent : 1° le rayonnement, 2° la convection et la conduction, 3° la vaporisation.

1° Le rayonnement est des trois celui qui est le mieux connu. Il est proportionnel à la différence de température et dépend de la nature de la surface. Il sera donc avantageux de n'avoir qu'une sorte de surface métallique (du cuivre nickelé, par exemple), et de diminuer la surface de l'eau qui ne peut évidemment être complètement évitée. La solution adoptée se voit dans la fig. 9. Toutes les parties métalliques sont en contact direct avec l'eau ; elles suivent ainsi immédiatement les variations thermiques du calorimètre.

Nous ferons remarquer en passant que d'après des mesures tout à fait grossières faites auparavant avec un calorimètre classique, la surface de l'eau recouverte par un couvercle de bois jouait un rôle plus grand que les autres parties du calorimètre dans l'échange de calories de l'eau avec le milieu ambiant, ceci du moins à surfaces égales.

2° Nous n'avons pas apporté de modification à la convection ni à la conduction. Elles ne pourraient guère être diminuées qu'au moyen de l'isolement par le vide.

3° La vaporisation a été réduite en même temps que le rayonnement de l'eau par le fait que nous avons diminué la surface libre de l'eau.

Quant à la vapeur qui se dégage au contact du corps chaud au moment où il tombe, elle se condense à nouveau sur les parois froides du couvercle. Il n'y a donc pas de perte de chaleur à l'extérieur et par conséquent pas de correction à faire.

c) L'agitation. — La condition première et indispensable est d'avoir une agitation constante. En effet, en agitant nous donnons de l'énergie à l'eau, ce qui produit une élévation de la température. Il faut connaître exactement sa valeur et la retrancher de la différence de température mesurée au cours de l'opération. L'agitation doit être suffisante pour qu'une légère variation de celle-ci ne modifie pas d'une façon appréciable la température qu'indique le thermomètre à résistance. Une agitation trop forte par contre donnerait un terme de correction trop grand dont une faible variation pendant la mesure influencerait le résultat d'une façon appréciable. Une hélice mue par un moteur électrique actionné par une batterie d'accumulateurs nous a servi d'agitateur.

d) Conduction par la tige de l'agitateur. — Cette tige est la seule partie en métal qui relie le calorimètre avec l'extérieur. Nous l'avons choisie en acier, ce métal permettant une faible section et ayant une faible conductibilité calorifique. Grâce à ce choix, la quantité de calories perdues par l'agitateur devient tout à fait négligeable.

Remarquons ici que tout agitateur basé sur un mouvement oscillant où certaines pièces plongent et ressortent alternativement du liquide du calorimètre provoque une vaporisation qui fausse les résultats d'une façon très sensible.

e) Position du thermomètre. — Lorsque la température est à peu près constante, soit avant et après la mesure, la place du thermomètre est indifférente, l'ensemble du calorimètre ayant la même température. Pendant la période de variation rapide, par contre, c'est la température du métal qui entre en jeu pour la correction. Il faudra donc placer le thermomètre près de la paroi du récipient et le corps au centre.

f) Le couvercle du calorimètre a été aménagé de telle façon que toutes ses parties soient baignées par l'eau. Il est à double paroi ; l'eau est aspirée à l'intérieur par une soupape en caoutchouc, afin que la surface à l'intérieur du récipient reste assez basse pour qu'après l'introduction du corps l'eau ne déborde pas.

LABORATOIRE DE PHYSIQUE UNIVERSITE NEUCHATEL

III. *L'enveloppe*

A. Calorimètre simple avec échange de chaleur entre l'eau extérieure et intérieure.

Par ce sous-titre, nous voulons dire qu'il va être question dans ce chapitre de l'enveloppe thermique du calorimètre telle que nous l'avons utilisée pour nos premières mesures, où le but poursuivi était de connaître exactement les calories échangées et non pas de chercher à rendre cette quantité de chaleur aussi petite que possible. Nous parlons de l'échange de calories entre l'eau du calorimètre proprement dit et l'espace ambiant. Nous avons adopté le dispositif de la fig. 10.

Pour pouvoir faire la correction de la convection il faut connaître à chaque instant la température de l'enveloppe du calorimètre. Le plus simple sera donc de maintenir cette température constante pendant toute la durée de l'expérience. La température de la salle variant forcément, nous avons enveloppé le calorimètre de toutes parts d'une couche d'eau. Une forte agitation (A) assure l'uniformité de la température dans tout l'espace. La constance par rapport au temps est assurée par une conduite de frigories (F). Les influences qui produisent des variations de la température de l'enveloppe sont :

1° L'agitation, 2° l'échange de calories avec le calorimètre proprement dit, 3° la différence de température avec la salle.

1° L'agitation fournit une quantité de calories proportionnelle au temps pendant toute la durée de l'expérience. Or, la conduite de frigories est une barre de cuivre (F) en forme de U plongeant d'un côté dans de la glace fondante (G) de l'autre dans l'eau de l'enveloppe ; on voit qu'il est facile de compenser l'effet de l'agitation.

2° Le calorimètre proprement dit passe par trois périodes successives : *a)* Pendant la première, avant l'introduction du corps, la température est quasi constante. *b)* La deuxième période est celle pendant laquelle le corps cède ses calories à l'eau du calorimètre, la température de l'eau augmente

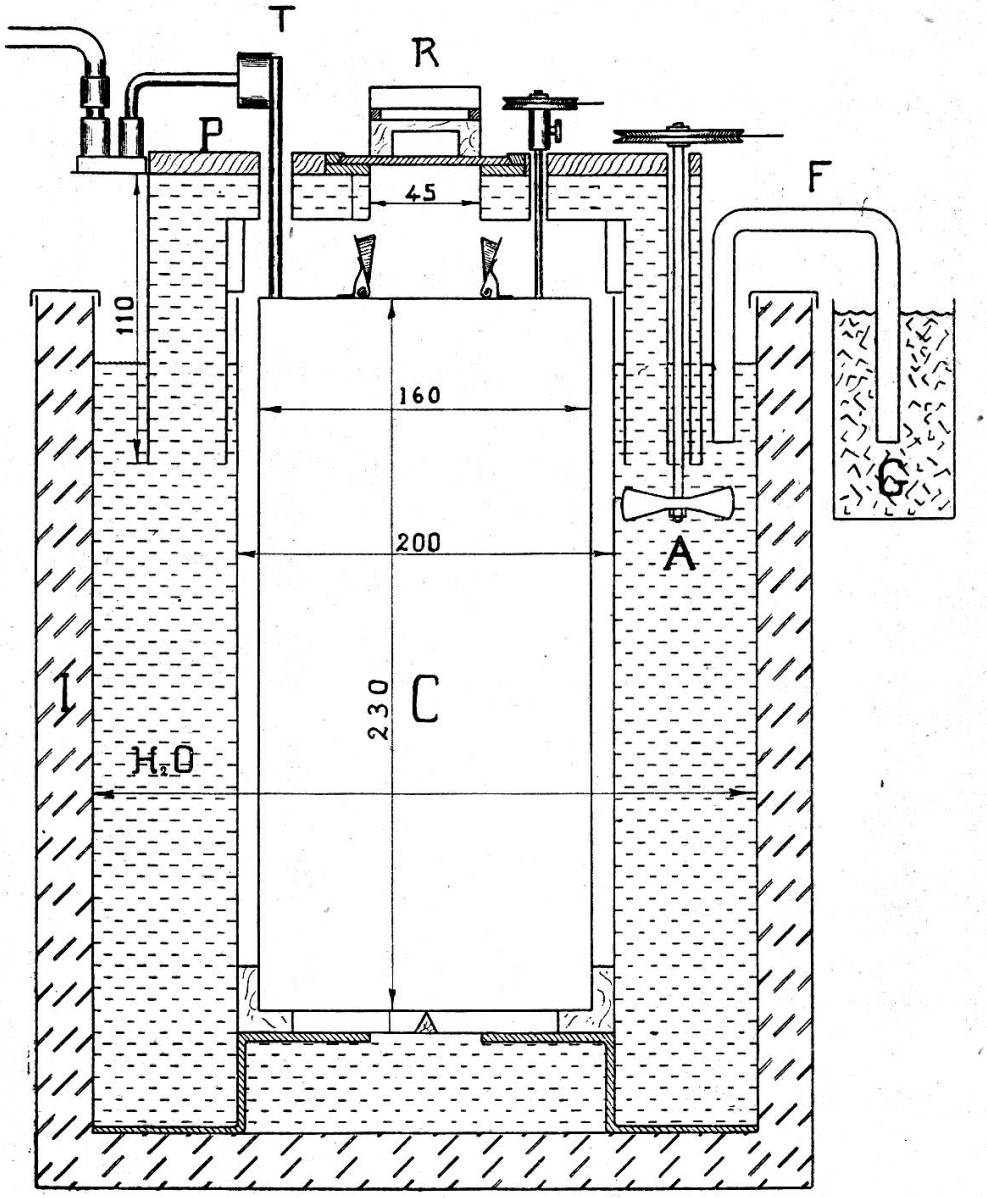


Fig. 10. — Le calorimètre dans son enveloppe.

