

L'appareil (fig. 8) comporte un réservoir en porcelaine, dont la tubulure est assez large pour laisser passer le tube d'arrivée du gaz qui pénètre jusqu'au fond du réservoir ; ce dispositif augmente considérablement l'influence de l'espace nuisible, et par suite diminue la précision des déterminations.

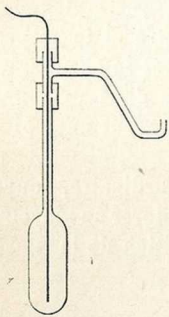


Fig. 8.

Cette méthode convient surtout pour les expériences sur les densités de vapeur qui se font dans le même appareil ; elle permet alors d'avoir une idée approchée des températures auxquelles on expérimente.

Crafts et Meier ont ainsi déterminé les variations de densité de la vapeur d'iode en fonction de température.

Regnault avait proposé antérieurement, sans l'employer d'ailleurs, une méthode analogue :

1° On remplit d'hydrogène un récipient en fer porté à la température que l'on veut mesurer, on balaye cet hydrogène par un courant d'air ; à sa sortie du réservoir métallique, l'hydrogène passe sur une colonne de cuivre portée au rouge, et l'eau formée est absorbée par des tubes à ponce sulfurique et pesée. Ce procédé, très compliqué, est mauvais à cause de la perméabilité du fer aux températures élevées.

Il a en même temps indiqué la méthode suivante :

2° On prend une bouteille en fer contenant du mercure ; le vase étant incomplètement fermé, on chauffe à la température cherchée, on laisse refroidir et on pèse le mercure restant. Cette méthode est encore défectueuse par suite de la perméabilité du fer aux températures élevées ; l'hydrogène des gaz du foyer pourrait



pénétrer à l'intérieur du récipient et chasser une quantité équivalente de vapeur de mercure.

*Méthodes de H. Sainte-Claire-Deville.* — 1° Ce savant a cherché en premier lieu à mesurer la température par un procédé analogue à celui de la détermination des densités de vapeur de Dumas. Il prenait un ballon en porcelaine plein d'air, et le faisait chauffer dans l'enceinte dont il s'agissait de déterminer la température, et le fermait au chalumeau oxhydrique par la soudure autogène. Il mesurait l'air restant en ouvrant le ballon sur l'eau et en pesant l'eau entrée, ou bien il déterminait simplement la perte du poids du ballon avant et après chauffage.

Des expériences faites sur le point d'ébullition du cadmium ont donné 860°; les données du calcul étaient les suivantes :

$$\begin{aligned} H &= 766^{\text{mm}},4, \\ \text{Volume du ballon} &= 285 \text{ centimètres cubes,} \\ \text{— air resté} &= 72 \quad \text{—} \end{aligned}$$

Voici d'ailleurs comment peut être conduit le calcul.

Soit 17° la température ambiante;  $T_0 = 273^\circ + 17^\circ = 290^\circ$ .

$$T' = 290 \times \frac{285}{72} = 1150^\circ$$

La correction due à la dilatation de la porcelaine est :

$$0,0000135 \times 850 = 13^\circ$$

Ce qui donne pour la température d'ébullition du cadmium :

$$t = 1150^\circ - 273^\circ - 13^\circ - 86,4^\circ$$

(1) Ce résultat diffère un peu de celui donné par Sainte-Claire-Deville parce qu'on a pris comme coefficient de dilatation de la porcelaine les derniers nombres obtenus; de plus, la température ambiante admise 17° diffère peut-être de la température réelle de l'expérience qui n'est pas donnée.

Le nombre 860 est trop fort; il y a dans ces expériences deux causes d'erreurs possibles : le chauffage non uniforme par suite du rayonnement, et la possibilité de l'existence de vapeur d'eau dans le ballon.

De plus, le faible poids de l'air et la difficulté de fermer le récipient d'une façon absolument étanche rendent les expériences très délicates.

2° Dans une seconde méthode qui a l'avantage de remplacer l'air par une vapeur très lourde, Deville est revenu à l'idée de Regnault consistant à utiliser la vapeur de mercure; mais il s'est heurté à une difficulté pratique. Il avait remplacé les récipients perméables en fer par des récipients en porcelaine : le mercure se condensait dans le col du pyromètre et retombait en gouttelettes froides qui amenaient la rupture du réservoir.

Pour cette raison, il abandonna le mercure et le remplaça par l'iode : le retour d'un liquide froid était complètement évité à cause du voisinage du point d'ébullition de ce corps (175°) et de son point de fusion (113°). Un grand nombre d'expériences furent faites par cette méthode; le point d'ébullition du zinc par exemple fut trouvé égal à 1039°.

Les données étant

$$H = 758^{\text{mm}},22$$

Volume du ballon. . . . .	=	277 centimètres cubes.
Augmentation de poids. Iode-air . . . . .	=	0 <sup>gr</sup> ,299
Volume de l'air restant . . . . .	=	2 <sup>cc</sup> ,16
Densité de vapeur d'iode. . . . .	=	8 <sup>cc</sup> ,716

on peut conduire le calcul de la manière suivante.

Si la température ambiante est 17°, le poids théorique de la vapeur d'iode contenu dans le ballon à cette température serait :

$$1,293 \times 8,716 \times 0,277 \times \frac{273}{290} = 28^{\text{gr}},92$$





Le poids d'iode resté dans le réservoir est, en tenant compte de la correction à faire résultant des 2<sup>cc</sup>,16 d'air qui occupent 8<sup>cc</sup>,9 à 930° :

$$0,299 + 1,293 \left( 0,277 - 0,00216 \right) \frac{273}{290} = 0,634.$$

S'il n'y avait pas eu d'air, le poids aurait été :

$$0,634 \times \frac{277 + 8,9}{277} = 0,652.$$

$$\frac{T'}{T_0} = \frac{2,920}{0,652},$$

$$T = 1\ 290^{\circ}.$$

Faisant la correction due à la dilatation de la porcelaine (15°), on a finalement :

$$T' = 1\ 290 - 273 - 15 = 1\ 002^{\circ}.$$

La différence entre le résultat de ce calcul et celui de Deville provient de raisons analogues à celles qui ont été signalées plus haut (p. 73, note 1).

Cette méthode est entièrement fautive, car l'iode ne suit pas les lois de Mariotte et de Gay-Lussac. La densité de vapeur de ce corps décroît avec la température, ce que l'on attribue à un dédoublement de la molécule d'iode. Ce fait a été établi par Crafts et Meier et confirmé par M. Troost.

Températures . . . . .	445°	850°	1 030°	1 275°	1 390°
Densités. . . . .	8,75	8,08	7	5,76	5,30
$\frac{D_1}{D_{445}}$ . . . . .	1	0,92	0,80	0,66	0,60

M. Troost a trouvé 5,70 à la température de 1 240°.

Si dans le calcul précédent, on prend 7,8 pour la densité de l'iode au point d'ébullition du zinc, on trouve



une température plus basse de  $150^{\circ}$ , qui serait alors beaucoup trop faible.

*Méthode de M. Daniel Berthelot.* — Toutes les méthodes précédentes sont limitées par l'impossibilité de réaliser des enveloppes solides résistant à des températures supérieures à  $1500^{\circ}$ . M. D. Berthelot a imaginé un procédé qui, au moins en théorie, peut être appliqué à des températures aussi élevées que possible, parce qu'il ne suppose pas d'enveloppe au gaz, ou au moins d'enveloppe à la même température. Il repose sur la variation d'indice de réfraction d'une masse gazeuse échauffée à pression constante ; la vitesse de la lumière dépend de la nature chimique et de la densité de ce milieu, mais est indépendante de son état physique. Un gaz, un liquide, un solide d'une même nature chimique produisent un retard de la lumière dépendant seulement de la quantité de matière traversée ; cette loi, sensiblement vraie pour des corps quelconques, doit être absolument rigoureuse pour des corps approchant de l'état gazeux parfait. On mesure ce retard par le déplacement des franges d'interférence entre deux faisceaux de lumière parallèles, l'un traversant le gaz chaud, l'autre le gaz froid. En réalité, M. D. Berthelot emploie une méthode de réduction au zéro : il annule le déplacement de la frange en faisant varier à température constante la pression du gaz froid jusqu'à ce que sa densité soit égale à celle du gaz dans la branche chaude qui garde une pression constante.

*Appareil.* — Une difficulté provient de la nécessité de séparer la lumière en deux faisceaux parallèles, puis de les réunir sans leur donner une différence de marche qui rende les franges invisibles en lumière blanche. On y arrive de la façon suivante (voir fig. 9).

Un rayon lumineux *ab* tombe sur un miroir *MM'*, qui

le dédouble en deux rayons parallèles  $bf$  et  $cd$ ; pour séparer les faisceaux de manière à pouvoir installer des appareils sur leur parcours, un prisme  $P$  donne au rayon  $bf$  la direction  $gh$ : on peut ainsi obtenir un écartement de 92 millimètres. Un deuxième prisme  $P_1$  ramène le rayon  $cd$  suivant  $lm$ , et après réflexion sur un

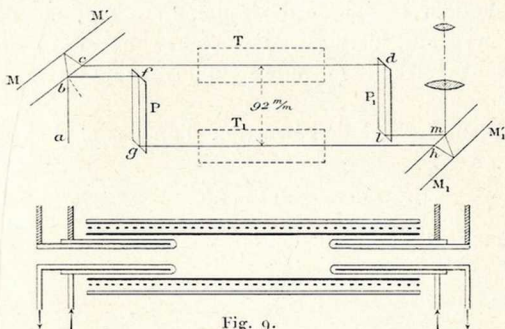


Fig. 9.

deuxième miroir  $M_1M'_1$ , on observe les franges dans une lunette réglée sur l'infini. Les tubes contenant les gaz sont placés en  $T$  et  $T_1$ .

Il faut naturellement que les prismes  $P$  et  $P_1$  soient parfaitement travaillés. On fait d'abord un premier réglage en lumière jaune, puis on achève en lumière blanche.

Le tube à pression variable est fermé par deux glaces, de même que le tube chaud; ces quatre glaces doivent être absolument identiques. Le tube chaud est chauffé par un bain de vapeur aux basses températures, par le courant électrique traversant une spirale incandescente aux températures élevées.

Mais une difficulté provient de ce que dans le tube chaud, il existe une région à température variable entre la zone chaude et l'atmosphère froide.

Pour éliminer l'influence de cette zone variable, il y a dans l'intérieur du tube chaud deux tubes à circulation d'eau froide dont on peut faire changer la distance ; on admet que la région variable reste semblable et que la différence de distance entre les deux tubes donne la colonne chaude réellement utilisée. Il en résulte que la longueur comparée de la colonne chaude et de la colonne froide (cette dernière étant constante) ne sont pas les mêmes : la formule à employer sera un peu plus compliquée.

$n$  étant l'indice de réfraction d'un gaz et  $d$  sa densité, on a :

$$n - 1 = kd.$$

Dans le tube à pression constante,

$$\frac{d'}{d_0} = \frac{T_0}{T}$$

et dans le tube à température constante,

$$\frac{d_1}{d_0} = \frac{p}{p_0}.$$

Pour obtenir l'invariabilité des franges, il faut que :

$$(n_1 - n_0) L = (n' - n_0)l,$$

$L$  étant la longueur du tube à température constante, et  $l$  le déplacement du tube chaud.

$$k(d_1 - d_0)L = k(d' - d_0)l$$

$$L \left( \frac{d_1}{d_0} - 1 \right) = l \left( \frac{d'}{d_0} - 1 \right)$$

$$L \left( \frac{p}{p_0} - 1 \right) = l \left( \frac{T_0}{T} - 1 \right)$$

expression qui donne une relation entre les pressions et les températures.



Cette méthode, employée pour le contrôle des points d'ébullition, a donné les résultats suivants qui sont rapprochés des résultats calculés d'après les anciennes expériences de Regnault.

	Pression.	Température observée.	Température calculée.
Alcool. . . . .	741 <sup>mm</sup> ,5	77°,69	77°,64
Eau. . . . .	740 <sup>mm</sup> ,1	99°,2	99°,20
— . . . . .	761 <sup>mm</sup> ,04	100°,01	100°,01
Aniline . . . . .	746 <sup>mm</sup> ,48	183°,62	183°,54
— . . . . .	760 <sup>mm</sup> ,91	184°,5	184°,28

M. Berthelot a gradué par le même procédé un couple dont il s'est servi pour déterminer les points de fusion de l'argent, du cuivre, de l'or, et la température d'ébullition du zinc :

Argent. . . . .	962°
Or . . . . .	1064°
Zinc. . . . .	910°

Sauf pour le zinc, les nombres trouvés sont identiques à ceux qui résultent des meilleures déterminations faites par d'autres méthodes. La différence observée pour le zinc tient probablement au rayonnement des parois du vase contenant le métal.

**Points fixes.** — Les points fixes qui seront employés pour la graduation des autres pyromètres doivent être choisis parmi les déterminations de température faites avec le thermomètre à gaz. De celles qui viennent d'être passées en revue, on ne peut guère recommander que les suivants :

*Soufre.* — (Ebullition) 445° sous la pression de 760 millimètres avec une variation de 0°,095 par changement de

1 millimètre de mercure dans la pression atmosphérique.

Le point d'ébullition du soufre a été l'objet de quatre séries de déterminations distinctes.

Regnault. . . . .	448
Crafts. . . . .	445
Callendar . . . . .	444,5
Chappuis et Harker. . . . .	445,2

Le nombre de Regnault a été obtenu en plongeant le réservoir du thermomètre dans le soufre liquide; ce liquide a pu se surchauffer et donner un nombre trop fort. Les trois autres déterminations très concordantes ont été obtenues dans la vapeur. Elles conduisent au nombre moyen 445, qui doit être exact à moins de 0°,5 près.

*Zinc.* — (Ébullition) 930° avec une variation de 0°,15 degré par changement de 1 millimètre dans la pression atmosphérique.

Le point d'ébullition du zinc comme celui du soufre a été l'objet de mesures nombreuses,

E. Becquerel . . . . .	930° et 890°
H. Saint-Claire-Deville . . . . .	915 à 945
Barus. . . . .	926 et 931
Violle. . . . .	929,6
D. Berthelot. . . . .	910

Les nombres de Violle et Barus qui semblent mériter le plus de confiance conduisent à adopter le nombre approché 930 qui doit être exact à environ 5° près.

On a laissé de côté dans le tableau ci-dessus les déterminations de H. Sainte-Claire-Deville faites avec la vapeur d'iode et le thermomètre à acide carbonique qui donnent des nombres de 100° plus élevés et certainement beaucoup trop forts.



*Or.* — (Fusion) 1065.

Les déterminations du point de fusion de l'or également assez nombreuses sont moins concordantes encore que celles du point d'ébullition du zinc.

