

Sur la possibilité de la calorimétrie adiabatique par voie électrique aux températures élevées et son application au quartz cristallisé

Autor(en): **Perrier, A. / Roux, H.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mémoires de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles**

Band (Jahr): **1 (1922-1924)**

Heft 3

PDF erstellt am: **16.05.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-287444>

Nutzungsbedingungen

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

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

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

Haftungsausschluss

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

**Sur la possibilité de la calorimétrie adiabatique
par voie électrique aux températures élevées
et son application au quartz cristallisé.**

PAR

A. PERRIER et M^{lle} H. ROUX.

I. — INTRODUCTION

Il y a grand intérêt à connaître avec précision les propriétés calorifiques du quartz cristallisé, très particulièrement dans la région avoisinant la transformation $\alpha\beta$.

Des recherches récentes¹ ont fait avancer notablement les connaissances que l'on a de cette transformation si particulière et si nette. Elles ont été suggérées par une hypothèse de polarisation électrique spontanée par orientation. D'autre part, on a pu exprimer quelques précisions² sur les modifications progressives ou brusques que subit le réseau du cristal lorsqu'on le chauffe. Il est manifeste dès lors que des données sur les variations de l'énergie potentielle interatomique seraient des plus précieuses pour l'évaluation des actions attractives ou orientantes des éléments du réseau.

Il existe des données numériques sur la chaleur spécifique de la silice depuis bien des années déjà. Celles de quelques auteurs font conclure à l'existence d'anomalies dans la région de passage $\alpha\beta$ (H. Le Chatelier, Pionchon, White cités plus loin). Des observations qualitatives de l'un de nous par un procédé d'analyse thermique³ ont mis en évidence un dégagement de chaleur très net et concentré sur un intervalle de température très étroit.

¹ Alb. PERRIER : Hypothèse de polarisations diélectriques spontanées et quelques-unes de ses conséquences expérimentales. — Soc. suisse de physique, Berne 1916. *Arch. sc. phys. et nat.* (4), t. 41, p. 493. — Alb. PERRIER et R. DE MANDROT : Elasticité et symétrie du quartz aux températures élevées. C. R. 175, p. 622 (1922); aussi *Arch. sc. phys. et nat.* (5), 4, p. 367 (1922). Publication détaillée proch. au *Bull. Soc. vaudoise des sc. nat.*

² V. P. NIGGLI : *Lehrbuch der Mineralogie*, Berlin 1920, p. 336.

³ A. PERRIER : *loc. cit.* — V. aussi Alb. PERRIER et F. WOLFERS : Sur une méthode sensible d'analyse thermique et les transformations du quartz, du fer et du nickel. *Arch. sc. phys. et nat.* (5), 2, p. 372; aussi *Rev. de métallurgie*. 1921.

Nous nous sommes proposé d'étudier quantitativement cette région de transformation. Le problème est ardu, précisément en raison de l'étroitesse de l'intervalle ; c'est d'ailleurs pourquoi les belles recherches citées plus loin, exécutées par la méthode classique des mélanges, n'ont pu fixer même l'allure, voire l'existence du phénomène. Il faut en effet déduire par cette méthode quelque chose de variable, parfois très rapidement, de nombres concernant globalement des intervalles dont on ne peut choisir l'étendue.

Nous nous sommes alors décidés à tenter l'étude par une méthode électrique directe dont l'un de nous ¹ a indiqué le principe pour les hautes températures. Elle se propose précisément pour but de mesurer immédiatement la quantité de chaleur nécessaire pour franchir un intervalle de température quelconque, même très étroit ; c'est-à-dire qu'à l'opposé de la méthode des mélanges, elle conduit, sans calcul intermédiaire, à la *chaleur spécifique vraie*, à la température d'observation.

Notre tâche était ainsi double :

D'abord étudier les possibilités de mise en œuvre expérimentale d'une telle méthode à haute température.

En second lieu, appliquer, cas échéant, la dite méthode à l'étude calorifique du quartz dans un intervalle large autant que possible, comprenant la transformation $\alpha\beta$.