A = agitateur ;
C = calorimètre proprement dit ;
G = récipient contenant de la glace fondante ;
F = barre de cuivre en forme de U utilisée comme conduite de calories
R = couvercle à glissière (fig. 11).
P = plaque de feutre servant d'isolant thermique ;
I = kapok servant d'isolant thermique ;
T = thermomètre électrique à résistance ;
H_2O = eau enveloppant de toutes parts le calorimètre proprement dit.

alors rapidement. *c)* La troisième période s'étend du moment où le corps a cédé ses calories à l'eau du calorimètre jusqu'à la fin de la mesure. Elle est semblable à la première, s'en distingue cependant par le fait que la température du calorimètre (C) est supérieure à celle de l'enveloppe (E) alors que pour la première période c'est l'inverse. En résumé pendant la période *a* il faut introduire un nombre de frigories égal à la différence entre celles qu'exigent les phénomènes (1) et (2), pendant la période *c* un nombre égal à leur somme. Ceci se fait en introduisant la barre de cuivre en forme de U plus profond au moment où la période *c* commence ; on diminue ainsi la longueur de la conduite et on augmente la quantité de calories qui passe de l'eau de l'enveloppe dans la glace fondante. La période *b* est très courte pour les corps que l'on n'a pas besoin de protéger contre l'oxydation (le nickel et la magnétite, par exemple). Par contre, lorsqu'il faut entourer le corps d'une enveloppe métallique, cette période peut devenir très longue.

Nous verrons dans le chapitre qui traite de la méthode employée pour nos mesures que cette période *(b)* peut aussi être soumise à un contrôle qui permet d'apporter aux résultats les corrections appropriées. Pour des temps trop longs, ces corrections deviennent elles-mêmes grandes, il est préférable alors de se servir d'un calorimètre adiabatique, qui supprime cette correction.

3° L'influence de la température de la salle sur l'enveloppe est diminuée par un isolement thermique composé de deux parties distinctes :

a) Une couche de kapok (I) enveloppe l'eau extérieure par dessous et de côté.

b) Une couche de feutre (P) recouvre le couvercle.

Un petit couvercle (R) qui glisse latéralement empêche le rayonnement direct du four vers l'intérieur du calorimètre. Le dispositif adopté consiste en une large plaque de cuivre (a) surmontée d'un support de bois (b) qui lui-même est protégé par une plaque d'amiante (c). La plaque de cuivre conserve une température à peine supérieure à celle de l'enveloppe, grâce à sa bonne conductibilité thermique et à son contact étendu avec le double couvercle baigné par l'eau de l'enveloppe.

Ce couvercle est mû par un solenoïde (E). Il isole si bien qu'il est impossible de constater une différence entre la marche de la température du calorimètre lorsque le four est chaud ou froid.

Faisons remarquer en passant le contact (d). Il faut que le corps dont on détermine la chaleur spécifique tombe à l'intérieur du calorimètre lorsque le couvercle est ouvert. Ce corps, comme nous le verrons plus loin, est suspendu par un fil de platine que l'on brûle par un courant électrique pour provoquer la chute. Le circuit de ce courant est interrompu en (d), la tige (g) ferme ce contact lorsque le couvercle est ouvert.

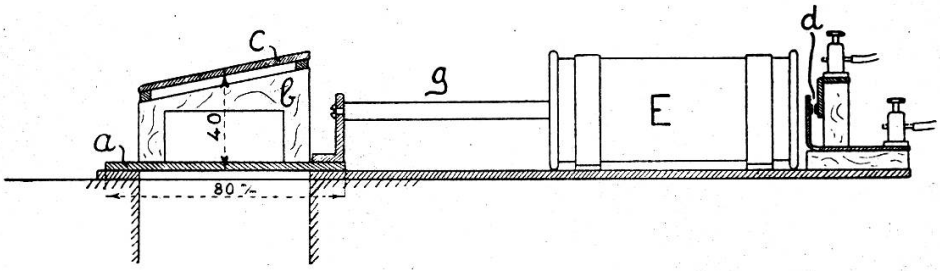


Fig. 11. — Couvercle à glissière placé entre le four électrique et le calorimètre.

a = plaque de cuivre épaisse ;
b = bâti en bois ;
c = plaque d'amiante ;
d = contact qui se ferme par la tige *g* lorsque le couvercle est ouvert ;
E = solénoïde ;
g tige de fer attirée par le solénoïde.

B. Calorimètre adiabatique.

Le dispositif précédent a été employé pour les mesures faites sur le nickel et la magnétite, l'oxydation de ces substances étant suffisamment faible pour que l'on puisse se passer d'enveloppes protectrices ; deux minutes suffisent pour que le corps ait cédé la chaleur à l'eau du calorimètre. Pour une période aussi courte, la correction à apporter est petite et les méthodes usuelles sont suffisantes. Pour les recherches calorimétriques faites sur le fer, on a jugé nécessaire d'entourer la substance d'un manteau d'or fermant hermétiquement et, en outre, de séparer l'or du fer par une couche de kaolin. L'échange thermique est par ce fait devenu mauvais. Il a fallu remédier à cet inconvénient en perfectionnant le calorimètre.

Pour supprimer la convection, il faut que la température de

l'enveloppe suive celle du calorimètre proprement dit. Considérons successivement les méthodes qui se présentent tout naturellement à l'esprit :

Nous mesurons la température du calorimètre au moyen du tambour décrit à la fig. 4, page 391, t. XLII. C'est donc du mouvement de ce tambour que nous nous servirons pour commander l'élévation de température de l'enveloppe. On pourrait :

a) chauffer au moyen d'un courant électrique.

L'énergie fournie par unité de temps devrait être proportionnelle à la vitesse du curseur et non à sa position. Un dispositif de ce genre serait évidemment compliqué à réaliser.

b) introduire un liquide, provoquant l'échauffement. La quantité à introduire sera proportionnelle au déplacement du curseur. C'est cette seconde méthode que nous avons employée. Comme liquide nous avons choisi de l'eau bouillante. On aurait aussi pu se servir d'une réaction chimique (acide-base).

Pour avoir de l'eau à température constante, nous la chauffons au bain-marie. La température de cette eau varie donc avec la pression barométrique. Ceci est évidemment un inconvénient, mais auquel il est facile de porter remède : un léger déplacement de la vis A, fig. 12, modifie l'amplitude du mouvement. Cette correction s'est montrée superflue.

Le dispositif adopté est le suivant : un cylindre légèrement cônique (C) plonge dans un récipient cynlindrique (R) contenant de l'eau chaude. En plongeant il fait déborder l'eau qui se déverse par une conduite (T) dans l'enveloppe d'eau (E_n) du calorimètre. L'élévation de température de l'enveloppe doit être proportionnelle au nombre de tours du tambour ; la différence de température entre la source chaude et l'enveloppe diminue au fur et à mesure que la température de cette dernière s'élève. Il faudra donc que vers la fin de la course, une plus grande quantité d'eau soit expulsée pour un même chemin parcouru ; c'est la raison de la conicité du plongeur. Comme il n'est pas possible de demander un grand effort au tambour de lecture, il a été nécessaire d'équilibrer le plongeur.

Il fallait donc avoir recours à un système dont la force diminue quand le déplacement augmente. Un levier (L) disposé suivant la fig. 12 remplit cette condition en produisant un effort