Pouillet. . . . .	1180°
E. Becquerel . . . . .	1092 et 1037
Violle . . . . .	1045
Holborn et Wien. . . . .	de 1070 à 1075
Heycock et Neville. . . . .	1062
D. Berthelot. . . . .	1064

Les quatre dernières séries d'expériences semblent *a priori* mériter une confiance égale. Mais la comparaison entre le point de fusion de l'or de M. Violle 1045 et son point de fusion de l'argent 954 ne donnent qu'un écart de 90°. Or, il est facile au moyen des couples thermo-électriques d'établir d'une façon certaine que l'écart entre ces deux températures est supérieur à 100° tout en différant fort peu. Or, les expériences de M. Violle sur le point de fusion de l'argent sont des deux celles qui méritent le plus de confiance. En les prenant comme point de départ on arriverait à 1060° pour la fusion de l'or.

En se limitant alors aux trois dernières séries, on peut prendre le nombre approché 1065 qui ne doit pas comporter une erreur supérieure à 10°.

*Argent.* — (Fusion) 962.

Le point de fusion de ce métal est d'un emploi moins avantageux que celui de l'or, en raison de sa volatilité qui ne permet pas de le chauffer au voisinage de fils de platine (couple thermo-électrique) sans les altérer profondément et aussi de son altérabilité plus grande que celle de l'or. Dans les atmosphères réductrices, au contact de matières siliceuses, son point de fusion s'abaisse





notablement par suite vraisemblablement d'une absorption de silicium comme cela arrive avec le platine.

Le point de fusion de l'argent est un de ceux qui a été le plus fréquemment déterminé.

Pouillet . . . . .	1000°
E. Becquerel. . . . .	960 et 916
Violle . . . . .	954
Holborn et Wien . . . . .	970
Heycock et Neville . . . . .	960,5
D. Berthelot . . . . .	962

Les quatre dernières déterminations qui semblent mériter une confiance analogue conduisaient à un chiffre moyen de 962°, qui doit certainement être exact à moins de 10° près, très vraisemblablement même à moins de 5°.

*Platine.* — 1780.

Le point de fusion du platine a été déterminé deux fois par Violle d'abord, puis par Holborn et Wien. Les résultats n'ont différé que de 1°, c'est-à-dire ont été pratiquement identiques. On ne doit néanmoins considérer cet accord que comme un accident heureux, qui ne peut donner aucune indication sur la précision de la détermination de ce point de fusion. Les mesures expérimentales et surtout les extrapolations indispensables comportent des incertitudes autrement grandes que l'on ne saurait évaluer *à priori*. Une erreur de 25° ne serait pas incompatible avec la précision des mesures faites.

On peut quelquefois se proposer de graduer un pyromètre jusqu'au voisinage de la température ambiante, bien que dans ces cas l'emploi du thermomètre à mercure doive être préféré. On pourra alors employer les deux points d'ébullition de l'eau et de la naphthaline.

*Eau*, 100° avec une variation de 0,04 par changement de 1 millimètre dans la pression atmosphérique.

*Naphtaline*, 218°, avec une variation de 0,06 degré par changement de 1 millimètre dans la pression atmosphérique.

*Sels métalliques.* — Les différents points fixes qui viennent d'être indiqués ne sont pas tous d'un emploi très commode. Il serait préférable d'avoir, au lieu des métaux, des sels métalliques pour la détermination des points fixes. Ces sels en effet sont la plupart sans action sur le platine, ce qui est un grand avantage pour la graduation des couples thermo-électriques. Il n'y en a pas malheureusement dont les points de fusion aient été déterminés jusqu'ici d'une façon suffisamment précise.

Parmi les plus intéressants à étudier, à ce point de vue on peut citer les suivants :

1 mol. Na Cl + 1 mol. KCl . . . . .	Vers	650°
Na Cl . . . . .	—	800
Na <sup>2</sup> O SO <sup>3</sup> . . . . .	—	900
Ph <sup>2</sup> O <sup>5</sup> . 2Na <sup>2</sup> O . . . . .	—	1000
MgO. SO <sup>3</sup> . . . . .	—	1150
SiO <sup>2</sup> . CaO. . . . .	—	1700

*Tableaux des points fixes.* — Dans l'état actuel les points fixes auxquels on doit donner la préférence sont résumés dans le tableau ci-dessous.

	Ebullition	Fusion
Eau . . . . .	100°	
Naphtaline . . . . .	218	
Soufre. . . . .	445	
Zinc . . . . .	930	
Argent. . . . .		962°
Or. . . . .		1065
Platine. . . . .		1780

## CHAPITRE IV

### PYROMÈTRE CALORIMÉTRIQUE

**Principe.** — Un poids  $p$  d'un corps, porté à une température  $T$ , est jeté dans un calorimètre contenant de l'eau à une température  $t_0$ . Soit  $t_1$  la température finale commune du corps et de l'eau.  $P$  étant le poids en eau des corps en présence (eau, vase calorimétrique, thermomètre, etc.) qui se sont élevés de  $t_0$  à  $t_1$ ,  $L_1^T$  la chaleur d'échauffement de l'unité du poids du corps entre  $t_1$  et  $T$ , on a :

$$L_1^T \times p = P (t_1 - t_0).$$

Si l'on prend pour origine des températures le zéro du thermomètre centigrade, la chaleur d'échauffement de l'unité de poids du corps à la température  $T$  sera :

$$L_1^T = L_{t_1}^T + L_0^t.$$

La quantité  $L_0^t$  est facile à calculer, parce que les chaleurs spécifiques à basse température sont suffisamment connues :

$$L_0^t = ct_1.$$

L'expression de la chaleur totale devient :

$$L_0^T = \frac{P(t_1 - t_0)}{p} + ct_1.$$

$t_1$  et  $t_0$  sont données par la lecture directe du thermomètre.

La valeur du second membre est donc entièrement connue, et par suite celle du premier qui lui est égale.





PLATINE

Si des expériences antérieures ont fait reconnaître la valeur de la chaleur d'échauffement  $L_0^T$  pour les différentes températures, on pourra de la connaissance de  $L_0^T$  arriver à celle de T. Il suffira de tracer une courbe à grande échelle dont les abscisses sont les températures, les ordonnées la chaleur d'échauffement, et de chercher sur cette courbe le point dont l'abscisse a la valeur donnée par l'expérience calorimétrique.

*Choix du métal.* — Trois métaux ont été proposés : le platine, le fer et le nickel.

**Platine.** — Ce métal, proposé par Pouillet, a été repris par M. Violle. Il est de beaucoup préférable aux autres métaux ; sa chaleur d'échauffement a été comparée directement aux indications du thermomètre à air ; ce métal peut être reproduit identique à lui-même. L'iridium, que le platine du commerce renferme souvent, a la même chaleur spécifique. Le prix élevé de ces substances est un obstacle à leur emploi courant dans les usines ; il faut au moins, pour un calorimètre d'un litre, une masse de 100 grammes de platine, — soit 500 francs sous un volume de 5 centimètres cubes, — très facile à perdre ou à faire disparaître.

M. Violle a déterminé la chaleur d'échauffement du platine de 0° à 1 200° et l'a calculée par extrapolation jusqu'à 1 800° :

100° . . . . .	3 <sup>cal</sup> ,23	1000° . . . . .	37 <sup>cal</sup> ,7
200 . . . . .	6,58	1100 . . . . .	42,13
300 . . . . .	9,75	1200 . . . . .	46,65
400 . . . . .	13,64	1300 . . . . .	51,35
500 . . . . .	17,35	1400 . . . . .	56,14
600 . . . . .	21,18	1500 . . . . .	61,05
700 . . . . .	25,13	1600 . . . . .	66,08
800 . . . . .	29,20	1700 . . . . .	71,23
900 . . . . .	33,39	1800 . . . . .	76,50

PYROMÈTRE CALORIMÉTRIQUE

**Fer.** — Regnault, dans une étude faite pour la Compagnie Parisienne du gaz, avait proposé et fait adopter le fer, en lui attribuant une chaleur spécifique de 0,126, tandis qu'elle est à 0° de 0,106. Il employait un cube de 7 centimètres de côté qui était introduit dans les fours à l'aide de longues barres de fer. Le calorimètre était en bois, et d'une contenance de 4 litres.

Différents expérimentateurs ont déterminé la chaleur d'échauffement du fer; aux températures élevées la concordance n'est pas parfaite entre les résultats.

TEMPÉRATURE	Post	PIONCHON	EUCHÈNE	CHALEUR spécifique constante.
degrés.	calories.	calories.	calories.	calories.
100	10,8	11,0	11,0	10,8
200	22,0	22,5	23,0	21,5
300	35,0	36,5	37,0	32,5
400	39,5	41,5	42,0	43,0
500	67,5	68,5	69,5	54,0
600	86,0	87,5	84,0	65,0
700	108,0	111,5	106,0	76,0
800	132,0	137,0	131,0	87,0
900	157,0	157,5	151,5	98,0
1 000	187,5	179,0	173,0	109,0

Mais ce métal ne convient aucunement pour un pareil usage, en raison d'abord de sa grande oxydabilité. Il se forme à chaque chauffage une croûte d'oxyde qui se détache par l'immersion dans l'eau, de sorte que le poids du métal varie d'une opération à l'autre. En outre le fer, surtout quand il renferme du carbone, présente des changements d'état accompagnés pendant le chauffage d'une grande absorption de chaleur latente. Au refroidissement dans l'eau il se produit une trempe qui peut irrégulièrement empêcher les transformations inverses.

**Nickel.** — Au Congrès de l'Industrie du gaz de 1889,



M. H. Le Chatelier a proposé le nickel, qui est peu oxydable jusqu'à 100° et qui, au-dessus de 400°, ne présente pas de changement d'états comme le fer.

La chaleur d'échauffement du nickel a été déterminée par M. Pionchon, d'une part; par MM. Euchène et Biju-Duval, d'autre part.

TEMPÉRATURE	PIONCHON	EUCHÈNE
degrés.	calories.	calories.
100	11,0	12,0
200	22,5	24,0
300	42,0	37,0
400	52,0	50,0
500	65,5	63,5
600	78,5	75,0
700	92,5	90,0
800	107,0	103,0
900	123,0	117,5
1 000	138,5	134,0

Les écarts observés tiennent très probablement en partie aux impuretés que peut contenir le nickel.

**Calorimètres.** — 1° Dans les laboratoires, on emploie avec la masse de platine le calorimètre de M. Berthelot dont on trouvera la description dans les *Annales de chimie et de physique*<sup>1</sup> (fig. 10). Les thermomètres employés pour mesurer l'élévation de température doivent être très sensibles, pour que l'on puisse se contenter d'une élévation de 2 à 4°, de façon à rendre négligeable la correction du refroidissement. Si l'on emploie, par exemple, un thermomètre donnant le centième de degré, la masse de platine devra être environ la vingtième partie de la masse de l'eau du calorimètre.

(1) 4<sup>e</sup> série, t. XXIX, p. 109. — 5<sup>e</sup> série : t. V, p. 5; t. X, p. 433 et 447; t. XII, p. 550.



2° Dans l'industrie, où les mesures sont faites avec une moindre précision, et où il faut tenir compte des frais d'installation des appareils, on emploiera du nickel, un thermomètre au dixième de degré et un calorimètre en zinc qui peut être fait sur place. Une installation semblable peut revenir à une vingtaine de francs. On emploiera une masse de nickel égale à la vingtième partie du poids de l'eau du calorimètre.

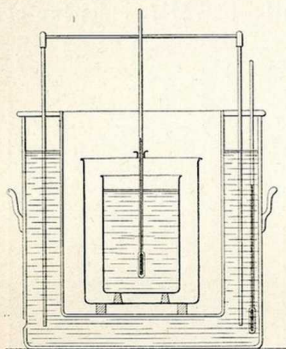


Fig. 10.

Les calorimètres employés à la Compagnie Parisienne du gaz dérivent du calorimètre de M. Berthelot. Ce sont également des calorimètres à enveloppe d'eau. Il en existe deux modèles.

Les calorimètres employés à la Compagnie Parisienne du gaz dérivent du calorimètre de M. Berthelot. Ce sont également des calorimètres à enveloppe d'eau. Il en existe deux modèles.

Calorimètres à enveloppe d'eau (fig. 11 et 12). — Ces

Calorimètres à enveloppe d'eau (fig. 11 et 12). — Ces

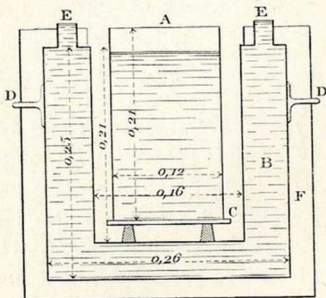


Fig. 11.

A, vase cylindrique en cuivre mince ; B, enveloppe remplie d'eau ; C, support en bois ; D, poignées ; E, tubulures de remplissage ; F, garniture en feutre.

appareils comprennent un calorimètre cylindrique de la

contenance de deux litres, en zinc ou en cuivre ; une double enveloppe cylindrique du même métal contenant de l'eau et entourée de feutre à l'extérieur. Le calorimètre repose sur cette enveloppe au moyen d'un support

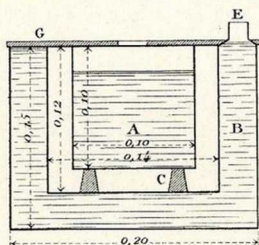


Fig. 12.

A, vase en zinc ; B, enveloppe pleine d'eau ; C, supports en liège ; E, tubulure de remplissage ; G, couvercle en carton.

en bois. Un thermomètre au  $1/5^{\circ}$  de degré à petit réservoir de mercure et d'une assez grande longueur, sert d'agitateur. Le corps thermométrique est un index de

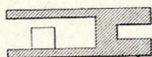


Fig. 13.

nickel d'un poids égal au  $1/10^{\circ}$  du poids de l'eau, soit 200 grammes, de manière à avoir des écarts de températures importants et faciles à apprécier par les ouvriers qui font les mesures.

En règle générale, il faut éviter de placer le corps thermométrique sur la sole du four. L'index de nickel qui est pris sous la forme de petits cylindres ayant de 15 à 25 millimètres de diamètre et de 10 à 30 millimètres de hauteur repose pour l'isoler de la sole dans un creuset de nickel muni d'un pied et de deux pattes fixées un peu au-dessus du centre de gravité. Quand il

a été chauffé pendant une demi-heure, un opérateur retire le creuset avec une tringle à fourche, et un autre opérateur saisit ce creuset avec une pince pour le renverser dans le calorimètre.

On n'emploie pas de creuset en fer, parce que ce métal s'oxyde et laisse détacher des paillettes qui, en tombant dans l'eau du calorimètre, fausseraient l'essai. Au lieu d'un creuset en nickel on peut employer des pièces en terre réfractaire de la forme ci-dessus (fig. 13).