Rappelons que la méthode proposée consiste dans son principe à chauffer simultanément par des courants indépendants, d'une part le corps en étude, et d'autre part les corps (four, boîte, etc.) qui l'entourent, et cela de telle manière que la surface extérieure du corps soit à chaque instant en équilibre de température avec l'ambiance, que pour celui-ci l'opération soit en ce sens adiabatique. Les calories nécessaires au corps sont mesurées directement par les produits volts-ampères-temps de l'enroulement qui le chauffe.

Ce procédé séduisant rencontre de sérieuses difficultés quant à sa mise au point expérimentale. Prévues en gros dans la note précitée, elles sont aggravées notablement pour le quartz en particulier, — on en trouvera la relation succincte dans le cours de ce mémoire.

Nous pourrions formuler les conclusions générales du présent travail en résumé ainsi :

La calorimétrie électrique directe est applicable aux tempéra-

¹ Alb. PERRIER : Sur la calorimétrie adiabatique directe aux températures élevées. Soc. suisse de physique, séance du 4 mai 1918, à Neuchâtel. *Arch. sc. phys. et nat.* (4), 46 (1918), p. 42.

tures élevées, mais jusqu'à une limite assez nettement déterminée dans chaque cas et qui croît avec la masse des échantillons, limite tracée essentiellement par l'intensité du rayonnement. La méthode ne peut prétendre, ainsi que nous le prévoyions, à une grande précision sur les chaleurs absolues, mais se montre très précieuse et fidèle pour leurs variations. Dans les circonstances présentes, des mesures ont pu être faites jusqu'à 650°.

En ce qui concerne spécialement le quartz cristallisé, nous avons pu mettre en évidence un accroissement de plus en plus rapide de la chaleur spécifique dans l'intervalle des quelques degrés précédant 575° ; elle atteint une valeur notablement supérieure à celle de l'eau, mais sur quelques centièmes de degré seulement sans doute. Au delà, une chute plus considérable encore jusqu'à une nouvelle valeur sensiblement fixe. Si en outre se superpose une *chaleur latente* proprement dite (discontinuité de transformation) à 575°, cette quantité est *au plus de 3 calories* par gramme. La décision définitive sur ce point demanderait des mesures certaines au 0°,01 près, eu égard à la rapidité de transformation tout à fait extraordinaire. Ces données sont en heureux accord avec ce qu'on peut conclure à cet égard des recherches précitées sur l'élasticité.

Pour aller plus loin sans un effort disproportionné, il eût fallu disposer d'autres appareils que les nôtres (en particulier d'un autre potentiomètre). Quant au quartz, nous estimons que, précisément à cause de cette concentration, de cette rapidité de transformation, il faudra, pour avoir des données encore notablement plus complètes, un nouveau travail de recherches avec un caractère de haute précision.

II. — MÉTHODE EXPÉRIMENTALE

PRINCIPE ET DIFFICULTÉS PRINCIPALES DE RÉALISATION

Le calcul d'une chaleur spécifique vraie pour l'intervalle de t_i à t_f par la formule

$$C_{t_i}^{t_f} = 0,239 \frac{\text{watts. secondes}}{\text{Poids. } (t_f - t_i)} \text{ cal. gr.}$$

ne donne des résultats exacts que :

- a) si t_f et t_i désignent des températures *uniformes* du corps,
- b) si toutes les calories fournies par le courant et elles seules servent à chauffer le corps.

Le procédé à mettre en œuvre étant par essence *dynamique*, la condition *a* est irréalisable en toute rigueur ; de plus, ces deux exigences sont en quelque sens contradictoires, la première postulant des corps de très grande conduction, un développement relativement grand de la surface, ou surtout des opérations lentes, que doit faire éviter la seconde.