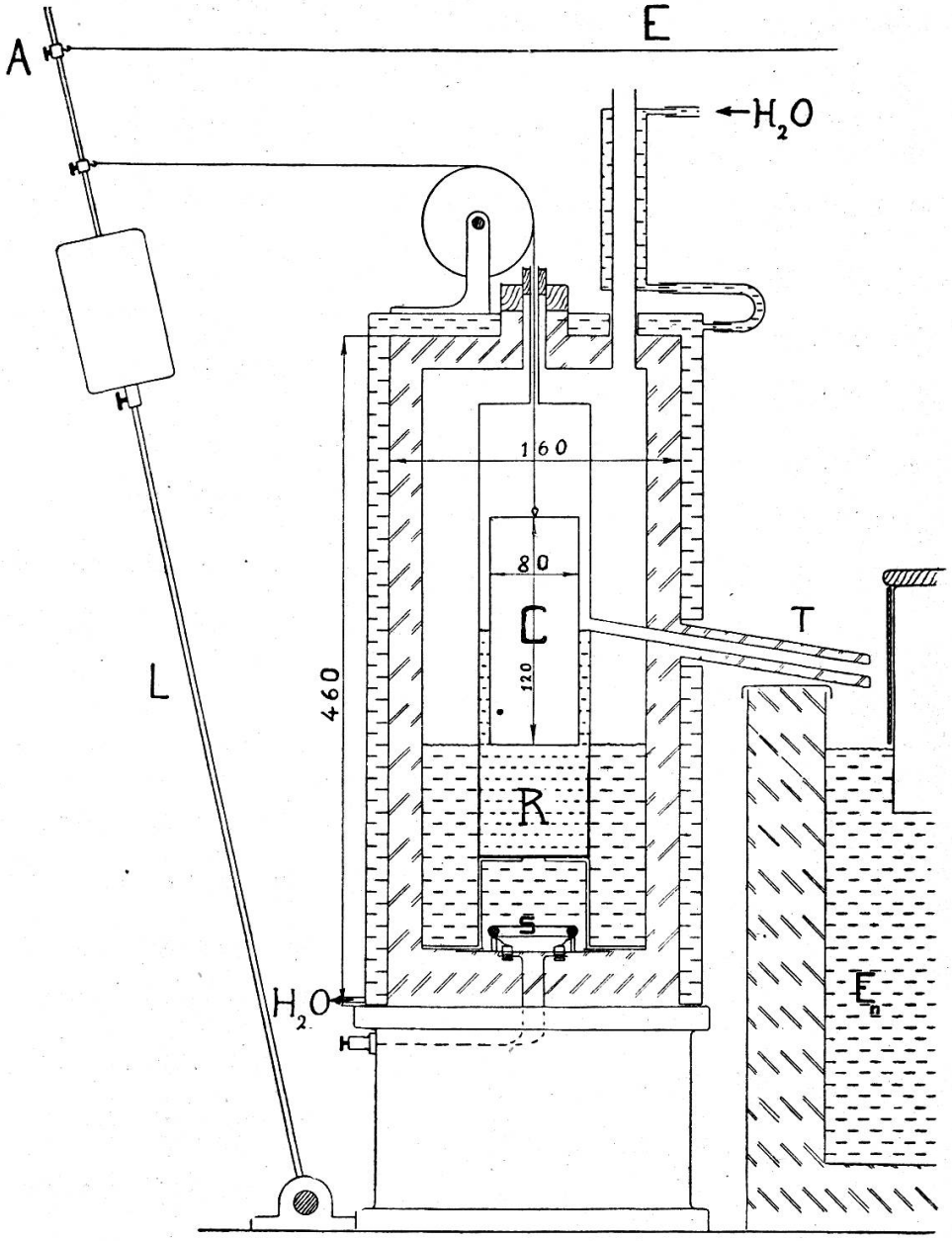


Fig. 12. — Compensateur de température. (Cet appareil est destiné à faire suivre automatiquement à l'eau de l'enveloppe les variations de température du calorimètre proprement dit.)

A = point d'attache du fil de commande ;
E = fil de commande ;
C = plongeur faisant déverser l'eau bouillante par
T = ouverture de déversement de
R = l'eau bouillante chauffée au bain-marie ;
L = Levier muni d'un contrepoids destiné à équilibrer le plongeur C ;
En = eau de l'enveloppe ;
H_2O = eau de réfrigération provoquant la condensation ;
S = chauffage électrique.

proportionnel au mouvement tant que l'angle est suffisamment petit pour qu'on puisse le confondre avec son sinus. Un simple fil (E) qui s'enroule sur l'axe du tambour fig. 4 transmet le mouvement au plongeur.

L'énergie nécessaire pour maintenir l'eau en état d'ébullition était dégagée par une résistance de nichrome parcourue par un courant électrique alternatif. La résistance baignait directement dans l'eau extérieure.

Il existait déjà avant le nôtre des calorimètres basés sur le principe adiabatique [1]; ce qui est nouveau et a donné des résultats en tous points satisfaisants, c'est la commande instantanée et automatique par un thermomètre électrique. L'observateur n'a qu'à maintenir le galvanomètre au zéro par le mouvement du curseur pour provoquer, en suivant ainsi la marche de la température du calorimètre, le déversement de l'eau chaude dans l'enveloppe.

Les mesures faites avec ce dispositif ont montré que la différence de température qui subsiste est très faible et qu'il est tout à fait inutile d'en tenir compte. Nous le démontrerons en décrivant les expériences proprement dites. La circulation d'eau froide à l'extérieur de la chaudière que nous avions projetée afin d'éliminer le rayonnement n'a pas été exécutée, car l'isolement était suffisant.

IV. *Le four électrique*

A. *Four à air atmosphérique*

a) Uniformité de la température. — Pour chauffer la substance avant son introduction dans le calorimètre, nous nous sommes servi d'un four électrique. Cet appareil permet en effet d'obtenir facilement toutes les températures. Par contre, il est difficile d'obtenir une température uniforme dans un espace étendu, du moins pour différentes températures. La fig. 13 montre le dispositif employé. Un enroulement de nichrome (N) est fixé à

[1]) Richard Enderson u. Forbes, *Zeitschr. physik Chem.* 1905, **52**, 551; J. Benedikt u. H. Higgens, *Journ. Amer. Chem. Sol.* 1910, **32**, 461.

l'extérieur d'un tube de quartz (Q), il recouvre environ les deux tiers du tube, laissant les deux extrémités libres. A l'intérieur du tube se trouve une chemise de métal (M), (du

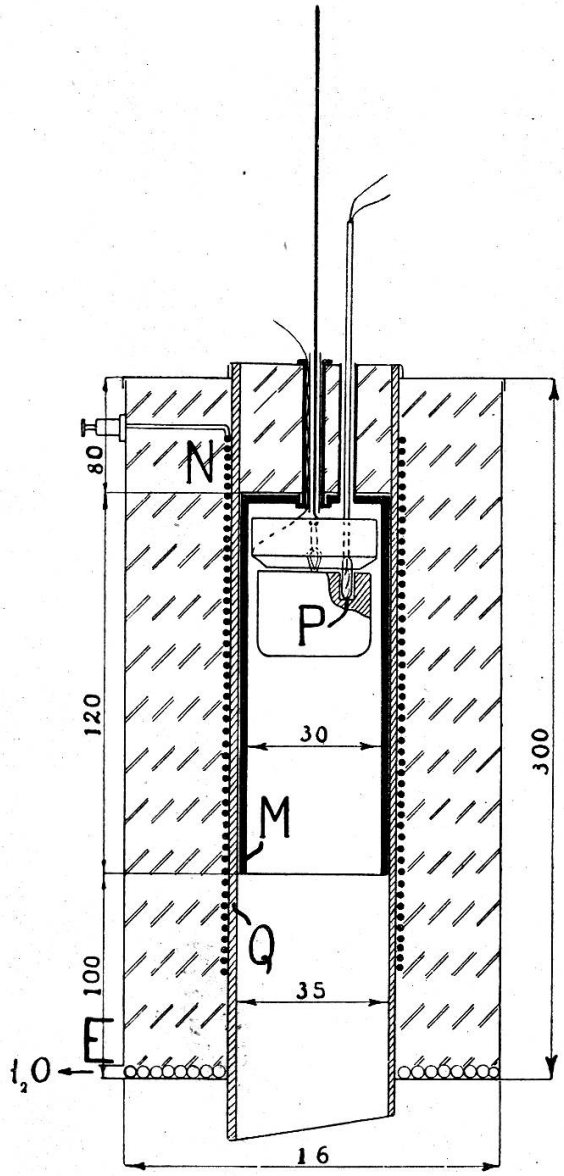


Fig. 13. — Four électrique.

M = chemise de nickel pour égaliser la température ;
N = enroulement de nichrome formant la résistance électrique de chauffage.
P = point du corps où l'on mesure la température moyenne au moyen d'un couple thermo-électrique ;
Q = tube de quartz ;
E = refroidissement à eau de la partie inférieure du four pour éviter le rayonnement de ce dernier vers le bas ;
J = terre d'infusoires constituant un excellent isolant thermique qui ne réagit pas avec le quartz.

nickel pour les températures au-dessus de 600 degrés, de l'argent au-dessous) ; c'est un cylindre fermé à sa partie supérieure, sa longueur est d'environ les deux tiers de celle de l'enroulement de nichrome.

Le rôle de cette chemise de métal est d'uniformiser la température. Il est important qu'elle ne se prolonge pas jusqu'au bas du four, comme cela était le cas dans les modèles de fours plus anciens. Le graphique (14) montre la chemise et le résultat obtenu à différentes températures.

Avec la chemise de nickel nous avons obtenu à la température de 600° C. sur une longueur de 4 cm. une différence d'avec la moyenne de 2°, soit 3,5 ‰ sur la température comptée à partir de celle du calorimètre.