*Précision des mesures.* — M. Biju-Duval a fait une série d'expériences pour se rendre compte des causes d'erreurs que comportait l'emploi du calorimètre en comparant ses indications à celles du pyromètre thermo-électrique de M. Le Chatelier. Les expériences ont été faites en faisant varier les conditions suivantes.

Emploi du thermomètre au  $1/5^{\circ}$  ou au  $1/50^{\circ}$  de degré.

Emploi du vieux calorimètre en bois des usines ou du calorimètre à enveloppe d'eau

Emploi du fer ou du nickel.

I. *Expérience.* — Ancien calorimètre en bois des usines. Fer. Thermomètre au  $1/5^{\circ}$  de degré.

$$\begin{aligned} P &= 10\,000 \text{ gr} \\ p &= 1\,031 \text{ gr} \\ t_0 &= 20^{\circ},8 \\ t_1 &= 36^{\circ},2 \\ Q_0^1 &= 153^{\text{cal}},5 \end{aligned}$$

Température calculée :

Chaleur spécifique constante du fer. . .	= 0,108	$t = 1\,420^{\circ}$
— — — . . . . .	= 0,126	= $1\,210^{\circ}$
Chaleur d'échauffement d'après Biju-Duval. . .	=	$915^{\circ}$
Pyromètre thermo-électrique . . . . .		$970^{\circ}$

On voit donc que les chaleurs spécifiques constantes





même avec la correction proposée par Regnault donnent des températures tout à fait exagérées. Avec la courbe des chaleurs d'échauffement la température trouvée est trop basse à cause des pertes de chaleur suivantes :

- 1° Absorption de chaleur par les parois en bois ;
- 2° Rayonnement du cube de fer pendant le transfert ;
- 3° Refroidissement de l'eau du calorimètre dont la température dépasse de 16° la température ambiante.

Les expériences suivantes ont été faites avec le thermomètre au 1/50° de degré ; l'index de nickel est protégé contre le rayonnement par un creuset. On a comparé les deux calorimètres.

## II. Essai avec le calorimètre en bois.

$$\begin{aligned}
 T &= 975^{\circ} \text{ au pyromètre thermo-électrique.} \\
 P &= 10\,000 \text{ grammes.} \\
 p &= 145 \text{ —} \\
 t_0 &= 20^{\circ},21 \\
 t_1 &= 21^{\circ},99 \\
 L_0^T &= 125 \text{ calories.} \\
 L_1^T &= 130 \text{ calories d'après le tracé graphique à } 975^{\circ}.
 \end{aligned}$$

La différence est 5 calories, soit 4 p. 100 de perte due à l'enveloppe.

## III. Essai avec le calorimètre à enveloppe d'eau.

$$\begin{aligned}
 T &= 985^{\circ} \\
 P &= 2\,000 \text{ grammes.} \\
 p &= 48^{\text{gr}},4 \\
 t_0 &= 18^{\circ},86 \\
 t_1 &= 21^{\circ},95 \\
 L_0^T &= 130 \text{ calories.} \\
 L_1^T &= 131^{\text{cal}},5 \text{ d'après le tracé graphique à } 985^{\circ}.
 \end{aligned}$$

La différence est 1<sup>cal</sup>,5, soit une perte de 1,11 p. 100

seulement quand on emploie un calorimètre soigné et un thermomètre au  $1/50^{\circ}$  de degré. Ce qui correspond à une incertitude de moins de  $10^{\circ}$  sur les températures. Avec le thermomètre au  $1/10^{\circ}$  de degré qui nécessite une plus forte élévation de l'eau du calorimètre, il faudra compter sur une incertitude de  $25^{\circ}$ .

**Conditions d'emploi.** — Les avantages du pyromètre calorimétrique sont :

- 1° Son bas prix de revient;
- 2° La facilité de son emploi qui permet de le mettre entre les mains d'un ouvrier.

Les inconvénients sont :

- 1° Le temps nécessaire pour une mesure, une demi-heure environ ;
- 2° L'impossibilité de faire des observations continues ;
- 3° L'impossibilité de dépasser  $1000^{\circ}$  avec l'emploi de l'index en nickel.

Son emploi ne semble pas devoir être recommandé pour les laboratoires.

Il doit être recommandé pour les usines dans les cas où l'on ne se propose de faire des mesures que d'une façon accidentelle; lorsque l'on ne dispose pas d'un personnel assez expérimenté pour employer des méthodes plus précises ; et enfin quand l'importance des mesures n'est pas telle qu'elle puisse justifier l'achat d'instruments plus coûteux.

---

## CHAPITRE V

### PYROMÈTRE A RÉSISTANCE ÉLECTRIQUE

**Principe.** — Dans cet appareil, on utilise les variations de la résistance électrique d'un fil de platine en fonction de la température; ces variations sont de l'ordre de grandeur de celles de la dilatation des gaz. Le rapport des résistances est 1,34 à 100° et 4 à 1.000°. Comme les résistances électriques se mesurent avec une grande précision, ce procédé d'estimation des températures présente une très grande sensibilité, et il pourra donner de très bonnes mesures quand on connaîtra exactement la loi qui relie les variations de résistance aux variations de température.

Le pyromètre électrique fut proposé par Siemens en 1871 (*Backerian lecture*); il se répandit rapidement dans les usines métallurgiques à cause de la notoriété du nom de son inventeur, mais il fut bientôt abandonné pour des raisons qui seront données plus loin.

**Recherches de Siemens.** — Le pyromètre de Siemens est constitué par un fil fin de platine de 1 mètre de long et 0<sup>mm</sup>,1 de diamètre, enroulé sur un cylindre de porcelaine ou de terre cuite; le tout est enfermé dans un tube de fer, destiné à protéger l'ensemble contre l'action des flammes.

Siemens essaya aussi, mais sans succès, des matières



céramiques imprégnées de métaux de la famille du platine.

Pour mesurer la résistance, il employa, soit un galvanomètre pour les expériences de laboratoire, soit un voltamètre pour les mesures d'usine. Dans ce dernier cas, le courant d'une pile se partage entre la résistance chauffée et une résistance étalon à température constante ; dans chacun des circuits, se trouve interposé un voltamètre : le rapport de volumes gazeux dégagés donne le rapport des intensités, et par suite le rapport inverse des résistances.

Enfin Siemens donna une formule à trois termes reliant la résistance électrique du platine aux températures du thermomètre à air, mais sans publier les données expérimentales qui servirent de base à cette graduation.

L'expérience montra bientôt que l'appareil ne reste pas comparable à lui-même. Une commission de l'*Association britannique pour l'avancement des sciences* reconnut que la résistance du platine augmente après chaque chauffage. Il faudrait alors graduer l'appareil toutes les fois qu'il sert. Ce changement de résistance est dû à une altération chimique du platine qui est énorme quand on le chauffe directement dans la flamme, moindre, mais très notable encore si on le place dans un tube de fer, qui devient nulle quand on emploie un tube de platine ou de porcelaine. Cette augmentation de résistance peut atteindre 15 p. 100 par des chauffages répétés jusqu'à 900°.

Le platine étant très cher et la porcelaine très fragile, il était impossible d'employer ces deux corps dans l'industrie qui, seule, se préoccupait alors des mesures de températures élevées, et cette méthode fut abandonnée complètement pendant vingt ans.



**Recherches de MM. Callendar et Griffiths.** — Ces savants ont repris récemment cette méthode en vue des recherches de laboratoire ; elle semble la meilleure pour les travaux de précision, à condition de s'assurer l'invariabilité de la résistance du platine.

M. Callendar reconnut que l'argile intervient dans son altération, que le fil de platine devient cassant par place et se colle au support ; cette action est probablement due aux impuretés de l'argile. Avec le mica, au contraire, que le fil ne touche que par la tranche (le support est constitué par deux lames de mica perpendiculaires), on a un isolement parfait sans cause d'altération ; mais le mica se déshydrate à  $800^{\circ}$  et devient alors très fragile.

Toutes les *soudures métalliques* doivent être prosrites, car elles sont volatiles et attaquent le platine.

Les joints à pression (vis ou torsion) sont également mauvais, car ils se desserrent. On ne doit employer que la *soudure autogène* par fusion du platine.

On doit également rejeter les conducteurs en cuivre, au moins dans la partie chauffée en raison de la volatilité du métal ; un pyromètre à conducteurs semblables, chauffé pendant une heure à  $850^{\circ}$ , a présenté un accroissement de résistance de  $1/3$  p. 100.

**Recherches de MM. Holborn et Wien.** — Ces savants ont fait une étude très complète de cette altérabilité des fils de platine, dans une comparaison entre les méthodes de mesures de températures par la résistance électrique et par les forces thermo-électriques ; ils ont opéré sur des fils de  $0^{\text{mm}},1$  à  $0^{\text{mm}},3$ . Ils ont d'abord reconnu qu'au-dessus de  $1200^{\circ}$ , le platine commence à éprouver une volatilisation faible qui suffit à augmenter notablement la résistance des fils très fins. L'hydrogène, en

PYROMÈTRE A RÉSISTANCE ÉLECTRIQUE

présence de matières silicieuses, provoque à partir de 850° une altération rapide du platine.

Voici des résultats relatifs à des fils de 0<sup>mm</sup>,3 d'une longueur de 160 millimètres.

	Fil $\alpha$ au début.	R à 15° 0 <sup>ohm</sup> ,239.	Fil $\beta$ au début.	R à 15° 0 <sup>ohm</sup> ,247.
Après chauffage au rouge :			Après plusieurs jours	
2 fois dans l'air à 1200°	—	0,238	dans l'hydrogène à 15° :	0,246
2 — le vide —	—	0,240	Après chauffage dans	
1 — hydrogène —	—	0,262	l'hydrogène à 1200° :	0,255
1 — le vide —	—	0,253		
			Fil $\gamma$	R à 15°
			au début :	0 <sup>ohm</sup> ,183.
			Après chauffage dans l'air à 1250° (3 fois) :	0,182
			Après chauffage dans l'hydrogène à 1250° :	0,188
			Après chauffage dans l'hydrogène à 1250° :	0,195

Le fil  $\gamma$  chauffé à 1350° dans un tube en terre et dans l'hydrogène est devenu cassant; ce résultat doit s'expliquer par une siliciuration du platine, car on n'observe rien si le fil est chauffé par le courant électrique au milieu d'un tube de verre froid, même dans l'hydrogène.

Des expériences analogues ont été faites par les mêmes auteurs sur le palladium, le rhodium et l'iridium.

Avec le *palladium*, l'absorption de l'hydrogène à basse température qui donne l'hydrure augmente la résistance de 60 p. 100; on constate en outre le même effet d'altération qu'avec le platine, si on place le palladium dans l'hydrogène en présence de silice.

Il n'y a aucune conclusion bien nette à tirer des expériences sur le *rhodium et l'iridium*, sinon que ces métaux ne prennent leur résistance normale qu'après avoir été chauffés plusieurs fois à une température élevée.





**Loi de variation de la résistance du platine.** — MM. Callendar et Griffiths ont comparé la résistance du platine au thermomètre à air jusqu'à 550°; ils ont trouvé que jusqu'à 500°, la relation peut être représentée à moins de 0°,1 par une formule parabolique à 3 paramètres. Pour graduer un semblable pyromètre, il suffirait donc de trois points fixes : glace, eau, soufre.

Ils ont donné à la relation une forme spéciale; soit  $p_t$  la température électrique définie par la relation,

$$p_t = \frac{R_t - R_0}{R_{100} - R_0} \cdot 100$$

c'est-à-dire la valeur de la température dans le cas où la résistance varierait proportionnellement à la température.

Ils posent alors

$$t - p_t = \delta \left[ -\frac{t}{100} + \left(\frac{t}{100}\right)^2 \right]$$

Il semblerait que cette formule ne contient qu'un paramètre  $\delta$ ; mais en réalité  $p_t$  en renferme deux.

En remplaçant  $p_t$  par sa valeur, il vient :

$$R_t = R_0 t + \frac{(1 + \delta)(R_{100} - R_0)}{(100)^2} t - \delta \frac{R_{100} - R_0}{(100)^3} t^2,$$

équation de la forme :

$$R_t = a + bt + ct^2$$

Cette forme compliquée est sans intérêt. MM. Callendar et Griffiths ont employé leur pyromètre avant de l'avoir étalonné avec le thermomètre à air. Ne pouvant calculer  $t$ , ils ont provisoirement calculé les températures approchées  $p_t$ , et ultérieurement ils ont déter-



miné la correction entre  $t$  et  $p_t$ , par suite cherché la formule exprimant la différence entre ces deux grandeurs. En extrapolant cette formule jusqu'à 1000°, on a trouvé des points de fusion de l'or et de l'argent assez voisins de ceux déterminés par d'autres expérimentateurs.

MM. Holborn et Wien ont montré cependant qu'à température élevée, la formule d'interpolation est certainement inexacte. La résistance semble devenir asymptote à une droite, tandis que la formule conduit à un maximum évidemment inacceptable; elle serait sans doute mieux représentée par une expression de la forme

$$Rt = a + b (t + 273)^{0c}$$

Voici les résultats de quelques expériences faites sur un même fil par ces deux savants :

$t$	R	$t$	R
degrés.	ohms.	degrés.	ohms.
0	0,0355	0	0,0356
1 045	0,1510	1 040	0,1487
1 193	0,1595	1 144	0,1574
1 303	0,1699	1 328	0,1720
1 395	0,1787	1 425	0,1802
1 513	0,1877	1 550	0,1908
1 578	0,1933	1 610	0,1962

Ce fil ayant été au contact des gaz du foyer par suite de la rupture du tube s'est rompu. Un autre fil a donné les résultats suivants :

$t$	R
567 . . . . .	0 <sup>ohm</sup> ,0972
772 . . . . .	1164
1 045 . . . . .	1408
1 185 . . . . .	1511
1 263 . . . . .	1573

**Dispositif expérimental** (fig. 14). — Dans le pyromètre de M. Callandar le fil de platine est enroulé sur deux lames de mica disposées en croix.

Trois gros fils de platine servent à l'arrivée et à la sortie du courant ; l'un d'eux est destiné à compenser l'influence de la température sur le conducteur parallèle.

Dans les laboratoires, la mesure des résistances est faite par le pont de Wheatstone (fig. 15). On emploie une boîte de résistance munie en outre d'un rhéostat constitué par un fil de platine tendu destiné à mesurer les petites fractions de résistance.

Dans les usines, on se sert d'un appareil (fig. 15 bis) composé d'un galvanomètre à aiguille et d'une boîte de résistance de forme circulaire, composée de 15 bobines de 1 ohm. On lit la déviation correspondant à deux bornes successives, et par interpolation, on a la valeur réelle de la résistance. L'approximation ainsi obtenue est suffisante.