Pour tenir compte de l'imperfection avec laquelle la condition *b* est satisfaite, nous avons dès avant le début prévu la nécessité de séries d'observations à blanc, soit en réalisant une enveloppe de chauffe indépendante de l'échantillon qu'elle doit recevoir (forme adaptée toutefois). On peut ainsi répéter les *mêmes* expériences avec et sans l'échantillon ; les calories d'échange et de chauffage de l'enveloppe et de l'enroulement devant être les mêmes dans les deux cas, une simple soustraction donne en principe celles nécessaires au corps d'essai seul. Mais cette enveloppe chauffante contribue à accroître les défauts d'uniformité de la température (*trainage thermique*). C'est là un point auquel il faut vouer une grande attention dans les régions de variabilité rapide ou, à plus forte raison, de discontinuité de la capacité calorifique.

L'exclusion de tout échange de chaleur (condition d'opération « adiabatique » dans un sens extensif, en assimilant le travail du courant à un *travail* extérieur au sens habituel du mot) exigerait une égalité parfaite de température de l'enveloppe avec tous les corps environnants : air, parois, supports, etc.

Il importe de se rendre compte dès l'abord de l'ordre de grandeur de la principale cause d'erreur qu'une réalisation nécessairement imparfaite de cette condition peut introduire : l'échange d'énergie par *rayonnement* ; c'est en effet de beaucoup la portion la plus forte dans les échanges.

Soit un corps d'aire *S* à la température absolue *T*, environné de toutes parts par un autre à $T + \Delta T$, $\frac{\Delta T}{T}$ étant faible. Appliquant la loi de Stéfan-Boltzmann et se limitant aux termes du premier ordre, on trouve pour l'échange durant *z* secondes

$$\Delta Q = 4 S \sigma z T^3 \Delta T$$

Dans les conditions où nous avons travaillé (*S* $\sim$ 64 cm²), le calcul donne pour $\Delta T = 1^\circ$

$$\text{à } 300^\circ + 273^\circ \quad \Delta Q = 0,065 \text{ cal/sec.} = 0,27 \text{ watts}$$

$$\text{à } 600^\circ + 273^\circ \quad \Delta Q = 0,23 \text{ cal/sec.} = 0,97 \text{ watts}$$

Avec des corps de dimensions restreintes (imposés par la nature du problème particulier du quartz) et par suite des courants de

faible puissance (de l'ordre du watt), on voit qu'il fallait absolument réduire les différences de température avec les faces environnant l'échantillon à 0°,01 environ.

A des températures encore plus élevées, les incertitudes croîtraient considérablement. Mais cela implique encore et surtout une *uniformité de température* du même ordre pour toutes les faces d'échange. Et c'est, sans aucun doute, là que réside la plus grande difficulté.

Notons d'autre part que cette uniformité élimine en même temps les phénomènes de *convection*, beaucoup moins intenses d'ailleurs.

Enfin les communications solides avec l'extérieur (fils des couples, du courant de chauffe, supports mécaniques, etc.) ne vont pas sans quelque *conduction*. Nous nous sommes rendu compte que son effet était en général inférieur au cinquantième de celui du rayonnement. Et puis, son inertie beaucoup plus grande que celle de ce dernier vis-à-vis de fluctuations rapides de la température fait que l'effet de conduction est plus sûrement reproduit, donc éliminé, par les observations à blanc.

A la lumière des considérations précédentes, la mise en œuvre expérimentale a demandé, avant tout, les réalisations principales suivantes :

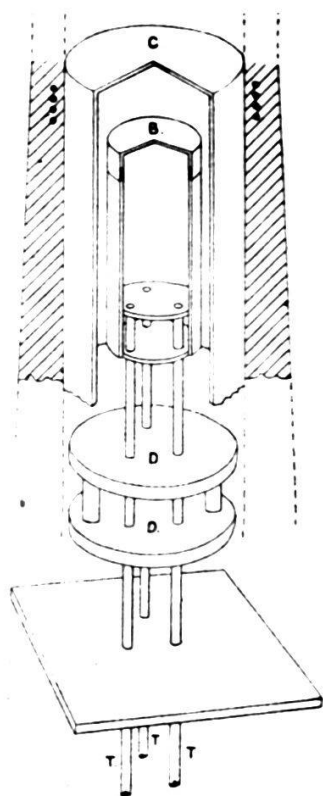
1. Un four permettant de chauffer très uniformément un espace de quelque 300 cm³ jusque vers 650° (étude du quartz).
2. Une enveloppe chauffante aussi légère que possible et devant toujours tendre à la même condition d'uniformité.
3. Amener le corps en essai (donc aussi son enveloppe) à une forme qui réduise le traînage thermique sans exagérer, d'autre part, le rayonnement.