Avec la chemise d'argent nous avons obtenu sur la même longueur :

à 240° C. . . .	une différence	de 0,6 ‰
à 500° C. . . .	»	de 0,6 ‰

Ces températures ont été mesurées le four étant vide. L'introduction de la substance ne peut qu'atténuer notablement cette non-uniformité restante, car, à l'exception de la magnétite naturelle, nos mesures ont porté sur des corps métalliques compacts.

b) Mesure de la température du corps dans le four. — Pour les recherches au dessous de 500°, nous nous sommes servi d'un couple argent-constantan, pour celles au dessus de 500°, d'un couple platine-platine rhodié. Ces couples ont été étalonnés par comparaison avec des couples de la Reichanstalt. En général, on se contente de placer la soudure du couple en contact avec la surface de la substance à mesurer. Si l'on considère que la température du four pourrait ne pas être tout à fait constante au moment de la mesure, on voit qu'il en résulte une nouvelle cause de non-uniformité de la température, mais qu'il y aura forcément un point P à l'intérieur du corps dont la température sera égale à la température moyenne de ce dernier. On peut estimer que ce point se trouve au tiers extérieur du rayon et au tiers de la hauteur environ. C'est donc à cet endroit que nous avons placé le couple. La fig. 13 montre le

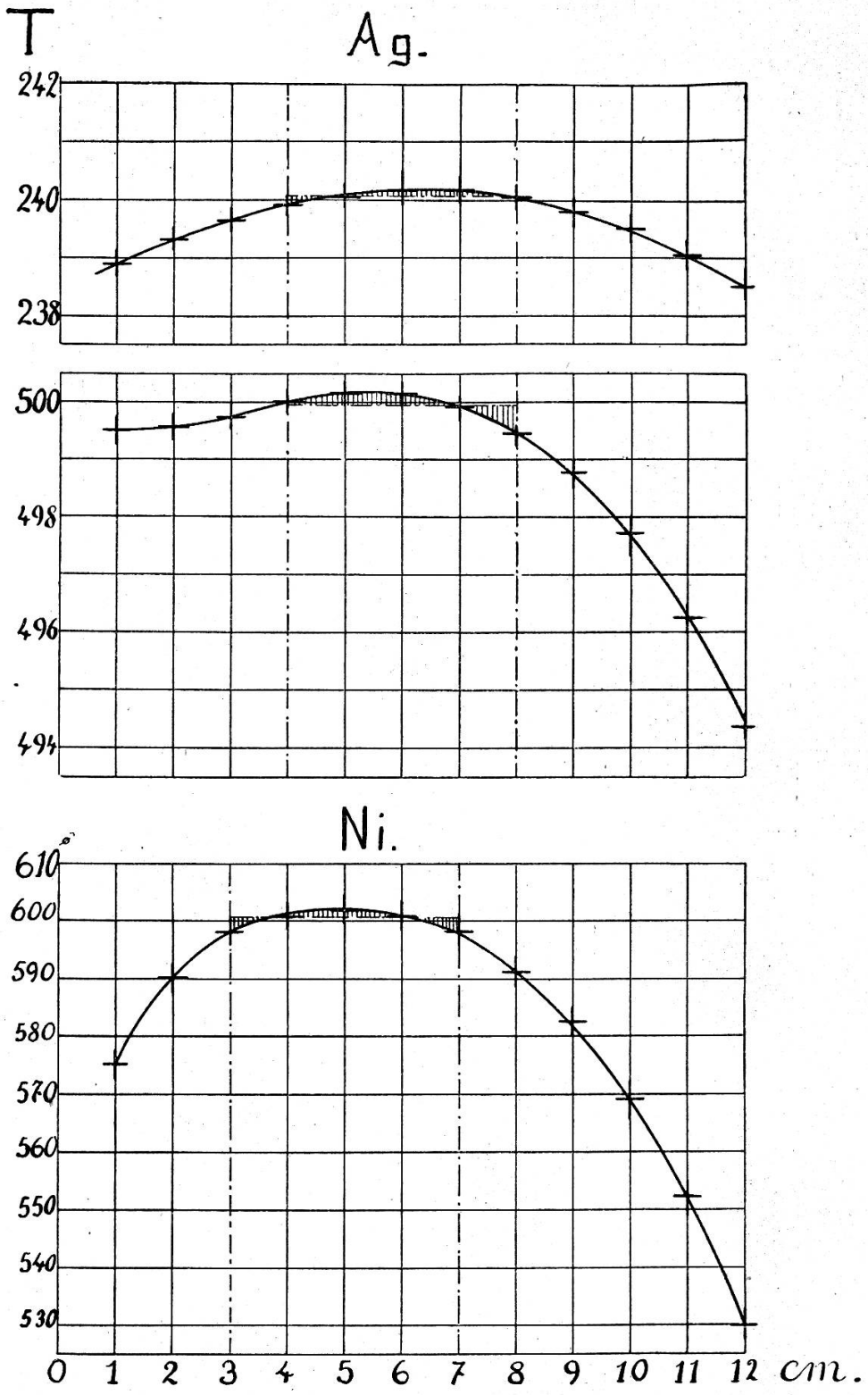


Fig. 14. — Diagrammes rendant compte du degré d'uniformité de la température à l'intérieur du four, mesurée le corps n'étant pas dans le four.

Abscisses : Distance à partir du haut de la chemise de nickel en centimètres.
Ordonnées : Température en degrés centigrades.
Ag = diagrammes se rapportant à la chemise d'argent ;
Ni = » » » de nickel ;
Longueur maximum des corps mesurés : 4 centimètres.

dispositif adopté. Il a en outre l'avantage de rendre la mesure indépendante des courants d'air et du rayonnement direct du four sur le couple.

Afin d'introduire le couple avec facilité dans l'orifice du corps, nous avons utilisé un porte-couple en quartz (fig. 15). La partie inférieure est formée d'une lame mince ayant presque la même largeur que le trou dans lequel on l'introduit. Les fils du couple longent les faces de la lame ; afin d'éviter qu'ils ne s'en écartent nous avons ménagé des trous dans le quartz par lesquels nous avons fait passer les fils. Pour nous assurer que la soudure placée à l'extrémité de la lame de quartz avait bien la température du corps, nous avons, pendant une mesure de contrôle, soulevé légèrement le couple de façon à ce que le contact métallique soit supprimé. Le potentiomètre indiquait dans les deux positions exactement la même température.

Un potentiomètre des Land und See Kabelwerke permettait d'estimer (au moyen d'un galvanomètre à corde à électro-aimant) le dix-millième de millivolt. Avec le couple platine-platine rhodié 10 microvolts correspondent en moyenne à 1°, nous pouvons donc encore mesurer le centième de degré.

En s'en tenant aux dixièmes de degrés cela correspond aux températures supérieures à 500° à une précision de 2 dix-millièmes.

Pour vérifier l'état du potentiomètre nous avons mesuré des forces électromotrices constantes avec des positions différentes des touches. Nous n'avons pas trouvé de variations appréciables. Il peut arriver que les contacts des touches se salissent, ce qui rend les lectures difficiles et incertaines. Dans ce cas, il suffit de frotter les contacts avec un chiffon imbibé de pétrole.

La deuxième soudure du couple baigne dans de l'huile pour le couple argent-constantan, dans du mercure pour le platine-platine rhodié. L'huile et le mercure étaient entourés de glace fondante. La température du mercure a été contrôlée à deux reprises et s'est toujours trouvée être exactement égale à 0 degré.

c) Rayonnement. — Le four devant être placé au dessus du calorimètre pendant la mesure, il fallait diminuer autant que possible son rayonnement vers le bas. Ceci a été obtenu au

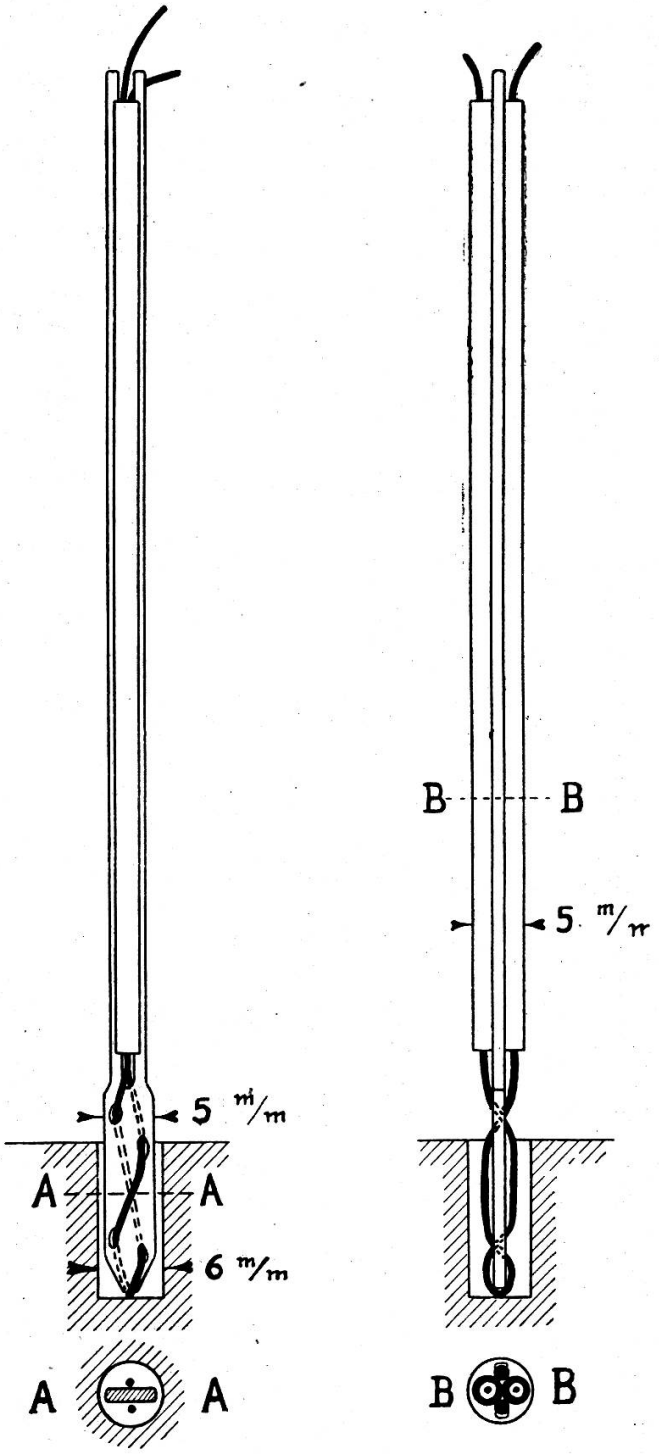


Fig. 15. — Porte couple thermo-électrique en quartz.