Le pyromètre doit pour éviter les ruptures être ins-

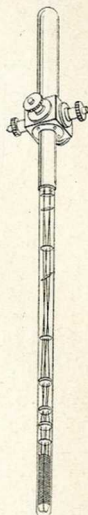


Fig. 14.

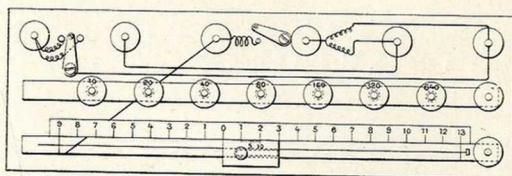


Fig. 15.

tallé à l'avance dans le four froid, ou chauffé au préalable dans un moufle si on est obligé de l'introduire dans le four chaud. Il faut avoir soin de chauffer le tube de porcelaine sur une longueur assez grande pour



éviter l'effet de la conductibilité intérieure qui empè-

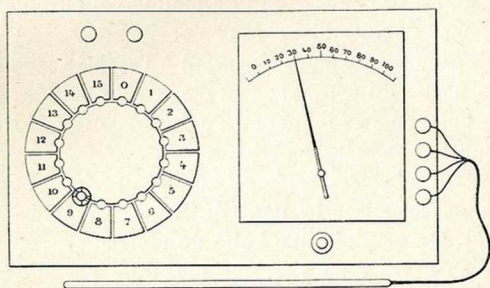


Fig. 15 bis.

cherait la spirale de prendre la température du milieu ambiant.

MM. Callendar et Griffiths ont déterminé un certain nombre de points de fusion et d'ébullition.

Fusion.		Ébullition sous 760 <sup>mm</sup> .	
Étain . . . . .	232 <sup>o</sup>	Aniline . . . . .	184 <sup>o</sup> ,1
Bismuth . . . . .	270	Naphtaline . . . . .	217,8
Cadmium . . . . .	322	Benzophénone . . . . .	305,8
Plomb . . . . .	329	Mercure . . . . .	356,7
Zinc . . . . .	421	Soufre . . . . .	444,5

Ces résultats sont à rapprocher des déterminations antérieures de M. Crafts faites avec le thermomètre à air :

NAPHTALINE		BENZOPHÉNONE	
<i>p</i> .	<i>t</i>	<i>p</i> .	<i>t</i>
millimètres.	degrés.	millimètres.	degrés.
730,3	216,3	730,9	304,2
740,3	216,9	740,1	304,8
750,5	217,5	750,9	305,5
760,7	218	760,3	306,1

CONDITIONS D'EMPLOI

Regnault avait trouvé pour le mercure :

$t = 350^\circ$	sous la pression de . . . . .	663mm
$t = 360$	— — . . . . .	797,7
$t = 370$	— — . . . . .	954,6

MM. Heycock et Neville ont appliqué la méthode précédemment décrite, en prolongeant la graduation par extrapolation, à la détermination des points de fusion de quelques métaux et sels.

<i>Métaux.</i>	}	Étain . . . . .	232°
		Zinc . . . . .	419
		Magnésium (1 p. 100 d'impuretés) . .	633
		Antimoine . . . . .	629,5
		Aluminium (0,5 p. 100 d'impuretés) .	654,5
		Argent . . . . .	960,5
		Or . . . . .	1062
		Cuivre . . . . .	1080,5
<i>Sels . .</i>	}	Sulfate de potasse . . . . .	{ 1084° (fusion). 1067 (solidification).
		Sulfate de soude . . . . .	{ 902 (fusion). 883 (solidification).
		Carbonate de soude . . . . .	850

L'écart trouvé entre les points de fusion et de solidification du sulfate de potasse s'explique par l'existence d'un point de transformation dimorphique au voisinage du point de fusion. C'est un cas analogue à celui du soufre ; on observe suivant les cas les points de fusion ou solidification de l'une ou l'autre des variétés dimorphiques. Il en est sans doute de même pour le sulfate de soude.

**Conditions d'emploi.** — Le pyromètre à résistance électrique semble, en raison de la grande précision des mesures qu'il comporte, convenir tout particulièrement pour les recherches de laboratoire. Il semble au con-

traire trop fragile pour la plupart des applications industrielles.

En tout cas, avant de pouvoir l'employer utilement aux températures élevées, il faudra que la graduation de la résistance de platine, faite jusqu'à 600° seulement d'une façon un peu précise, soit poussée plus loin.

---



## CHAPITRE VI

### PYROMÈTRE THERMO-ÉLECTRIQUE

**Principe.** — La soudure de deux métaux chauffés à une température donnée est le siège d'une force électromotrice qui n'est fonction que de la température seule, au moins dans certaines conditions qui seront définies plus loin. Dans un circuit renfermant plusieurs soudures différentes à des températures différentes, la force électromotrice totale est égale à leur somme algébrique. Dans un circuit fermé, il se produit un courant égal au quotient de cette force électromotrice résultante par la résistance totale.

C'est Becquerel qui, le premier, eût l'idée de profiter de la découverte de Seebeck pour la mesure des hautes températures (1830). Il employa un couple platine-palladium, et estima la température de la flamme d'une lampe à alcool qu'il trouva égale à 135°. En réalité, la température d'un fil chauffé dans la flamme n'est pas celle des gaz en combustion ; elle lui est inférieure.

La méthode fut étudiée et employée pour la première fois, d'une façon systématique, par Pouillet ; il utilisa un couple fer-platine qu'il gradua avec le thermomètre à air précédemment décrit (p. 59). Pour protéger le platine contre l'action des gaz du foyer, il l'enferma dans un canon de fusil en fer qui constituait le second

métal de la soudure. Pouillet ne sembla pas avoir fait d'applications de cette méthode, qui a dû lui donner des résultats très discordants.

Edm. Becquerel reprit l'étude du couple de son père (platine-palladium). Il signala le premier l'importance capitale d'employer dans ces mesures un galvanomètre à grande résistance. C'est la force électromotrice qui est fonction de la température, et c'est une intensité de courant que l'on mesure. La loi d'Ohm donne

$$E = RI.$$

Pour qu'il y ait proportionnalité entre ces grandeurs, il faut que la résistance du circuit soit invariable. Celle du couple varie nécessairement quand on le chauffe ; il faut qu'elle soit négligeable vis-à-vis de celle du reste du circuit.

Edm. Becquerel étudia le couple platine-palladium et s'en servit comme intermédiaire dans toutes ses mesures de points de fusion, mais il ne l'employa pas à proprement parler comme pyromètre ; il le comparait, au moment de s'en servir, avec un thermomètre à air chauffé à une température voisine de celle qu'il voulait mesurer. Il chercha également à faire une graduation complète de ce couple, mais cette tentative ne fut pas heureuse : il ne se rendit pas compte des irrégularités dues à l'emploi du palladium ; d'autre part, il se servit successivement pour cette graduation d'un thermomètre à mercure et d'un thermomètre à air qui ne concordaient pas entre eux. Il fut conduit à attribuer à la relation entre la force électromotrice et la température une forme très complexe ; les formules qu'il donne comportaient ensemble douze paramètres, alors qu'il en suffit de deux avec la formule parabolique de Tait et Avénarius,

$$e = u + b(t - t_0) + c(t^2 - t_0^2)$$



qui représente bien le phénomène pour le couple en question jusqu'à 1 500°.

Regnault reprit l'étude du couple de Pouillet, et il observa de telles irrégularités qu'il condamna sans réserve la méthode thermo-électrique. Mais ses expériences sont peu concluantes, car il ne semble pas s'être préoccupé d'employer un galvanomètre à grande résistance.

**Expériences de M. Le Chatelier.** — La méthode thermo-électrique présente cependant des avantages pratiques considérables, aussi bien pour le laboratoire que pour l'industrie :

Petitesse du corps thermométrique,

Rapidité des indications,

Possibilité de placer à toute distance les appareils de mesure.

Aussi M. H. Le Chatelier crut-il devoir en reprendre l'étude, se proposant au début, non de faire disparaître des irrégularités qui semblaient inhérentes au phénomène mis en œuvre, mais d'étudier la loi de ces irrégularités, de façon à faire des corrections qui permettent au moins d'utiliser industriellement cette méthode pour des mesures approximatives. Ces recherches montrèrent de suite que les causes d'erreurs observées pouvaient être supprimées ; la principale, la seule grave, provenait du manque d'homogénéité des métaux employés jusque-là.

Le fer, le palladium, le nickel et leurs alliages sont absolument impropres aux mesures des températures élevées, parce que, chauffés en certains de leurs points, ils donnent naissance à des courants parasites, parfois relativement intenses.

*Hétérogénéité des fils* — Voici, par exemple, les



forces électromotrices observées en promenant un bec Bunsen sous un fil de ferronickel de 1 millimètre de diamètre et 50 centimètres de longueur; les forces électromotrices sont exprimées en microvolts (millionièmes de volt).

Distance.	0,05	0,10	0,15	0,20	0,30	0,35	0,40	0,50
F.e.m.	- 200	+ 250	- 150	- 1000	- 500	- 200	- 50	- 200

La force électromotrice de 1 000 microvolts est celle que donnent les couples usuels que nous allons étudier pour un échauffement de 100°. Avec de semblables anomalies, il n'y aurait donc pas de mesures possibles.

Ces anomalies peuvent tenir parfois à des variations accidentelles dans la composition des fils, mais en général il n'y a aucune hétérogénéité préexistante; on est en présence d'une hétérogénéité physique due au chauffage. Le fer et le nickel, chauffés respectivement à 750° et 380°, éprouvent une transformation allotropique, incomplètement réversible par un refroidissement rapide.

Dans le cas du palladium, il se produit en outre des phénomènes d'hydrogénation qui changent totalement la nature du métal, de sorte qu'un métal initialement homogène peut devenir par le simple chauffage tout à fait hétérogène et constituer un couple.

Certains métaux et alliages sont absolument exempts de ces défauts, notamment le platine et ses alliages avec l'iridium et le rhodium. Les irrégularités observées antérieurement tenaient donc à l'emploi du fer et du palladium dans tous les couples essayés.

Une seconde cause d'erreur, moins importante, provient de l'écrouissage. En chauffant sur un fil le point de passage de la partie écrouie à la partie recuite, il se développe un courant dont l'intensité est variable



avec la nature du fil et le degré d'érouissage. Les torsions que l'on fait subir en un point à un fil suffisent pour provoquer un érouissage. Un couple dont les fils sont érouis sur une certaine longueur donnera des indications différentes suivant le point du fil où le chauffage s'arrête. Voici les résultats obtenus en microvolts avec un couple platine, platine iridié à 20 p. 100 (le platine iridié est très érouissable).

	100°	445°
Avant recuit. . . . .	1 100	7 200
Après recuit. . . . .	1 300	7 800
Différence. . . . .	200	600

Nous allons étudier successivement :

- 1° Le choix du couple ;
- 2° Le choix des procédés de mesure électrique ;
- 3° Les causes d'erreur ;
- 4° La graduation.

*Choix du couple.* — Il faut faire entrer en ligne de compte la force électromotrice, l'absence des courants parasites, l'inaltérabilité des métaux employés.

a. *Force électromotrice.* — Elle varie énormément d'un couple à l'autre. Voici quelques forces électromotrices semblables données entre 0° et 100° par des métaux pouvant se tirer en fils et opposés à du platine pur.

	Microvolts.
Fer. . . . .	2 100
Acier dur . . . . .	1 800
Argent . . . . .	900
Cu + 10 p. 100 Al . . . . .	700
Or . . . . .	600
Pt + 10 p. 100 Rh . . . . .	500
Pt + 10 p. 100 Ir. . . . . )	500
Cu + Ag . . . . .	500
Ferronickel . . . . .	100
Acier au nickel (5 p. 100) . . . . .	0



PYROMÈTRE THERMO-ELECTRIQUE

	Microvolts.
Acier au Mn (13 p. 100) . . . . .	— 300
Cu + 20 p. 100 Ni . . . . .	— 600
Cu — Fe — Ni . . . . .	— 1200
Maillechort (15 p. 100 Ni) . . . . .	— 1200
— (25 p. 100 Ni) . . . . .	— 2200
Nickel . . . . .	— 2200
Acier au nickel (35 p. 100) . . . . .	— 2700
— (75 p. 100) . . . . .	— 3700

M. C. Barus (1) a étudié certains alliages de platine entre 0° et 930°; il a obtenu les résultats suivants :

	Microvolts.
Iridium ( 2 p. 100) . . . . .	791
— ( 5 — ) . . . . .	2830
— (10 — ) . . . . .	5700
— (15 — ) . . . . .	7900
— (20 — ) . . . . .	9300
Palladium ( 3 p. 100) . . . . .	982
— (10 — ) . . . . .	9300
Nickel (2 p. 100) . . . . .	3744
— (5 — ) . . . . .	7121

Voici une autre série faite au point d'ébullition du soufre avec des alliages de platine contenant 2, 5 et 10 p. 100 d'un autre métal.

MÉTAL	Au	Ag	Pd	Ir	Cu
2 p. 100 . .	— 242	— 18	+ 711	+ 1 384	+ 410
5 — . .	— 832	— 105	+ 869	+ 2 035	+ 392
10 — . .	— 1 225	— 158	+ 1 127	+ 3 228	+ 257
	Ni	Co	Fe	Cr	Sn
2 p. 100 . .	+ 2 166	+ 26	+ 3 020	+ 2 239	+ 261
5 — . .	+ 3 990	— 170	+ 3 313	+ 3 123	+ 199
10 — . .	+ 5 095	— 41	+ 3 962	+ 3 583	+ 151

(1) M. BARUS a étudié en même temps que M. LE CHATELIER, la mesure thermo-électrique des températures élevées; il se proposait de déterminer les



MÉTAL	Al	Mn	Mo	Pb	Sb	Bi	Zn
2 p. 100. . .	+ 779	+ 758	+ 263	- 268	+ 1 155	+ 245	+ 396
5 — . . .	+ 938	+ 2 206	+ 1 673	+ 338	»	»	+ 24
10 — . . .	»	»	+ 766	»	»	»	»

De tous ces métaux, les seuls à retenir en raison de leur force électromotrice élevée sont les alliages du platine avec le fer, le nickel, le chrome, l'iridium et le rhodium. Le tableau suivant donne, en microvolts, les forces électromotrices des alliages à 10 p. 100 de ces cinq métaux jusqu'à la température de 1 500°.

TEMPÉRATURES	Fe	Ni	Cr	Ir	Ph
degrés.					
100	438	646	405	517	565
448	3 962	4 095	3 583	3 228	3 450
930	9 200	9 100	»	11 000	8 500
1 500	19 900	20 200	»	»	15 100

b. *Absence de courants parasites.* — L'alliage avec le nickel donne des courants parasites extrêmement intenses comme tous les alliages de ce métal. Il en serait probablement de même avec le fer, mais il n'a pas été fait d'expériences. Le chrome semble ne pas présenter le même inconvénient, mais c'est un alliage très peu fusible, et pour ce motif, difficile à préparer. Avec les alliages d'iridium et de rhodium, il n'y a production d'aucun courant parasite.