Composé à sa base d'une plaque de 5 millimètres de large sur 1 d'épais. Cette plaque se prolonge vers le haut en deux fines tiges dans l'intervalle desquelles sont fixés, de chaque côté, un tube également quartz.

Les fils du couple sont marqués en traits noirs.

moyen d'une circulation d'eau qui maintient froide sa partie inférieure (fig. 13).

d) Suspension du corps. — Le corps dans le four est suspendu à une tige de nichrome par un fil de platine. Pour introduire le corps dans le calorimètre, on brûle ce fil au moyen d'un courant électrique. En général, le fil tombe avec le corps dans le calorimètre. Il faut donc que sa masse soit suffisamment petite pour que l'élévation de température produite par lui soit négligeable.

La fig. 16 montre les dispositifs adoptés pour l'amenée du courant :

Dispositif *a)*. Un des pôles est relié à la tige de nichrome, l'autre à un anneau de platine (A) reposant sur la partie supérieure du corps (C). Nous avons abandonné ce système vu la difficulté d'ordre purement constructif de faire tenir cet anneau en place pendant l'absence du corps, tout en lui laissant l'élasticité voulue pour assurer un bon contact avec la surface du corps lorsque ce dernier est dans le four.

Dispositif *b)*. Un des pôles est relié à la tige de nichrome l'autre à une tige de platine fixe (a). La tige de suspension est tenue par un ressort (s). Cette fixation élastique maintient le contact en (A). malgré les dilatations thermiques.

Nous avons décrit à la page 29 le dispositif adopté pour fermer automatiquement ce circuit amenant le courant au fil de suspension au moment où le couvercle à glissière est ouvert à fond de course. Pendant les mesures faites au couple thermo-électrique, nous interrompons bipolairement le circuit du fil de suspension et mettons le corps à la terre pour éviter toute cause d'erreur dans les mesures faites avec le couple thermo-électrique. Il est en effet nécessaire de mettre un point et un seul du circuit du couple à la terre pour parer aux tensions parasites qui tendent à fausser les lectures par des charges statiques dans le galvanomètre à corde. Le point le plus difficile à isoler était précisément le corps ; comme le couple est en contact direct avec ce dernier, il était tout naturel de choisir ce point-là comme point unique de mise à la terre du circuit du couple thermo-électrique. Pour procéder au montage du calorimètre sans être gêné par le four, nous avons placé ce dernier sur une planche tournant sur un pivot fixé au mur.

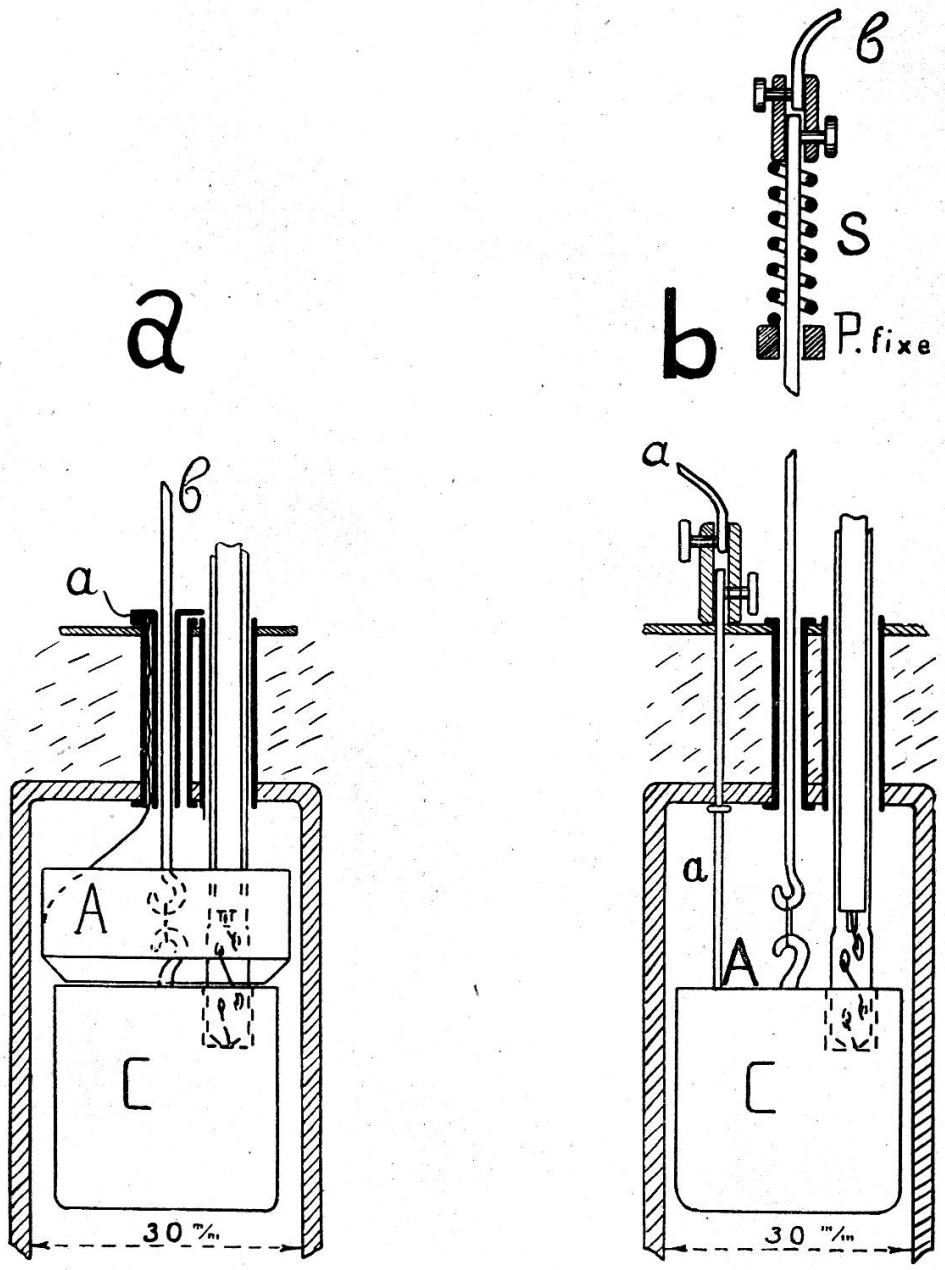


Fig. 16. — Dispositif de fixation du corps dans le four.

a) *Dispositif admis pour les premières mesures*

a = fil de platine soudé à
A = anneau de platine reposant librement sur le
C = corps à chauffer suspendu par un petit fil de platine à la
b = tige de suspension.

b) *Dispositif admis pour les dernières mesures*

a = tige de platine fixe ;
A = point de contact entre *a* et
C = corps suspendu à
b = tige appuyant sur
S = ressort destiné à maintenir le contact en A malgré les dilatations thermiques.

Le courant destiné à faire fondre le fil d'attache qui réunit le corps à la tige (*b*) entre par (*a*) passe par le corps et ressort en (*b*).

B. *Dispositif pour maintenir le corps dans une atmosphère d'azote*

a) Le four. — Le problème consiste à rendre le four étanche de telle sorte que l'azote (N) introduit puisse s'y maintenir. Il suffira pour cela de le fermer hermétiquement à sa partie supérieure. La fig. 17 montre le dispositif employé : une pre-

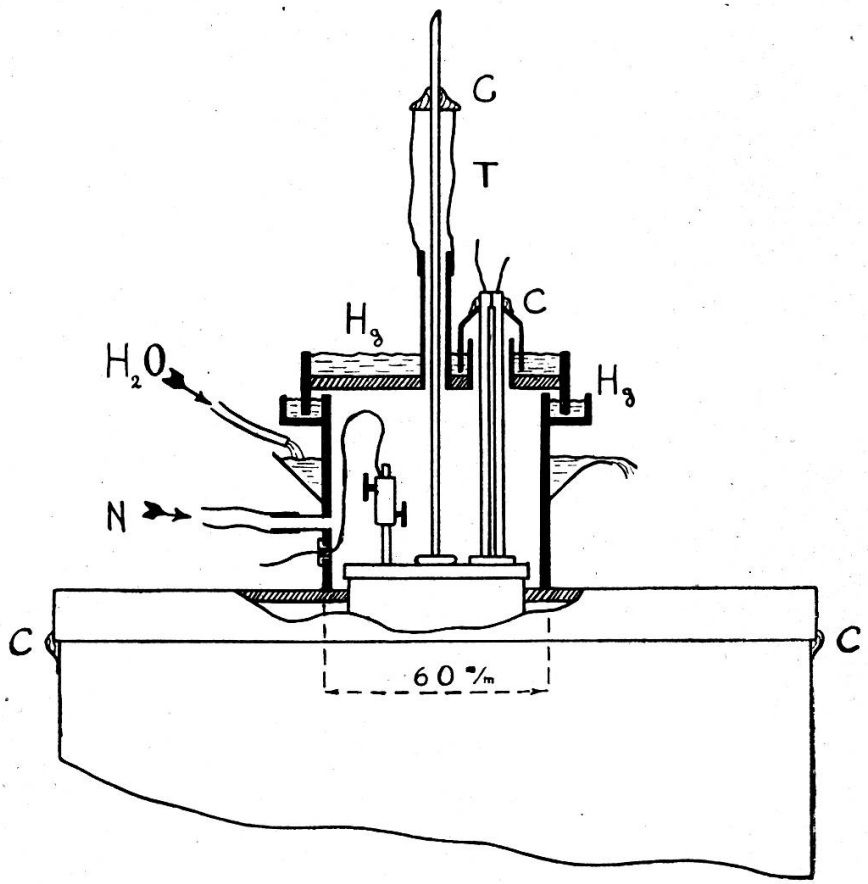


Fig. 17. — Dispositif pour maintenir le corps dans une atmosphère d'azote.