Il ne reste donc plus que trois métaux à conserver :

---

températures de formation des roches de l'écorce terrestre; ses recherches considérables sont peu connues. On trouve dans son travail un grand nombre des données numériques dont il sera fait usage ici.

l'iridium, le rhodium et le chrome. Des alliages de ces trois métaux avec le platine, celui d'iridium est celui qui s'érouit le plus facilement.

c. *Altération chimique.* — Tous ces alliages du platine sont peu altérables. Ceux de nickel et de fer, aux températures élevées, prennent une légère teinte brune superficielle par suite de l'oxydation du métal. Il n'a pas été fait d'expériences pour savoir si, à la longue, cette attaque atteindrait l'intérieur même des fils.

Les alliages du platine, et le platine lui-même, deviennent cassants par le seul fait d'un chauffage prolongé, surtout entre  $1\ 000^{\circ}$  et  $1\ 200^{\circ}$ ; cela provient sans doute d'une cristallisation. L'alliage platine-iridium éprouve cette altération beaucoup plus vite que l'alliage platine-rhodium, et ce dernier plus rapidement que le platine pur.

Mais une cause bien plus grave d'altération du platine et de ses alliages est le chauffage aux températures élevées en *atmosphère réductrice*.

Tous les métaux volatils attaquent très rapidement le platine et un grand nombre de métaux sont volatils. Le cuivre, le zinc, l'argent, l'antimoine, à leur point de fusion, émettent déjà une quantité suffisante de vapeur pour altérer rapidement des fils de platine placés dans leur voisinage. Ces vapeurs métalliques, sauf celle d'argent, ne peuvent subsister que dans une atmosphère réductrice. Parmi les métalloïdes, les vapeurs de phosphore et de certains composés du silicium sont particulièrement dangereuses. Il est vrai que l'on a rarement affaire à ces métalloïdes non combinés, mais leurs oxydes en présence d'une atmosphère réductrice sont plus ou moins complètement réduits. Pour le phosphore il faut se méfier non seulement de l'acide phos-



phorique, mais encore des phosphates acides de tous les métaux et des phosphates basiques des oxydes réductibles ; pour le silicium, de la silice et de presque tous les silicates, y compris l'argile.

Les flammes réductrices dans un fourneau en terre réfractaire amènent peu à peu la destruction des fils de platine. Il est donc indispensable de protéger les couples contre toute atmosphère réductrice par des procédés qui seront plus loin passés en revue.

En tenant compte de ces différentes considérations : force électromotrice, homogénéité, écrouissage, altérabilité au feu, on est conduit à donner la préférence au couple  $\text{Pt} - \text{Pt} + 10 \text{ p. } 100 \text{ Rh.}$  avec possibilité de remplacer le rhodium par l'iridium, et peut-être par le chrome. Dans le cas de l'iridium il faut se rappeler que le recuit préalable des fils est très important, et que le chauffage prolongé vers  $1100^\circ$ , même en atmosphère oxydante, est dangereuse pour le couple.

**Procédés de mesures électriques.** — Deux procédés peuvent être employés pour mesurer la force électromotrice d'un couple : la méthode par opposition et la méthode galvanométrique. Au point de vue scientifique, la première seule est rigoureuse ; on l'utilise parfois dans les laboratoires. La deuxième méthode est plus simple, mais elle a l'inconvénient de ne donner qu'indirectement la mesure de la force électromotrice en passant par une mesure d'intensité.

*Méthode par opposition.* — Une installation complète comprend :

1° Une *pile étalon* qui ne doit être traversée par aucun courant et sert à régler, comme terme de comparaison, une différence de potentiel entre deux points d'un circuit parcouru par un courant produit par un accumulateur.



La pile employée est l'élément Latimer-Clarke dont la force électromotrice est

$$e = 1^{\text{vol}},438 - 0,0012 (t^{\circ} - 15^{\circ}).$$

Cette pile est ainsi constituée : zinc, sulfate de zinc, sulfate mercureux, mercure. Le sulfate de zinc doit être parfaitement neutre ; pour cela, on chauffe la dissolution saturée du sel à  $40^{\circ}$  au plus avec un excès d'oxyde de zinc pour saturer l'acide libre, on traite par le sulfate mercureux pour enlever l'excès d'oxyde de zinc dissous dans le sulfate et on fait ensuite cristalliser à  $0^{\circ}$  : on obtient des cristaux de sulfate de zinc pouvant alors être employés immédiatement.

Cet élément est très constant. Avec une surface d'électrode de zinc égale à 100 centimètres cubes et une résistance de 1 000 ohms, la chute de la force électromotrice de la pile en marche n'atteint pas  $\frac{1}{1000}$  ; avec 100 ohms seulement, on aurait  $\frac{1}{200}$ . Pratiquement on pourra, avec une résistance de 1000 ohms, se contenter d'une surface de 30 centimètres carrés pour les électrodes, et se dispenser de l'emploi des accumulateurs. Mais alors on perd l'avantage théorique de la rigueur absolue de la méthode employée.

2° Une *boîte de résistance* qui comprend une résistance fixe d'environ 1 000 ohms et une série de résistance de 0 à 10 ohms permettant par leurs combinaisons de réaliser dans cet intervalle des résistances variant par dixièmes d'ohms. On peut, pour plus de simplicité, mais en perdant sur la précision, remplacer cette série de faibles résistances par un rhéostat unique de Pouillet d'une résistance totale de 10 ohms. Cet appareil est constitué par deux fils parallèles de un mètre de lon-



gueur et 3 millimètres de diamètre faits avec un alliage de platine à 3 p. 100 de cuivre.

3° Un *galvanomètre* sensible donnant un déplacement appréciable pour 10 microvolts. Il est placé dans le circuit du couple. On peut prendre comme galvanomètre un galvanomètre Deprez-d'Arsonval à faible résistance puisqu'il s'agit dans ce cas d'une méthode de réduction au zéro.

Pour faire une expérience on met par tâtonnement les deux extrémités du couple en communication avec deux points du circuit de la pile choisis de telle sorte que le couple ne soit traversé par aucun courant.

Dans ces conditions la force électromotrice du couple est égale et de signe contraire à la différence de force électromotrice entre les deux points du circuit, et celle-ci, en appelant

$E$  la force électromotrice de la pile,

$R$  la résistance totale du circuit,

$r$  la résistance entre les deux points considérés,

$a$  pour valeur

$$e = E \times \frac{r}{R}.$$

*Méthode galvanométrique.* — On peut ramener la mesure de force électromotrice à celle d'une intensité de courant; il suffit pour cela de mettre le couple en relation avec un circuit de résistance connue, et d'après la loi de Ohm, on aura

$$E = \frac{I}{R}.$$

Si l'on ne connaît pas la résistance  $R$ , mais que l'on sache seulement qu'elle est constante, on saura que la force électromotrice est proportionnelle à l'intensité, et cela suffira, à condition de faire la graduation du couple

avec la même résistance. Si cette résistance n'est qu'approximativement constante, la relation de proportionnalité ne sera qu'approximativement exacte.

*Résistance des couples.* — Les fils du couple font nécessairement partie du circuit dans lequel on mesure l'intensité du courant, et leur résistance varie par l'élévation de température. Il est important de se rendre tout d'abord compte de l'ordre de grandeur de cette variation inévitable de résistance.

M. Barus a fait un ensemble systématique d'expériences sur les alliages du platine avec 10 p. 100 d'un métal étranger.

La relation entre la résistance et la température étant de la forme

$$R_t = R_0 (1 + \alpha t),$$

il a obtenu les résultats suivants :

	Pt pur	Au	Ag	Pd	Ir	Cu	Ni	Fe	Cr	Sn
Résistance spécifique en microhms (R) . .	15,3	25,6	34,8	23,9	24,4	63,9	33,7	64,6	42	39
1 000 $\alpha$ . . .	2,2	1	0,7	1,2	1,2	0,2	0,9	0,4	0,5	0,7

D'autres essais ont donné les nombres ci-dessous :

	5 p. 100 Al	5 p. 100 Mn	10 p. 100 Mo	5 p. 100 Pb	2 p. 100 Sb	5 p. 100 Bi	2 p. 100 Zn	5 p. 100 Zn
$R_0$	22	50	17,6	7,7	29,5	16,6	47,8	25
1 000 $\alpha$	1,5	0,4	1,9	1,8	1	2	0,3	1,1

Le coefficient  $\alpha$  est pris entre 0° et 357° (température d'ébullition du mercure).



Les expériences de M. Le Chatelier, pour les couples qu'il emploie, l'ont conduit aux valeurs suivantes :

Pour le platine,

$$R = 11,2 (1 + 0,002 t) \text{ entre } 0^{\circ} \text{ et } 1000^{\circ},$$

Pour le platine rhodié (10 p. 100).

$$R = 27 (1 + 0,0013 t) \text{ entre } 0 \text{ et } 1000^{\circ}.$$

MM. Holborn et Wien ont trouvé pour le platine pur :

$$R = 7,9 (1 + 0,0031 t) \text{ entre } 0^{\circ} \text{ et } 100^{\circ},$$

$$R = 7,9 (1 + 0,0028 t) \text{ entre } 0^{\circ} \text{ et } 1000^{\circ}.$$

Dans la généralité des cas, on emploie des couples de 1 mètre de longueur, dont les fils ont 0<sup>mm</sup>,5 de diamètre ; leur résistance, qui est de 2 ohms à froid, devient double à 1000°. Si l'on prend alors un galvanomètre d'une résistance de 200 ohms et que l'on néglige la variation de résistance du couple, l'erreur est égale à  $\frac{1}{100}$ . Le plus souvent cette erreur est encore moindre, sauf dans certains emplois industriels. Ainsi dans les expériences de laboratoire, la longueur chauffée dépasse rarement 10 centimètres, et alors l'erreur se réduit à  $\frac{1}{1000}$ .

*Galvanomètres.* — Les premières mesures, celles de Becquerel, de Pouillet, ont été faites avec des galvanomètres à aiguilles orientées par le magnétisme terrestre ; ces appareils, sensibles aux trépidations, sont très délicats comme réglage et les lectures sont très longues. L'emploi de ces instruments aurait empêché le procédé de devenir pratique. Ce n'est que grâce à l'emploi des galvanomètres à cadre mobile de MM. Deprez et d'Arsonval que le pyromètre électrique a pu devenir, comme il l'est aujourd'hui, un appareil d'usage courant.

Cet appareil (fig. 16) est composé d'un grand aimant en fer à cheval entre les branches duquel est suspendu un cadre mobile que traverse le courant. Ce cadre tend sous l'action du courant à se mettre dans un plan perpendiculaire à celui de l'aimant. Les fils métalliques,

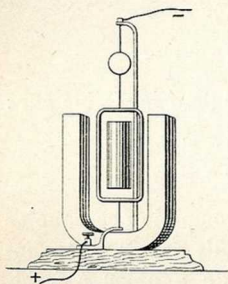


Fig. 16.

qui servent à la fois à suspendre le cadre et à amener le courant, éprouvent alors une torsion qui s'oppose au déplacement du cadre.

Celui-ci s'arrête dans une position d'équilibre qui dépend à la fois de l'intensité du courant et de la valeur du couple de torsion des fils. A ces deux forces s'ajoute en général une troisième force due à la pesanteur du cadre, qui amène des effets perturbateurs souvent très gênants. Il en sera parlé plus loin.

La mesure du déplacement angulaire du cadre se fait parfois au moyen d'une aiguille qui se déplace sur un cadran divisé, le plus souvent au moyen d'un miroir qui réfléchit sur une règle semi-transparente l'image d'un fil tendu devant une petite fenêtre convenablement éclairée.

Ces galvanomètres à cadre mobile ont longtemps passé aux yeux des physiciens comme impropres à toute mesure quantitative ; ils n'étaient employés que pour les méthodes de réduction au zéro et construits en conséquence. Pour les rendre propres à des mesures quantitatives d'intensité de courant il a fallu soigner une série de détails de construction, négligés auparavant. Voici les plus importantes d'entre elles.

1° Le *cadre mobile* doit présenter une résistance aussi



peu variable que possible avec la température ambiante pour éviter des corrections toujours très incertaines. Les cadres en fils de cuivre habituellement employés pour augmenter la sensibilité doivent être absolument rejetés, il faut exiger des cadres en fils de maillechort ou de métal semblable, à faible coefficient de température.

2° L'intervalle qui sépare les cadres, des branches de l'*aimant*, d'une part, du *noyau* central de fer doux de l'autre, doit être assez grand pour éviter certainement tout frottement accidentel qui s'opposerait au libre mouvement du cadre. Une largeur de 2 millimètres est convenable ; il ne faut guère descendre en dessous. Les frottements à redouter ne résultent pas du contact direct du cadre avec l'*aimant*, ceux-là sont trop visibles pour passer inaperçus. Ce dont il faut se préoccuper, c'est du frottement des filaments de soie qui se dressent sur l'enveloppe isolante des fils métalliques, et de celui des poussières ferrugineuses qui viennent se coller sur l'*aimant*. C'est là, semble-t-il, la cause d'erreur la plus grave que l'on rencontre dans l'emploi du galvanomètre à cadre comme instrument de mesure. Rien n'avertit de ces légers frottements qui limitent le déplacement du cadre sans cependant lui enlever sa mobilité apparente.

3° Le fil de suspension doit être aussi solide que possible pour porter le cadre sans être exposé à des ruptures par les chocs ; d'autre part, il doit être très fin pour n'avoir pas un couple de torsion trop élevé. Deux artifices différents permettent de concilier dans une certaine mesure ces deux conditions opposées : l'emploi du mode de suspension d'Ayrton et Parry qui consiste à remplacer le fil droit par une spirale faite avec un fil aplati, ou plus simplement l'emploi d'un fil droit aplati par un passage au laminoir.



Le premier procédé donne plus de garanties contre les chocs, il est, par contre, d'une réalisation plus difficile ; des précautions minutieuses doivent être prises pour empêcher tout frottement entre les spirales voisines. Le second procédé permet plus facilement d'avoir les grands déplacements angulaires qui sont indispensables quand on veut pouvoir faire la lecture sur un cadran.