N_2 = introduction de l'azote ;
H_2O = refroidissement à eau ;
Hg = différents bains de mercure assurant l'étanchéité des joints mobiles ;
T = tube de caoutchouc ;
C = cire à cacheter.

mière cloche à mercure (Hg) nous donne une fermeture mobile permettant l'introduction facile du couple thermo-électrique C et de la tige de suspension T du corps. Le porte-couple lui-même est muni d'une seconde cloche. Il garde ainsi toute la mobilité voulue pour reposer librement sur le corps. La tige

de suspension doit conserver une fermeture élastique comme nous venons de le voir. Nous nous sommes servi d'un tube de caoutchouc fixé à la tige (à nouveau pour chaque opération) afin d'empêcher le gaz de s'échapper le long de celle-ci.

b) Purification de l'azote en bombe. — Nous avons tout d'abord conduit l'azote dans trois flacons laveurs, contenant chacun une solution absorbante dont l'emploi repose sur la formation d'oxyde de cuivre ammoniacal, ensuite dans de l'ammoniaque et en dernier lieu à travers de l'acide sulfurique concentré.

M. Schlepfer, directeur adjoint de « l'Institut fédéral des essais de combustibles » a eu l'amabilité de nous indiquer ce procédé qui est d'un emploi beaucoup plus commode que les copeaux de cuivre chauffés au rouge.

Préparation de la solution absorbante :

Pour se procurer ce mélange, on ajoute à deux volumes d'une solution saturée de carbonate d'ammoniaque un volume d'une solution saturée d'ammoniaque et un volume d'eau. On verse le tout dans un flacon laveur qu'on a rempli, au préalable, avec des copeaux de cuivre. Trois flacons en série suffisent pour retenir toute trace d'oxygène (pour un courant d'azote suffisamment lent, bien entendu).

V. *Four électrique qui a servi pour la fusion des corps à étudier*

Ce four a été installé et perfectionné par de Freudenreich à l'occasion de recherches sur les métaux magnétiques. Les calories sont dégagées dans un charbon cylindrique rendu incandescent par le courant électrique. A l'intérieur de ce charbon se trouve le creuset qui contient le métal à fondre.

Pour le nickel ce creuset était en magnésite, il n'y avait pas de couvercle pendant l'opération. La fig. 18 montre le dispositif adopté.

Pour le fer, le creuset était en alundun ; il était muni d'un couvercle et d'un tube de même matière. Il faut une ouverture pour pouvoir surveiller l'opération, il faut en même temps

éviter que le carbone entre dans le fer, soit directement (but du couvercle) soit par diffusion. Cette dernière considération nous a engagé à prendre un creuset à fortes parois, 8 mm. environ.

Cette précaution s'est montrée suffisante comme nous le verrons dans le chapitre où nous parlerons du fer.

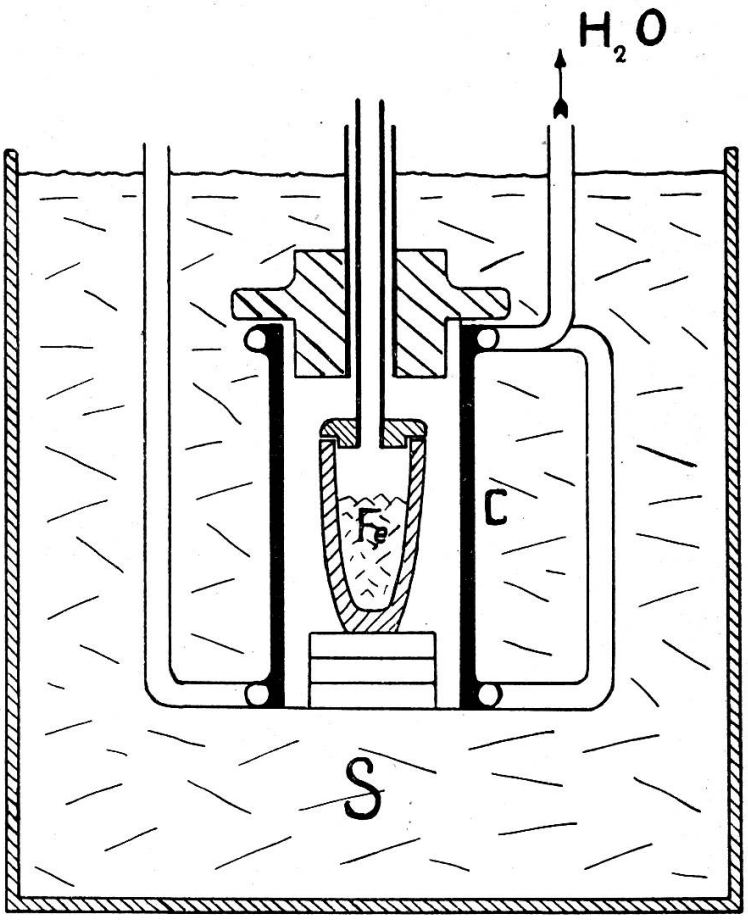


Fig. 18. — Four de fusion.

C = cylindre de charbon rendu incandescent par le passage d'un fort courant électrique ;
Fe = substance à fondre à l'intérieur d'un creuset ;
S = sable servant d'isolement thermique ;
H_2O = circulation d'eau maintenant froides les soudures assurant le contact entre les tubes de cuivre et le charbon cuivré.

VI. *Chute du corps*

Il nous reste encore à contrôler si la chute du corps ainsi que son arrêt dans le calorimètre ne produit pas de dégagements de chaleur dont il faudrait tenir compte.

a) Pendant la chute.

Données: Le corps tombe d'une hauteur de 30 cm. il se refroidit sur les derniers 15 cm.

La vitesse moyenne pendant les derniers 15 cm. est approximativement:

$$v_m = 2 \text{ m/sec.} ;$$

la durée de la chute pendant les 15 derniers cm.

$$\frac{0{,}15 \text{ m.}}{2 \text{ m/sec.}} = 0{,}07 \text{ sec.}$$

Formules: Nous utilisons ici une formule technique [1] pour nous rendre compte de l'ordre de grandeur de la perte de calories pendant cette chute.

$$Q = 1000 \,.\, \alpha \,.\, F \,.\, z \,.\, (t - \vartheta);$$

v	= vitesse relative de l'air par rapport au corps	= 2 m/sec.;
F	= surface du corps en m^2	= 0,004 m^2;
z	= temps en heure	= 0,00003 h.;
t	= température du gaz	= 0° C.;
ϑ	= » du corps	= 600° C.;
α	$= 2 + 10 \sqrt{v}$	= 16,2;
Q	= calories-grammes dégagées;	

$$Q = 1000 \,.\, 16{,}2 \,.\, 0{,}004 \,.\, 0{,}00003 \,.\, 600 = 1{,}16.$$

Calories cédées par le corps au calorimètre :

160 gr. × 0,1 cal./degrés × 600 degrés = **9600 gr. cal.**

Nous voyons donc que la perte de chaleur pendant la chute est de 0,1 ‰ environ, nous n'avons donc pas à en tenir compte. Les mesures directes (décrites à la fin du travail) montrent du reste que l'erreur est encore plus petite.

b) Par l'arrêt de la chute. — Le travail que fournit le corps en tombant est égal à son poids multiplié par la hauteur de chute :

$$0{,}3 \,.\, 0{,}160 = 0{,}048 \text{ kgm.}$$

[1]) Hütte I.

Ceci exprimé en cal. grammes :

$$\frac{0{,}048}{0{,}427} = 0{,}11 \text{ cal. grammes,}$$

ce qui fait environ 0,01 $^0/_{00}$ de la chaleur totale fournie par le corps au calorimètre.

II

MÉTHODE DE MESURE ET RÉSULTATS

Nous décrirons les méthodes que nous avons employées au fur et à mesure que nous les rencontrerons dans l'exposé de nos recherches.

I. LE NICKEL

Il est d'un énorme avantage de travailler avec un corps compact ; la température est plus facile à déterminer. Le nickel que nous possédions était sous forme de boules. Nous les avons fondues dans le four que nous avons décrit à la page 41 pour obtenir un lingot homogène, d'un seul bloc, de la dimension voulue.