La qualité la plus essentielle à demander aux fils est l'absence de torsion permanente pendant les opérations. Ces torsions amènent des déplacements du zéro qui peuvent fausser toutes les mesures si l'on n'en tient pas compte, qui les compliquent notablement si l'on est obligé d'en tenir compte. On obtient ce résultat en employant des fils aussi longs que possible, n'ayant pas moins de 100 millimètres, et en évitant de leur donner une torsion initiale, précaution dont on a le tort de ne pas se préoccuper habituellement. Quand on veut ramener le cadre au zéro de la graduation, on tourne souvent au hasard un quelconque des fils ; on peut arriver ainsi à donner à chacun des deux fils des torsions initiales de sens contraire souvent considérables. Si les deux fils ne sont pas symétriques, ce qui est le cas habituel, la déformation permanente résultant de cette torsion exagérée amènera un déplacement continu du zéro qui pourra se prolonger pendant des semaines et des mois, s'exagérant ou se ralentissant pendant les expériences suivant le sens du déplacement du cadre. Cette torsion est facile à éviter au moment de la construction, mais on ne peut vérifier ensuite son absence dans le cas de fils ronds ou de spirales qu'en démontant l'appareil. Au contraire, avec l'emploi des fils plats tendus, il est très facile à la simple vue de constater l'existence ou l'absence de torsion. C'est un motif de plus pour les employer.

Enfin il faut se servir de fils dont la limite élastique soit très élevée. Il faut pour cela que le métal ait été écroui, et, en outre, que le métal n'éprouve pas de recuit spontané à la température ordinaire. L'argent, généralement employé comme fil de suspension, ne vaut rien. Un métal comme le fer qui, même après recuit, possède une limite élastique élevée, serait parfait si ce n'était son altérabilité trop grande. On ne peut compter exclusivement sur l'écrouissage, parce que la soudure des fils indispensable pour assurer de bons contacts les recuit sur une certaine longueur. C'est le maillechort le métal le plus fréquemment employé dans les galvanomètres destinés aux mesures pyrométriques. L'alliage du platine à 10 p. 100 de nickel paraît préférable; il garde après recuit une limite élastique notable et possède une ténacité bien plus élevée que celle du maillechort. Son inconvénient est seulement d'avoir un coefficient d'élasticité double, ce qui réduit à moitié les déviations pour une section donnée de fil.

4° *L'installation de l'appareil* pour les galvanomètres dans lesquels le cadre est porté par deux fils opposés *tendus* exige des précautions spéciales.

Il doit d'abord être placé à l'abri des vibrations du sol qui rendent toute lecture impossible; il faut ensuite que sa position reste *rigoureusement* invariable. Si, en effet, les deux points extrêmes de suspension des fils ne sont pas exactement sur la même verticale et si le centre de gravité du cadre n'est pas exactement sur la ligne des points de suspension, deux conditions qui ne peuvent jamais être rigoureusement réalisées, l'appareil constitue un pendule bifilaire d'une sensibilité extraordinaire. Le plus léger déplacement suffit pour provoquer des déplacements angulaires considérables du cadre. Pour les éviter, l'appareil doit être porté



par un support métallique fixé à un mur en maçonnerie. Quand l'appareil est placé, comme on le fait souvent, sur une table en bois portée par un plancher ordinaire, il suffit, pour obtenir une déviation du cadre et par suite un déplacement du zéro, de marcher autour de la table, ce qui fait un peu fléchir le plancher, ou de provoquer un courant d'air qui, en changeant l'état hygrométrique des pieds de la table, la fait un peu incliner.

Les cadres librement suspendus par le haut sont à l'abri de ces inconvénients.

*Différents types de galvanomètre.* — Une série de galvanomètres ont spécialement été étudiés en vue des mesures pyrométriques ; nous allons rapidement les passer en revue.

On emploie souvent pour les recherches de laboratoire le modèle usuel des galvanomètres à cadre construits par M. Carpentier. Il faut s'assurer que ces instruments satisfont bien aux conditions indispensables qui viennent d'être rappelées, ce qui n'est pas toujours le cas quand ces instruments ont été construits en vue des expériences ordinaires de physique. Ces conditions sont :

Cadre en fil de mallechort d'une résistance de 200 ohms.

Espace libre suffisant entre le cadre et l'aimant.

Invariabilité du zéro, même après un déplacement angulaire notable du cadre.

Installation sur un support inébranlable.

Cet appareil de laboratoire, le seul qui existait au moment des premières recherches de M. H. Le Châtelier, n'était pas transportable et ne pouvait convenir pour les expériences dans les usines. Il a donc fallu étudier



un modèle spécial de galvanomètre facile à transporter et à installer. L'appareil (fig. 17) se compose de deux parties : le galvanomètre et l'échelle transparente avec sa lumière. Les deux parties sont symétriques et peuvent, pour le transport, se fixer dos à dos sur une même plan-

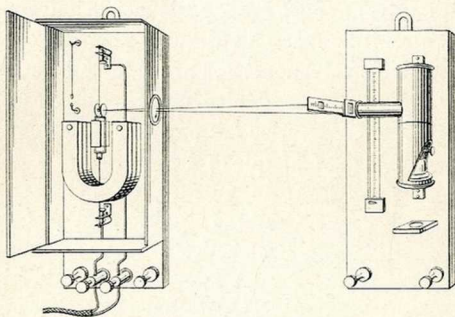


Fig. 17.

chette portée par une poignée. Pour les expériences, elles sont fixées sur un mur au moyen de deux clous plantés à une distance convenable. Les fils de suspension peuvent, en cas de rupture, être immédiatement remplacés. Ils portent, soudées à leurs deux extrémités, de petites sphères de nickel, que l'on n'a qu'à enfiler sur des fourchettes fixées les unes au cadre, les autres sur la monture de l'appareil. Le miroir est constitué par une lentille plan convexe, argentée sur la face plane, qui donne des images beaucoup plus nettes et plus brillantes que les petits miroirs ordinaires à faces parallèles.

Plus récemment, M. Carpentier a étudié dans le même but un galvanomètre où la lecture se fait au moyen d'un microscope. C'est un appareil très transportable et d'un emploi très commode. Il a seulement le défaut d'être sujet à un déplacement du zéro résultant du chauffage

dissymétrique du corps de la lunette par la petite lampe qui éclaire le réticule. Les fils tendus sont remplacés par de grosses spirales qui offrent une résistance absolue aux ruptures par choc pendant les transports.

L'emploi de cet appareil exige un dispositif qui permette de mettre au cours des expériences le galvanomètre en court circuit de façon à vérifier la position du zéro.

Dans les trois galvanomètres précédents la mesure du déplacement angulaire du cadre se fait par des procédés optiques ; dans les trois suivants la mesure se fait au moyen d'une aiguille se déplaçant sur un cadran.



Fig. 18.

A la suite de l'étude faite par MM. Holborn et Wien au Phy-

sikalische Reichsanstalt de Berlin du pyromètre thermo-électrique de M. H. Le Chatelier, la maison Kayser et Schmidt de Berlin étudia un galvanomètre (fig. 18) à aiguille qui fonctionne convenablement. Il a seulement le défaut d'être un peu fragile. Le fil de suspension du cadre ne semble pas avoir plus de  $1/20^e$  de millimètre de diamètre ; le montage de l'appareil est assez compliqué. On ne pourrait pas le réparer soi-même dans un laboratoire ou une usine.

La maison Siemens et Halske, qui a commencé depuis peu de temps la construction des galvanomètres Deprez d'Arsonval, a également étudié un modèle de galvanomètre à aiguille destiné aux mesures, de température (fig. 19).

Sa résistance est de 340 ohms ; le cadran présente 180 divisions correspondant chacune à 10 microvolts. Il y a en outre une seconde graduation qui donne directe-

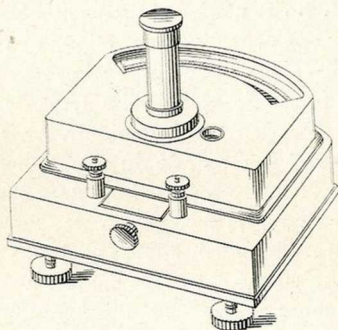


Fig. 19.

ment la température pour le couple vendu avec l'appa-

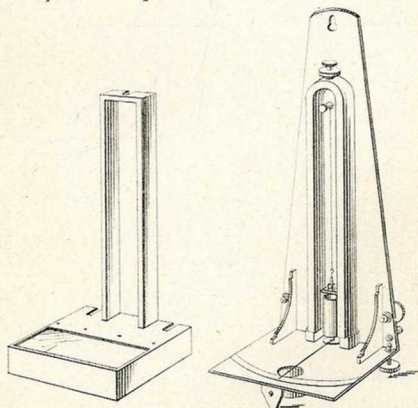


Fig. 20.

reil. Des commutateurs permettent de mettre successivement l'appareil en communication avec différents



couples thermo-électrique si l'on veut suivre parallèlement plusieurs observations.

M. Pellin, constructeur à Paris, a établi, d'après les indications de M. Le Chatelier, un galvanomètre (fig. 20) à aiguille d'une construction très rustique et qui peut être réparé sur place. Le fil de suspension très long est en platine à 10 p. 100 de nickel ; il a  $1/10^e$  de millimètre de diamètre et est aplati au laminoir. Le fil inférieur est constitué par une spirale du même fil de  $1/20^e$  de millimètre de diamètre qui est logé dans l'intérieur du noyau en fer doux, de façon à assurer l'uniformité de sa température. Lorsqu'en effet les spirales de suspension sont inégalement chauffées par le rayonnement du foyer ou par toute autre cause, il en résulte des déplacements considérables du zéro. Un niveau à bulle d'air permet de régler la verticalité de l'appareil, mais il est prudent en raison de la longueur du fil de suspension de s'assurer directement de l'absence de frottement du cadre. Pour cela on donne une légère secousse à l'appareil ; la pointe de l'aiguille doit prendre et conserver longtemps un léger mouvement d'oscillation dans le sens de sa longueur ; des oscillations transversales s'arrêtant rapidement indiquent un frottement du cadre. On peut évidemment employer un grand nombre d'autres modèles de galvanomètres qui existent dans le commerce, mais à condition de s'assurer au préalable qu'ils satisfont bien aux conditions nécessaires pour la bonne mesure des températures, ce qui est rarement le cas.

**Disposition des fils du couple.** — Le bon fonctionnement du couple exige quelques dispositions pratiques qui vont être passées en revue.

*Jonction des fils.* — Les contacts des différentes parties du circuit doivent être assurés d'une façon certaine,



le meilleur moyen est de les *souder* entre elles. Les vis de pression se desserrent souvent à la longue, ou les surfaces métalliques en contact s'oxydent. L'importance de cette précaution varie avec les conditions des expériences ; on pourra s'en dispenser pour des expériences qui ne dureront que quelques heures, parce qu'il y a bien peu de chance que les contacts se modifient pendant un temps si court ; la soudure est au contraire indispensable dans une installation d'usine qui aura à fonctionner pendant des mois sans être à nouveau vérifiée.

Mais dans tous les cas la soudure des deux fils du couple entre eux est absolument indispensable. Il est bien vrai que la force électromotrice est indépendante du mode de jonction. Les deux fils tortillés ensemble ou soudés donneront pour une même température la même force électromotrice. Mais sous l'action de la chaleur, les spires tordues ensemble se desserrent rapidement, et l'on arrive à avoir de mauvais contacts qui augmentent la résistance de tout le circuit. L'on ne s'aperçoit généralement de cet accident que lorsque la solution de continuité est presque complète, et l'on est exposé à faire au préalable toute une série de mesures fausses sans en être prévenu.

Le meilleur mode de soudure est la soudure auto-gène par fusion directe des fils du couple ; il faut, pour l'effectuer, avoir de l'oxygène. On commence par tortiller les deux fils sur 5 millimètres de longueur environ et on les installe à poste fixe au-dessus d'un chalumeau à gaz quelconque. On fait arriver l'oxygène par le tube central et le gaz par l'espace annulaire, l'oxygène est donné de suite en quantité normale, et le gaz en très faible quantité, puis on ouvre progressivement le robinet du gaz. On voit à un certain moment l'extrémité



des spires fondre en lançant des étincelles ; on arrête aussitôt le gaz. Si on attendait trop longtemps, la jonction fondrait complètement et les deux fils se sépareraient.

A défaut d'oxygène, on soude les fils avec le palladium qui peut être fondu au moyen d'un chalumeau à gaz alimenté à l'air, en prenant quelques précautions pour réduire l'action du rayonnement. On creuse dans un morceau de charbon de bois un trou dans lequel on place la jonction des deux fils tordus ensemble après l'avoir entourée d'un fil ou d'une petite lame de palladium et on dirige sur les fils le dard du chalumeau. La lampe d'émailleur qui se trouve dans tous les laboratoires convient très bien.

Dans les cas où le couple ne devrait servir qu'au-dessous de  $1000^{\circ}$ , et seulement dans ce cas, on peut plus simplement encore faire la soudure à l'or ; la simple flamme d'un bec Bunsen suffit pour cette soudure.

*Isolement et protection du couple.* — Les deux fils doivent, sur toute leur longueur, être isolés l'un de l'autre. On se sert pour cela dans les laboratoires de tubes de verre ou de tuyaux de terre de pipe, et mieux encore d'un fil d'amiante enroulé autour des deux fils, en le croisant chaque fois entre les deux (fig. 24), de façon à faire une double boucle en forme de huit, chacun des fils passant dans une des boucles du huit. C'est de beaucoup le mode d'isolement le plus commode pour les laboratoires. Les deux fils avec leur enveloppe forment une petite tige ayant une certaine rigidité qui s'introduit assez facilement dans les appareils. On ne peut cependant dépasser ainsi les températures de  $1200$  à  $1300^{\circ}$  auxquelles l'amiante fond.

Pour les installations industrielles, il est préférable de se servir de petits cylindres en terre réfractaire de



100 millimètres de longueur, 10 millimètres de diamètre, percés parallèlement dans le sens de la longueur de deux trous de 1 millimètre à travers lequel on fait passer les fils. On met à la suite l'une de l'autre autant d'isolants semblables que cela est nécessaire. On les loge suivant les cas dans un tube en fer ou dans un tube en porcelaine. Le tube de porcelaine doit être employé dans les installations fixes où les températures peuvent dépasser 800°. On peut, comme le fait M. Parvillée dans ses fours à porcelaine (fig. 21), loger le tube de porcelaine dans la paroi du four de façon à ce que

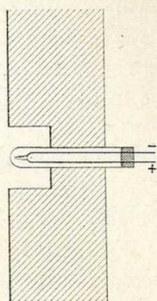


Fig. 21.

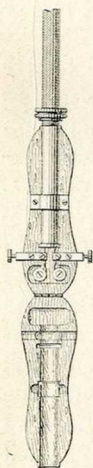


Fig. 22.

son extrémité fermée affleure sans la dépasser la paroi intérieure. On ménage dans la paroi autour de cette extrémité du tube un logement vide d'un décimètre de profondeur et autant de largeur. On facilite ainsi l'établissement de l'équilibre de température sans exposer le tube à de trop grandes chances de rupture par les chocs accidentels.