A. *Chaleur spécifique moyenne*

I. *De la méthode*

Si nous n'avions pas d'échange entre le calorimètre et son enveloppe, la chaleur spécifique moyenne Cm. serait donnée par la formule :

$$Cm = \frac{W \,.\, (Tf - Ti)}{P \,.\, (T - Tf)},$$

où

W = masse de l'eau du calorimètre ;
Tf = température de l'eau à la fin de la mesure ;
Ti = » » avant l'introduction du corps ;
T = » du corps » son introduction dans le cal. ;
P = masse du corps.

Pour pouvoir estimer l'ordre de grandeur de la correction de convection, il nous faut tout d'abord nous rendre compte de

la durée de la période pendant laquelle le corps cède ses calories à l'eau du calorimètre (elle est de deux minutes environ), ensuite considérer le cas extrême d'une mesure correspondant à la plus grande élévation de température (soit trois degrés). Nous choisirons avant l'expérience la température de l'eau extérieure de deux degrés supérieure à celle du calorimètre, dans le but d'équilibrer l'échange de température de façon à ce que la quantité de calories fournie par l'enveloppe au calorimètre soit sensiblement égale à celle que le calorimètre rend à l'enveloppe. Nous voyons ainsi que la différence de température maxima sera de deux degrés.

L'expérience montre que, dans ce cas nous avons une augmentation de 0,003 degré par minute. Nous voyons donc qu'il faut en tenir compte.

Avant de montrer comment nous avons procédé aux corrections de convection, nous attirerons l'attention sur la lenteur avec laquelle le thermomètre à mercure suit une variation rapide de température comme il s'en présente en calorimétrie.

La fig. (19) représente la marche de la température de l'eau du calorimètre pendant une calorimétrie. La courbe (E) donne les lectures faites avec le thermomètre à résistance électrique, la courbe (Q) les lectures d'un thermomètre « Beckmann ». Le retard des indications du Beckmann par rapport à la température de l'eau fausse du tout au tout la correction de convection, comme on pourra facilement s'en rendre compte après avoir pris connaissance du procédé à l'aide duquel on détermine ces corrections.

En effet, pour les différences de température de moins de deux degrés, on peut admettre avec une exactitude de un pour mille que l'échange de calories est proportionnelle à la différence de température. Il en résulte une construction très simple qui permet d'évaluer pour chaque différence de température l'élévation en degrés de la température du calorimètre sous l'influence de l'enveloppe. Il s'agit maintenant de nous procurer par l'expérience la grandeur de l'échange de calories entre le calorimètre et l'enveloppe pour une différence de température donnée. Dans ce but, adoptant une méthode classique, nous diviserons nos mesures en trois périodes : la première,

appelée aussi période préliminaire, s'étend jusqu'au moment de l'introduction du corps dans le calorimètre; elle était, pour nos mesures, en général de 10 minutes, pendant lesquelles nous prenions un point toutes les minutes. Si l'on porte les températures ainsi trouvées en fonction du temps on obtient une courbe représentée dans la fig. 20 par la droite $t_1 - t_2$.

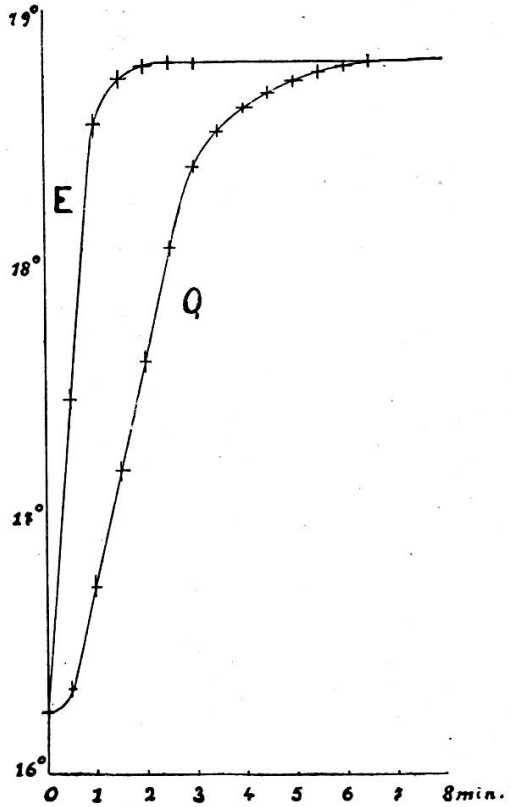


Fig. 19.

E = indication du thermomètre électrique;
A = » » à mercure;
Abscisses : Le temps en minutes pendant une calorimétrie à partir de la chute du corps
Ordonnées : Les températures en degrés centigrades.

La précision de nos expériences n'est pas suffisante pour percevoir dans un si petit espace de temps la vraie nature de cette courbe exponnentielle et assymptotique.

Soit :

$$t_2 - t_1 = \Delta t$$

l'élévation de la température du calorimètre en 10 minutes.

L'élévation par minute sera : $\frac{\Delta t}{10}$.

Portons (fig. 20) cette valeur en abscisse à une échelle quelconque, mais en gardant la même ordonnée : $\frac{t_1 + t_2}{2}$.

La seconde période, ou période principale, comprend la mesure proprement dite, elle s'étend de t_2 à t_3 ; nous y reviendrons plus loin en détail.

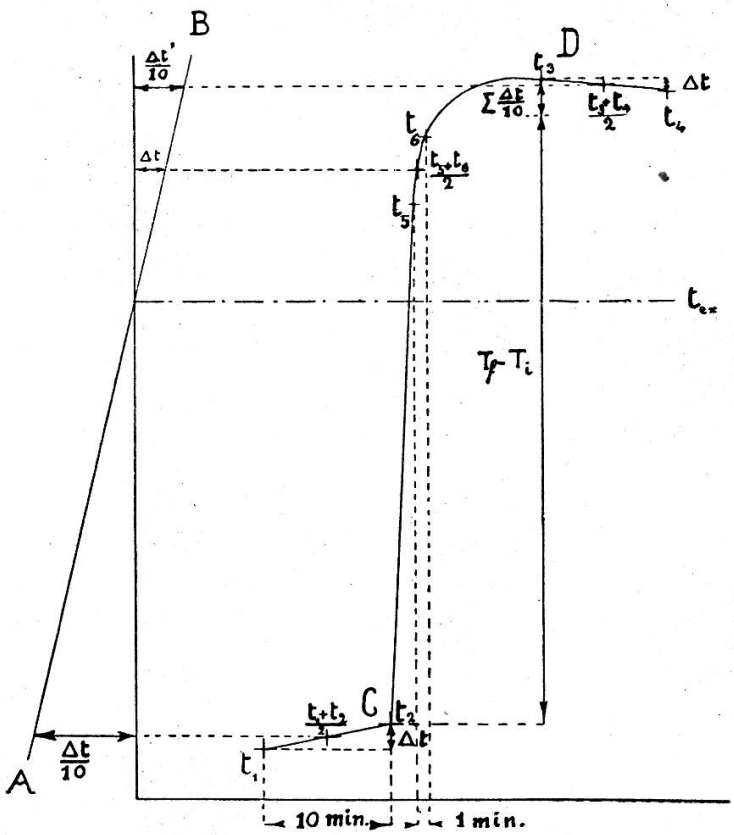


Fig. 20. — Schéma des corrections de convections.

Abscisses : Pour la partie de droite, les abscisses représentent le temps en minutes ; pour celle de gauche, l'élévation de température par minute provenant de la différence de température entre l'enveloppe et le calorimètre.

Ordonnées : Les températures.

t_1 ; t_2 ; t_3 ; t_4 = courbe schématique de la marche de la température du calorimètre pendant une mesure ;

tex = température de l'eau de l'enveloppe ;

$\frac{\Delta t}{10}$ = élévation de température pendant une minute de la période préliminaire provenant de l'échange de calories entre le calorimètre et l'enveloppe.

La troisième période, ou période finale, de t_3 à t_4 est comptée depuis le moment où la température varie de nouveau proportionnellement au temps écoulé et à la différence de température entre le calorimètre et l'enveloppe, c'est à dire depuis le mo-

ment où la courbe apparaît de nouveau comme une droite. Nous procéderons pour cette période exactement comme pour la période préliminaire.

$$\frac{t_4 - t_3}{10} = \frac{\Delta t'}{10}$$

sera par conséquent l'abaissement de température par minute.

Reportons cette valeur en abscisse à la même échelle que Δt de la période préliminaire, en tenant compte du signe, et en prenant pour ordonnée $\frac{t_3 + t_4}{2}$.

En joignant les deux points obtenus par la période préliminaire et la période finale on obtient la droite $\overline{AB}$ qui coupera l'axe des ordonnées à la température t_{ex} de l'enveloppe.

Revenons maintenant à la période principale et divisons CD en intervalles d'une minute chacun. Soit t_5 et t_6 deux températures mesurées à une minute de distance. L'abaissement de température provenant de l'influence de l'enveloppe pendant ce temps est Δt, donné par la droite $\overline{AB}$ pour la température moyenne $\frac{t_5 + t_6}{2}$.