On emploie le tube de fer pour les températures ne dépassant pas 800°, dans les bains de plomb servant à la trempe de l'acier par exemple, et pour les couples mobiles qui ne sont exposées à la chaleur que pendant le temps nécessaire aux mesures. Dans ce cas on laisse la soudure dépasser les isolants et la canne en fer qui les contient d'au moins 5 centimètres. Les fils se mettent en équilibre de température au bout de cinq secondes au plus, et on peut avoir achevée la mesure avant que la canne

ne soit chauffée assez pour se brûler, même dans les fours à aciers dont la température dépasse  $1600^{\circ}$ , et avant que les fils aient eu le temps de s'altérer, même dans les flammes très réductrices. L'autre extrémité de la canne en fer porte une poignée en bois (fig. 22) où se trouvent extérieurement les bornes de prise de courant, et intérieurement une longueur supplémentaire des fils du couple qui permet d'en faire sortir une nouvelle quantité en cas d'avarie. Le dessin ci-dessus donne les dispositions de cette poignée.

Dans tous les cas où le four dont on veut mesurer la température est en dépression, il faut prendre des précautions convenables pour empêcher toute rentrée permanente d'air froid par l'orifice nécessaire à l'introduction de la canne aussi bien avant la mesure que pendant. On s'exposerait sans cela à n'obtenir que des résultats inexacts.

Dans les cas d'expériences prolongées en atmosphère réductrice ou au contact de corps fondus capables d'altérer le platine comme les métaux par exemple, on doit protéger le couple en l'enfermant dans une enveloppe imperméable aux métaux fondus et aux vapeurs. Pour les installations fixes d'usine, on doit employer le tube de porcelaine, ou celui de fer, fermé bien entendu à l'extrémité où se trouve la soudure ; dans ce cas la dimension des tubes est sans importance. Pour les recherches de laboratoire, il est indispensable au contraire d'avoir autour des fils une enveloppe d'aussi petit diamètre que possible. S'il s'agit simplement de protéger le couple contre l'action des métaux non volatils, le plus simple est d'employer, comme le fait M. Roberts Austen, une pâte vendue en Angleterre sous le nom de Purimachos, qui sert à réparer les cazettes employées en céramique. Nous en avons fait





L'analyse qui nous a donné la composition suivante après dessiccation à 200°.

Alumine et fer. . . . .	4
Soude. . . . .	3,2
Eau. . . . .	2,6
Silice (différence). . . . .	80,2

C'est du quartz très finement broyé additionné de 10 p. 100 d'argile et délayé avec une solution de silicate de soude. Pour l'employer, on délaye la matière de façon à en former une pâte épaisse et on y trempe le couple sur une certaine longueur, après avoir disposé les deux fils parallèlement et à une distance d'environ 1 millimètre.

On peut ensuite sécher et calciner très rapidement, sans crainte de faire sauter l'enduit, comme cela arriverait avec de l'argile seule; mais cette enveloppe n'est pas suffisamment imperméable pour protéger le couple contre les métaux très volatils, comme le zinc. Le mieux, dans ce cas, est d'employer de petits tubes de porcelaine de 5 millimètres de diamètre intérieur, 1 millimètre d'épaisseur de parois et 100 millimètres de longueur, droits ou courbés suivant l'usage auquel ils doivent servir.

Le couple isolé avec le fil d'amiante, comme il a été dit précédemment, est poussé progressivement jusqu'au fond du tube. Si l'on n'a pas sous la main des tubes semblables en porcelaine, et que l'on se propose de faire une fois par hasard une expérience à une température ne dépassant pas 1 000°, par exemple une graduation dans le zinc bouillant, on peut se contenter d'employer un tube de verre. Il fond et s'applique sur l'amiante qui en conserve une couche assez épaisse pour protéger le platine. Mais au refroidissement, le tube casse et il faut



à chaque opération recommencer un nouveau montage. Cela n'est donc pas pratique pour des expériences suivies.

*Soudure froide.* — En général, dans un élément thermo-électrique, on distingue la soudure chaude et la soudure froide. Cette dernière est supposée maintenue à température constante, et la soudure chaude à température variable. Pour réaliser rigoureusement ce dispositif, il faudrait donc trois fils, deux de platine et un d'alliage réunis par deux soldures. Cette disposition théorique est pratiquement sans intérêt et on se dispense toujours de la seconde soudure. Si, en effet, la température de tout le circuit en dehors de la soudure chaude est uniforme, la présence ou l'absence de la soudure froide ne change rien à la force électromotrice ; si cette température n'est pas uniforme, la seconde soudure ne sert pas davantage, car il y a dans le circuit une infinité d'autres soldures aussi importantes à considérer : les jonctions des fils de platine aux conducteurs en cuivre, celles de ces conducteurs au galvanomètre et des différentes parties du galvanomètre entre elles.

Il faut se contenter d'assurer aussi complètement que possible l'uniformité de température dans le circuit froid, et rigoureusement l'égalité de température entre les soldures correspondantes, particulièrement celles des deux fils de platine avec les conducteurs en cuivre. Ces incertitudes sur la température des soldures froides sont une cause importante d'erreur dans la mesure des températures par les couples thermo-électriques. Le jour où l'on voudrait arriver à des mesures précises à 1° près, par exemple, il faudrait réaliser des circuits complètement homogènes, y compris le galvanomètre, à la seule exception des deux jonctions des fils de pla-

tine avec les conducteurs ; celles-ci devraient être immergées dans un même bain à température constante. Il faudrait pour cela que les constructeurs de galvanomètres s'astreignent à employer un même mallechort pour toutes les parties de l'appareil, fils du cadre, fils de suspension, fils conducteurs et pièces du cadre. Cela est difficile à obtenir.

**Graduation.** — Il n'existe pas deux couples présentant exactement la même force électromotrice. Si l'on devait faire chaque fois une graduation avec le thermomètre à air, cette obligation rendrait illusoire les avantages de la méthode thermo-électrique. Pratiquement on se contente de faire cette graduation au moyen d'un certain nombre de points fixes de fusion et d'ébullition. Mais combien faut-il en prendre ? Cela dépend de la nature de la fonction reliant la force électromotrice à la température.

*Formule.* — Avenarius et Tait ont montré que jusqu'à 300 la force électromotrice d'un grand nombre de couples était représentée d'une façon suffisamment exacte au moyen d'une formule parabolique à deux termes

$$e = a (t - t_0) + b (t^2 - t_0^2)$$

Les expériences de M. H. Le Chatelier sur le couple platine-palladium ont montré que la même formule s'applique encore pour ce couple jusqu'au point de fusion du palladium.

$$e = 4,3 t + \frac{7,3}{1000} t^2$$

$t = 100$	445	954	1 060	1 550
$e = 500$	2 950	10 900	12 260	24 030

Mais cette loi est complètement en défaut pour les

## PYROMÈTRE THERMO-ÉLECTRIQUE

couples formés par le platine pur avec un alliage de ce métal. Voici trois séries de déterminations faites sur différents couples :

BARUS		LE CHATELIER		HOLBORN et WIEN	
Pt — Pt 10 p. 100 Ir.		Pt — Pt 10 p. 100 Rh.		Pt — Pt 10 p. 100 Rh.	
<i>t</i>	<i>e</i>	<i>t</i>	<i>e</i>	<i>t</i>	<i>e</i>
300	2 800	100	550	100	565
500	5 250	357	2 770	200	1 260
700	7 900	445	3 630	400	3 030
900	10 050	665	6 180	600	4 920
1 100	13 800	1 060	10 560	800	6 970
		1 550	16 100	1 000	9 080
		1 780	18 200	1 200	11 460
				1 400	13 860
				1 600	16 220

M. Silas Holmann a montré que les résultats de Holborn et Wien pouvaient être représentés par une formule logarithmique ne comportant que deux paramètres. Toutes les expériences peuvent être représentées par une formule semblable. Celles de M. H. Le Chatelier le sont par la formule :

$$\log e = 1,2196 \log t + 0,302$$

*e* est exprimé en microvolts.

Le tableau ci-après permettra de comparer les résultats observés à ceux qui ont été calculés au moyen de la formule précédente.



$t$ (observé)	$t$ (calculé)	$e$ (en microvolts)	$\text{Log } e$	$\text{Log } e - 0,3020$	$\text{Log } t = \frac{\text{Log } e - 0,3020}{1,2196}$
100	102° 5	565	2,752	2,4500	2,010
$\Delta$	(+ 2°,5)				
200	198° 2 (- 1°,8)	1260	3,1004	2,7984	2,297
400	405° (+ 5°)	3030	3,4814	3,1794	2,608
600	602° (+ 2°)	4920	3,6920	3,3900	2,780
800	800° (0°)	6970	3,8432	3,5412	2,903
1000	996° (- 4°)	9080	3,9581	3,6561	2,998
1200	1208° (+ 8°)	11460	4,0591	2,7571	3,082
1400	1410° (+ 10°)	13860	4,1418	3,8398	3,150
1600	1603° (+ 3°)	16220	4,210	3,908	3,205

La même formule a été appliquée avec succès aux expériences de Barus sur les couples platine-platine iridié.

*Points fixes.* — Cette formule ne renferme que deux paramètres qui peuvent être déterminés au moyen de deux expériences. Il suffira donc de deux points fixes pour graduer un couple à condition cependant de les prendre assez écartés l'un de l'autre. Il sera bon de les choisir au voisinage de la région des températures dans lequel le couple doit plus particulièrement être employé. Si deux expériences suffisent en théorie, il sera prudent en pratique d'utiliser pour la graduation un plus grand nombre de points fixes de façon à avoir un contrôle de l'exactitude de ses opérations. Les points dont l'emploi est le plus recommandable en raison de la précision avec laquelle ils sont connus et de leur facilité d'emploi sont les suivants :

Ébullition de l'eau ;

Ébullition de la naphthaline, ou à défaut fusion de l'étain ;

Ébullition du soufre, ou à défaut fusion du zinc ;

Ébullition du zinc, ou à défaut fusion de l'or ;

Fusion du platine.

Les points de fusion sont d'un emploi plus simple que les points d'ébullition aux températures élevées.

Ils sont d'un emploi un peu moins précis.

Pour les *points d'ébullition* de l'eau, de la naphthaline,

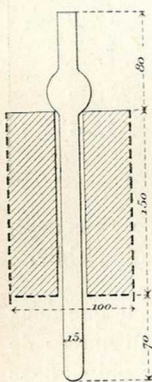


Fig. 23.

du soufre, il est assez commode d'employer un dispositif indiqué par M. Barus (fig. 23). Un tube en verre mince, analogue aux tubes à essais, de 15 millimètres de diamètre intérieur, 300 millimètres de longueur, est un peu renflé par soufflage à 50 millimètres au-dessous de l'extrémité ouverte. Il est entouré par un manchon en plâtre de 150 millimètres de hauteur et 100 millimètres de diamètre qui a été coulé autour du tube de verre à l'intérieur d'un cylindre en toile métallique formant la surface extérieure. Le plâtre s'arrête à la naissance du renflement, et laisse dépasser en dessous le côté fermé du tube de 70 millimètres.

Aussitôt que le plâtre a commencé à faire prise, on enlève le tube de verre en lui donnant un léger mouvement de rotation. On laisse sécher le cylindre et on y introduit à nouveau le tube. Cela permet quand le tube est cassé de l'enlever pour le remplacer, ce qui serait difficile s'il adhéra au plâtre.

On chauffe la partie libre inférieure avec un bec Bunsen, doucement d'abord, puis sans aucune précaution spéciale, une fois l'ébullition établie. Le liquide en

repos doit occuper les  $\frac{2}{3}$  de la hauteur de l'extrémité libre du tube. On continue à chauffer jusqu'à ce que le liquide provenant de la condensation des vapeurs coule en abondance sur les parois du renflement supérieur du tube. On règle la flamme de façon à ce que la limite de condensation du liquide qui est très nette se tienne à mi-hauteur dans le renflement. On a alors une température parfaitement uniforme à l'intérieur du tube de verre sur toute la hauteur du cylindre en plâtre. On y plonge la soudure du couple et le cadre du galvanomètre arrive immédiatement se fixer à une position invariable.

Pour le point d'ébullition du zinc, M. Barus a fait construire des petits creusets en porcelaine très ingénieusement disposés, mais aussi très compliqués, partant fragiles et coûteux. On peut plus simplement

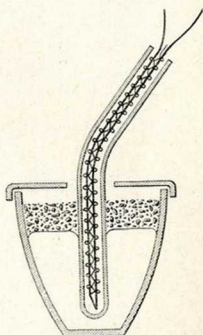


Fig. 24.

se contenter d'un creuset en porcelaine de 70 millimètres de profondeur (fig. 24), rempli de zinc fondu sur 50 millimètres de hauteur, et par-dessus 20 millimètres de poussier de charbon. Un couvercle percé d'un trou central laisse passer un petit tube en porcelaine renfermant le couple. On chauffe jusqu'au moment où l'on voit une petite flamme blanche de zinc sortie du creuset. Il est indispensable que les passages pour la sortie de la vapeur de zinc soient assez larges. Ils tendent, en effet, à se boucher par un dépôt d'oxyde de zinc qui soude en même temps le couvercle au creuset, et celui-ci fait explosion quand il n'y a plus d'issue pour les vapeurs de zinc.

On peut employer très avantageusement, pour ce



chauffage et plus encore pour le chauffage de petits creusets à température très élevée, un modèle de fours de fabrication anglaise (fig. 25), qui a l'avantage de résister presque indéfiniment à l'action de la chaleur et d'être d'une réparation très facile. Le principe de construction de ces fours est de les composer de deux couches concentriques. L'enveloppe extérieure, en terre

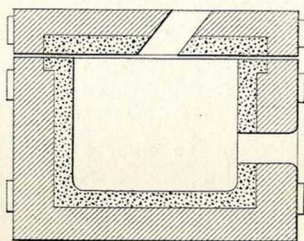


Fig. 25.

réfractaire, et cerclée en fer, donne la solidité au four; elle ne reçoit qu'indirectement l'action de la chaleur et n'est pas exposée à se fendre par retrait sous l'action des températures trop élevées. L'enveloppe intérieure, qui seule reçoit l'action du feu, est composée de sable quartzueux *grossier*, grains de 1 millimètre, agglomérés par une petite quantité d'un fondant. Sous l'action d'une température élevée, le quartz n'éprouve pas de retrait comme l'argile; il gonfle au contraire en passant à l'état de silice amorphe avec un changement de densité de 2,6 à 2,2. Mais cette transformation ne se fait qu'avec une lenteur extrême, sans quoi elle ferait éclater le four. Si par hasard cette enveloppe intérieure venait à tomber, on la remplace facilement en plaçant dans le four une fiole en verre de diamètre approprié, entouré d'une feuille de papier huilé, et en tassant

autour du gros sable quartzeux faiblement humecté avec une solution sirupeuse de silicate alcalin. On chauffe ce four par une ouverture latérale avec un chalumeau de Flechter qui a l'avantage d'être très robuste ou avec un chalumeau à gaz quelconque.

Pour l'emploi des *points de fusion*, il y a plusieurs cas à distinguer. Si l'on peut employer une grande quantité de métal comme avec le zinc, le plomb, l'étain, le plus simple est de les fondre dans un creuset, d'y plonger le couple convenablement protégé et de laisser refroidir. On observe sans aucune difficulté la température stationnaire de solidification.

Si l'on ne peut employer qu'une petite quantité de métal comme c'est le cas de l'or, ou si l'on n'a pas d'installation pour chauffer des creusets, il est possible d'observer les points de fusion de la façon suivante : on enroule autour de la soudure, de façon à la couvrir complètement, un fil fin de métal choisi, il suffit avec un peu d'habitude de un centigramme de métal, et on place le couple dans une enceinte à température stationnaire très légèrement supérieure à celle de fusion, ou à température croissant très régulièrement. On suit les indications du galvanomètre qui, au moment de la fusion, présente un léger arrêt suivi d'un départ brusque. Mais cette perturbation est d'autant plus faible que la masse de métal est plus petite, et il faut une certaine habitude de ce genre d'expérience pour saisir avec certitude le petit arrêt. Il est indispensable bien entendu que le chauffage lui-même soit absolument régulier. Il est impossible d'obtenir ce résultat avec une flamme libre qui est toujours flottante. Pour avoir une température stationnaire on prendra au laboratoire un tube ou un moufle dans un fourneau depuis longtemps allumé, à l'usine une cheminée ou un carneau de sortie de fumée. Dans ces

enceintes la température varie d'un point à un autre et on peut, après quelques tâtonnements, trouver la température convenable. Pour opérer à température croissante, ce qui est le plus commode dans les laboratoires, on place la soudure convenablement préparée dans un petit creuset rempli d'une matière pulvérulente, non fusible et peu conductrice, ou bien on entoure simplement la

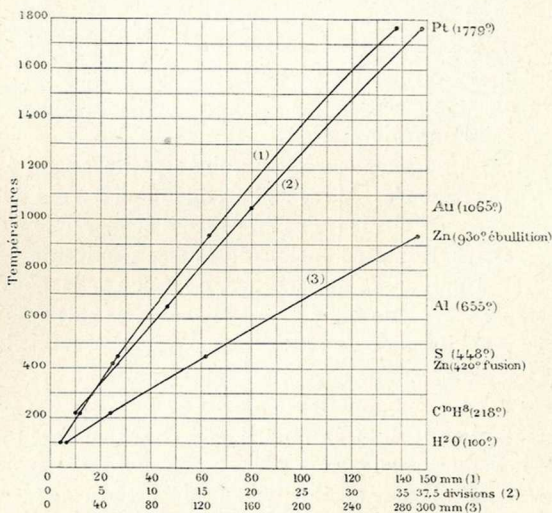


Fig. 26.

soudure d'une boulette de plâtre, d'argile, de Purimachos. On a soin de commencer par dessécher et déshydrater lentement cette boulette. Pour l'empêcher d'éclater, on la place alors dans une flamme assez chaude pour amener la fusion du métal; cette flamme doit être bien fixe.

Pour la fusion du platine on doit procéder d'une façon différente. On utilise la fusion des fils du couple, dans l'opération même qui sert à faire la soudure. Il faut





être deux opérateurs, l'un qui suit le galvanomètre, l'autre qui observe la fusion du platine. Il est nécessaire d'employer une flamme assez grande pour que la température soit régulière sur une certaine hauteur. On place la jonction des deux fils tordus à 50 millimètres au moins au-dessus du chalumeau, on donne un fort débit d'oxygène et on ouvre peu à peu le robinet du gaz jusqu'à fusion.

Le même procédé peut être employé pour la fusion de l'or, avec un chalumeau à air, à condition que la flamme de celui-ci soit maintenue bien constante, ce qui n'est pas possible avec les souffleries au pied. Ce procédé est cependant moins précis que ceux qui ont été précédemment indiqués.

Nous donnerons ici les courbes (fig. 26) de graduation de différents couples, reliés à des galvanomètres différents ou, dans le cas de la méthode par opposition, à un rhéostat de Pouillet. Dans ce dernier cas le zéro de la graduation ne correspond pas à une force électromotrice nulle, et par suite à une température égale à la température ambiante en raison de la résistance supplémentaire d'un fil conducteur qui venait s'ajouter à celle du rhéostat.

Points fixes.	Galvanomètre à miroir.	Galvanom. à aiguille.	Méthode d'opposition.
Ebullition de l'eau. . . . .	100°	4,5 divis.	
Ebullition de la naphthaline. . . . .	218	12	2,5 divis. 13 mm.
Fusion de zinc . . . . .	420	26	
Ebullition du soufre. . . . .	445	28	123
Fusion de l'aluminium. . . . .	655		12
Ebullition du zinc . . . . .	930	64	294
Fusion de l'or. . . . .	1 065		20
Fusion du platine . . . . .	1 780	137,5	37

**Résultats d'expériences.** — La mesure des tempéra-



tures par les couples thermo-électriques a permis de préciser un grand nombre de températures élevées sur lesquelles on n'avait que des idées nulles ou inexactes. Les mesures ont été particulièrement nombreuses dans les recherches scientifiques et industrielles relatives au fer. C'est avec le couple thermo-électrique que M. Osmond et ses continuateurs, MM. Roberts Austen, Arnold, Howe, Charpy ont fait toutes leurs études sur les transformations moléculaires des fers et aciers. Les conditions de fabrication et de traitement de ces métaux ont été précisées par l'introduction courante dans les usines de ce procédé de mesure des températures élevées. Nous donnerons à titre d'exemples une série de déterminations faites par M. H. Le Chatelier dans un certain nombre d'appareils industriels.

*Acier.* — Four Siemens-Martin.

Gaz à la sortie du gazogène. . . . .	720°
Gaz à l'entrée du récupérateur . . . . .	400
Gaz à la sortie du récupérateur. . . . .	1 200
Air à la sortie du récupérateur . . . . .	1 000
Intérieur du four pendant l'affinage . . . . .	1 550
Fumée au pied de la cheminée. . . . .	300

*Verre.* — Four à bassin pour bouteilles.  
Four à pots pour vitres.

Four . . . . .	1 400°
Verre en affinage. . . . .	1 310
Recuit des bouteilles. . . . .	585
Etendage du verre à vitre. . . . .	600

*Gaz d'éclairage.* — Four à gazogène.

Haut du four . . . . .	1 190°
Bas du four. . . . .	1 060
Cornue en fin de distillation . . . . .	975
Fumées au bas du récupérateur. . . . .	680

*Porcelaine.* — Fours.

Porcelaine dure . . . . .	1 400°
Porcelaine de Chine. . . . .	1 275

*Conditions d'emploi.* — Les couples thermo-électriques en raison de leur facilité d'emploi et de la précision de leurs indications sont préférables à tous les autres procédés pyrométriques pour les recherches courantes scientifiques ou industrielles, et en fait ils sont à peu près seuls employés aujourd'hui à cet usage. Leur emploi cependant n'est pas à recommander pour les recherches de haute précision; la préférence devra, comme nous l'avons déjà dit, être donnée au pyromètre à résistance électrique dès qu'on aura le moyen de le graduer avec précision jusqu'aux températures élevées. Dans un ordre d'idées tout différent on sera encore amené à laisser de côté les couples thermo-électriques quand on ne disposera pas d'un personnel assez expérimenté pour faire la petite installation électrique nécessaire, ou quand on reculera devant la dépense d'acquisition d'un galvanomètre.

---



## CHAPITRE VII

### PYROMÈTRE A RADIATIONS CALORIFIQUES

**Principe.** — La quantité de chaleur que reçoit un corps par rayonnement d'un autre corps dépend de certaines conditions relatives à chacun des deux corps, qui sont :

- 1° Leur température ;
- 2° Leur surface ;
- 3° Leur distance ;
- 4° Leur pouvoir émissif et absorbant.

Pour utiliser la radiation calorifique à l'évaluation des températures, on mesure un changement calorifique produit sur le corps instrument par le corps étudié ; ce changement calorifique est, soit une élévation de température, soit un phénomène résultant, tel qu'une variation de résistance électrique, une force thermo-électrique, etc.

La quantité de chaleur rayonnée est proportionnelle à la surface rayonnante ; elle varie en raison inverse du carré de la distance  $l$ .

$$q = k \frac{S}{l^2} = k' \frac{d^2}{l} = k''E. \frac{d^2}{l^2}$$

$d$  étant le diamètre de la surface rayonnante  $S$ ,

$E$  son pouvoir émissif.

Or,  $\frac{d}{l}$  est le diamètre apparent de l'objet ; la quantité



de chaleur rayonnée dépend donc de l'angle du cône sous lequel l'objet est vu.

Le pouvoir émissif  $E$  est très variable d'un corps à l'autre, et pour un même corps, variable avec la température. Il serait nécessaire de le déterminer, mais cela est difficile, souvent impossible, surtout aux températures élevées.

Le coefficient  $k''$  est une fonction de la température seule, qui exprime la loi de variation de la radiation avec la température. Cette loi doit être déterminée au préalable. C'est de sa connaissance plus ou moins exacte que dépend toute la précision des résultats. L'exactitude des mesures expérimentales n'a pratiquement, dans l'état actuel, qu'une influence secondaire.

Voyons maintenant quels sont les dispositifs expérimentaux qui ont été employés pour mesurer l'intensité des radiations calorifiques ; ces mesures n'ont eu pour but jusqu'ici que la détermination de la température du soleil, mais elles pourraient servir à d'autres usages.

**Expériences de Pouillet.** — Antérieurement à Pouillet, *Gasparin* avait déjà fait quelques essais ; son appareil se composait d'une sphère creuse de laiton montée sur un pied et noircie ; un thermomètre servait à mesurer l'élévation de température de l'eau contenue dans la sphère. L'avantage de ce dispositif était que l'appareil était toujours orienté convenablement vers le soleil.

Le *pyrrhéliomètre* de Pouillet est constitué par un calorimètre qui mesure directement la chaleur reçue par rayonnement (fig. 27).

Une boîte d'argent très mince est portée par un tube creux, fendu suivant une génératrice pour laisser voir le thermomètre.

La boîte a 100 millimètres de diamètre sur 15 mil-

limètres de hauteur ; elle contient 100 centimètres cubes d'eau. A la partie inférieure du tube se trouve un disque métallique de même diamètre que la boîte, et destiné à orienter l'appareil vers le soleil : il suffit, en effet, que les ombres de la boîte et du disque coïncident exactement pour que le système soit convenablement orienté. Un bouton permet de faire tourner l'appareil sur lui-même pour agiter l'eau. Enfin, un support donne la possibilité de placer le système dans une orientation quelconque.

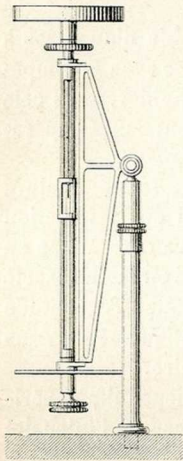


Fig. 27.

momètre pendant cinq minutes ; on enlève l'écran et on observe les indications du thermomètre pendant cinq minutes ; on remet l'écran, et on fait une nouvelle lecture du thermomètre pendant cinq minutes.

La première et la troisième lecture servent à faire les corrections dues au milieu ambiant. Pouillet a observé ainsi une élévation de  $1^{\circ}$  en cinq minutes.

Dans la détermination de la température du soleil, il fallait tenir compte, bien

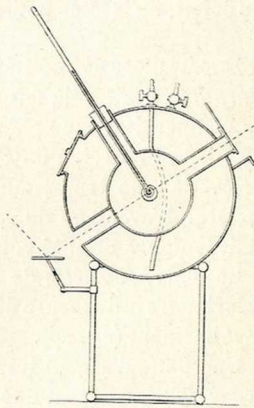


Fig. 28.





entendu, de la chaleur absorbée par l'atmosphère (elle est environ 20 p. 100 de la radiation totale du soleil). Pouillet a trouvé ainsi 1300° pour température du soleil.

*Expériences de M. Violle.* — M. Violle emploie un *actinomètre* dont le principe est tout différent de celui des appareils précédents; on observe l'équilibre stationnaire d'un thermomètre soumis simultanément au rayonnement d'une enceinte à température fixe, et à celui du corps chaud considéré (fig. 28).

L'appareil est constitué par deux enveloppes sphériques, concentriques, en laiton, dans lesquelles on peut établir une circulation d'eau à température constante, ou même substituer la glace à l'eau. L'enveloppe intérieure, de 150 millimètres de diamètre, est noircie intérieurement. Le thermomètre T a un réservoir de forme sphérique dont le diamètre varie de 5 à 15 millimètres; la surface du réservoir est également noircie. La tige est divisée en 1/5 de degré.

Le tube d'admission porte un diaphragme D percé de trous de différents diamètres; sur le prolongement de ce tube, se trouve une ouverture fermée par une glace dépolie et légèrement noircie g, qui permet de constater que les rayons solaires tombent bien exactement sur la boule du thermomètre.

L'établissement de l'équilibre de température demande quinze minutes, et les écarts de température observés varient de 15 à 20°.

M. Violle a ainsi trouvé, pour la température du soleil, des nombres variant de 1 500° et 2 500°.

Pouillet et M. Violle ont employé la loi du rayonnement de Dulong et Petit :

$$q = a^t$$

que leurs auteurs avaient établi par des expériences poussées jusqu'à 300°.

La constante  $a$  peut être déterminée pour chaque appareil par une expérience unique faite à une température connue. Cette loi, comme nous l'indiquerons plus loin, n'est pas exacte de sorte que, suivant la température employée pour déterminer la constante, on trouve à celle-ci une valeur différente, et par suite aussi des valeurs différentes aux températures calculées en partant de cette loi. C'est là la raison des écarts entre les trois nombres 1300, 1500 et 2500 de Pouillet et Violle. Ils correspondent à des déterminations de la constante obtenues au moyen d'expériences préliminaires faites aux températures de 100°, 300° et 1500°.

Le père Secchi en employant la formule de Newton,

$$q = a (t_1 - t_0)$$

beaucoup plus inexacte encore, a trouvé pour la température du soleil plusieurs millions de degrés.

**Expérience de Rosetti.** — Un savant italien, *Rosetti*, a compris le premier l'importance capitale du choix de la loi admise pour le rayonnement; il a montré qu'une graduation faite avec une expérience à 300° donne pour la température d'un corps chauffé dans la flamme oxydrique :

46 000 si l'on emploie la loi de Newton.

1 100 — — — Dulong et Petit.

Or la température dans la flamme oxydrique est voisine de 2000°.

Ce physicien a employé une pile thermo-électrique dont la sensibilité peut être changée sans toucher à