En considérant la fig. 20, nous voyons que pour réduire l'échange de chaleur avec l'enveloppe, il est nécessaire que la température extérieure soit plus voisine de t_3 que de t_2. Cette façon de procéder suppose que la température de l'enveloppe soit constante; en outre, l'expérience a montré que la période principale ne tend vers la droite qu'après de légères fluctuations provenant de ce que certaines parties du calorimètre (les clapets par exemple) ne suivent pas immédiatement les variations de température de l'eau. Cette dernière raison nous a obligé à prolonger toute la mesure de 10 minutes afin d'augmenter la précision de la détermination de la droite de la période finale. Nous ferons encore remarquer que la température extérieure (t_{ex}) telle que nous venons de la trouver par l'intersection de la droite $\overline{AB}$ avec l'axe des ordonnées n'est pas la température réelle de l'eau de l'enveloppe. Elle lui est supérieure de la valeur de la chute de température nécessaire entre le calorimètre proprement dit et son enveloppe, pour enlever les calories produites par l'agitation mécanique.

Donnons, par un exemple numérique, l'ordre de grandeur des quantités qui interviennent dans une mesure et par là fig. 21, le graphique correspondant.

$t_2 = 0{,}1243° =$ température en D ;
$t_1 = 0{,}1019° =$ » en C ;
$\Delta t = t_2 - t_1 = 0{,}0224° =$ augmentation de température pendant 10 minutes sous l'influence de l'enveloppe ;
$t_3 = 2{,}6069° =$ température du point E ;
$t_4 = 2{,}5993° =$ » » G ;
$t_3 - t_4 = \Delta t' = 0{,}0076° =$ abaissement de température pendant 10 minutes sous l'influence de l'enveloppe.

Nous portons les valeurs $\frac{\Delta t}{10}$ et $\frac{\Delta t'}{10}$ en abscisse comme nous l'avons indiqué précédemment. Divisons l'espace de temps entre D et E en minutes (ou en quart de minutes), en mesurant pour chaque intervalle la valeur $\frac{\Delta t}{10}$ correspondante et faisons la somme étendue à tout l'intervalle de D à E ; nous trouvons

$$-\sum \frac{\Delta t}{10} = 0{,}0012 \text{ degrés.}$$

Ce sont les calories échangées entre le calorimètre et son enveloppe.

Soient encore :

$t_3 = 2{,}6069 =$ température en E ;
$t_2 = 0{,}1243 =$ » en D ;
$t_3 - t_2 = 2{,}4826 =$ élévation totale de température.

Retranchons de cette valeur l'influence de l'enveloppe,

$$-\left(-\sum \frac{\Delta t}{10}\right) = +0{,}0012,$$

et nous obtenons

$$\Delta T = 2{,}4838$$

provenant uniquement des calories cédées par le corps au calorimètre.

Il faut encore connaître la capacité calorifique du calorimètre ; le poids du cuivre était de 1022 gr., celui de l'eau de 4595,5 gr.

La chaleur spécifique du cuivre est connue à un ou deux % près; nous l'avons prise égale à 0,095, celle de l'eau égale à un, par définition [1]. Nous avons alors pour la capacité calorifique du calorimètre :

$$\begin{array}{lll} 1022 \times 0{,}095 & = & 97{,}2 \text{ calories par degré ;} \\ 4595{,}5 \times 1 & = & 4595{,}5 \quad \text{»} \quad \text{»} \quad \text{»} \\ \hline & & 4692{,}7 \text{ calories par degré.} \end{array}$$

On voit que la capacité calorifique du cuivre n'est que le 2 % de celle de l'eau. Il faudrait par conséquent connaitre la chaleur spécifique du cuivre à 5 % près, pour connaître la capacité calorifique avec une exactitude absolue égale au millième.

Mais comme nous l'avons vu à la page 384, t. XLII, nous n'avons cherché à atteindre une précision du dix-millième qu'en valeur relative, nous contenant pour les valeurs absolues d'une précision de quelques pour mille. La chaleur spécifique du cuivre est donc connue avec une précision largement suffisante.

La capacité du calorimètre multipliée par l'élévation de température ΔT corrigée donne les calories dégagées par le corps :

$$4692{,}7 \times 2{,}4838 = 11655{,}83.$$

Nous aurons donc pour la chaleur spécifique moyenne :

$$Cm = \frac{4692{,}7 \times 2{,}4838}{230{,}27 \times 407{,}62} = 0{,}12400,$$

[1]) Nous avons en effet observé dans le voisinage de 15°. Un écart de température de 1° introduit une erreur de 0.3 ‰. L'élévation de température totale est au maximum de 3°; l'erreur absolue que l'on fait en négligeant la variation de la chaleur spécifique de l'eau est donc au plus de $0{,}3 \cdot \frac{3}{2} = 0{,}45$ ‰. La discontinuité des chaleurs spécifiées vraies, dont la détermination demande une grande exactitude, ne dépend que des tangentes aux courbes des chaleurs spécifiques moyennes au point Θ. Or, les mesures déterminant ces derniers s'opèrent quasi aux mêmes températures de l'eau du calorimètre, vu qu'avant chaque expérience cette eau était ramenée à 15,5° C, et que l'élévation de température provoquée par la calorimètrie reste sensiblement la même pour des points voisins.

où

4692,7 est la capacité calorifique du calorimètre ;
2,4838 » l'élévation de température de l'eau du calorimètre provenant des calories cédées par le corps ;
230,27 » le poids du corps ;
407,62 » la différence entre la température que le corps avait dans le four et celle qu'il avait dans l'eau ;
Cm » la chaleur spécifique moyenne entre la température du four et la température finale du calorimètre.

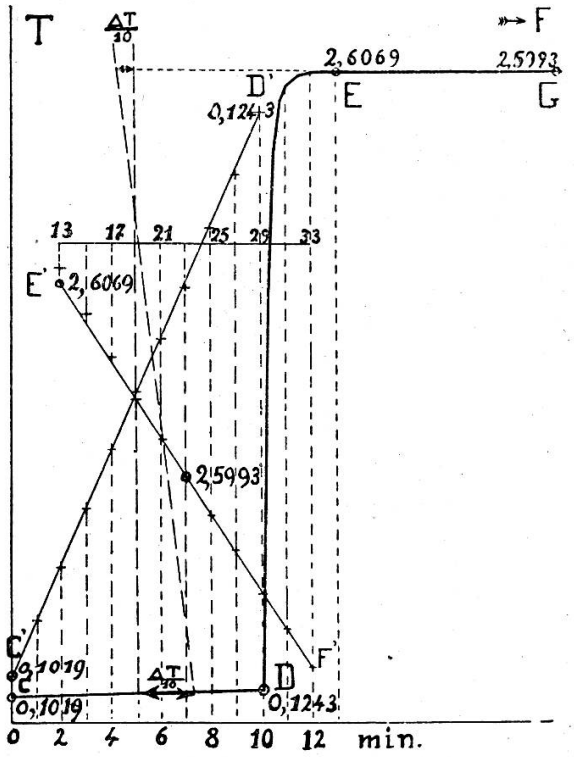


Fig. 21. — Graphique d'une calorimétrie.

Nous avons porté les mesures faites sur la droite $\overline{CD}$ à une échelle des ordonnées 10 fois plus grande en $\overline{C'D'}$. Ceci permet de déterminer le point D avec une plus grande exactitude. Nous avons procédé de la même façon pour la droite EF et avons en outre réduit les abscisses dans le rapport de 2 : 1 pour avoir les 20 min. dans le même espace.

Nous avons porté les valeurs des chaleurs spécifiques moyennes se rapportant aux intervalles mesurés en fonction de la température supérieure de cet intervalle; la température inférieure ayant été au préalable ramenée pour tous les cas à 16 degrés. Nous verrons plus loin qu'il est intéressant de connaître aussi la chaleur spécifique vraie.

Nous entendons par là la quantité

$$C_v = \frac{1}{m}\frac{dq}{dt},$$

où m est la masse et dq la quantité de chaleur qu'il faut communiquer au corps à partir d'une température t pour lui donner la température $t + dt$.

Nous nous proposons maintenant de chercher une formule permettant de ramener les valeurs des chaleurs spécifiques moyennes à une même température finale de 16°.

Il faut, pour l'utilisation commode des expériences, que toutes les chaleurs spécifiques moyennes soient rapportées à la même température inférieure, 16° par exemple. Or, les expériences ne remplissent pas tout à fait cette condition. La température, qui est celle de l'eau du calorimètre après la mesure, varie en effet dans un intervalle de 2°.

Nous aurons pour la chaleur spécifique moyenne entre 16° et T :

$$Cm = C_{16}\frac{Tf - T_{16}}{T - T_{16}} + C_{cal.}\frac{T - Tf}{T - T_{16}},$$

que nous pouvons écrire :

$$C_m = C_{16}\frac{Tf - T_{16}}{T - T_{16}} - \frac{Tf - T_{16}}{T - T_{16}}C_{cal.} + C_{cal.},$$

d'où le terme correctif :

$$C_{16}\cdot\frac{Tf - T_{16}}{T - T_{16}} - C_{cal.}\frac{Tf - T_{16}}{T - T_{16}},$$

où :

Tf = température finale dans l'exp. considérée ;
T_{16} = 16 degrés centigrades ;
T = température du corps dans le four ;
C_{16} = chaleur spécifique à 16 degrés ;
$C_{cal.}$ = chaleur spécifique mesurée au calorimètre entre T et Tf degrés.

La plus grande correction a été de 8 dix-millièmes de la chaleur spécifique moyenne. Elle a été faite.

(A suivre).