DISPOSITIFS CALORIMÉTRIQUES

Le four (fig. 1). — Un cylindre de cuivre épais C fermé en haut en constitue la carcasse. La surface latérale est recouverte d'un enroulement de nickeline isolé à l'amiante ; le tout est garni d'une couche de kaolin agglutiné d'épaisseur variable (pour contribuer à l'uniformité de la température).

Moyennant l'adjonction de deux écrans horizontaux en cuivre D, on délimite dans le haut du four une chambre dans laquelle la température ne présente guère que 1° d'écart sur 15 cm. dans l'axe, à 600°. Pour perfectionner encore l'uniformité, le corps étudié

n'est pas placé directement dans cette chambre, mais dans une boîte cylindrique B (fig. 1) en argent pur, métal très bon conducteur et peu altérable. (Voir aussi fig. 2.)



D. Disques de cuivre
T. Tubes de porcelaine
C. Cylindre de cuivre
B. Boîte en argent

FIG. 1.

Enveloppe (fig. 2). — A l'intérieur, en contact avec le quartz, une feuille d'argent ; par-dessus, et séparées par une couche de pâte isolante, les spires chauffantes, d'argent également, — pour les raisons déjà dites et aussi à cause de l'absence de point de transformation sensible au-dessous de 900°.

Très simple à première vue, la réalisation de cette enveloppe a été la plus grosse pierre d'achoppement. La pâte isolante et collante (silicate de soude et kaolin) employée jusque là, dans d'autres conditions, a donné de si mauvais résultats qu'il fallut l'abandonner et la remplacer, après de longs tâtonnements, par un émaillage (fondant pour contre-émailler).

L'enveloppe préparée ainsi était loin d'être parfaite, car les dilatations de l'émail et de l'argent ne sont pas égales ; au bout d'un temps relativement court, l'émail s'écaille et tout est à refaire. D'où, perte de temps et risques d'accidents au démontage et remontage, car l'installation est des plus délicates.

Les échantillons. — Nous avons exposé plus haut les conditions à réaliser les plus favorables et on a vu qu'il ne saurait s'agir que d'un compromis à adapter à chaque cas. Notons ici que, toutes choses égales d'ailleurs, le rapport entre les échanges par la surface et l'énergie de chauffe proprement dite diminue *comme l'inverse des dimensions linéaires*. Pour le quartz, nous avons découpé dans un bloc sain un corps grossièrement parallélépipédique caractérisé plus bas.

Les essais préliminaires esquissés plus loin ont été exécutés avec des échantillons divers (nickel, verre).

LES INSTRUMENTS DE MESURE ¹

La formule adoptée pour le calcul fixe les grandeurs à déterminer :

$$C_t = 0,239 \frac{W \cdot z}{P \cdot (t_f - t_i)}$$

$t_f - t_i$ = intervalle de température parcouru durant z secondes

t = moyenne de t_f et t_i ;

W = watts fournis au corps de poids P durant l'intervalle.

Toutes ces grandeurs, à l'exception de P , doivent être observées continuellement. Pour W , nous avons dû commencer par l'observation simultanée de voltages et d'intensités, en attendant la construction d'un wattmètre adéquat ; z était noté sur des compte-secondes à dé clic ; les températures, au moyen d'un couple Le Chatelier.

En outre, quoique n'intervenant pas directement dans le calcul, la différence de température entre l'enveloppe et l'ambiance doit pouvoir être contrôlée à tout instant avec une grande sensibilité ; un second couple (« différentiel ») a été disposé à cet effet.

Les intervalles $t_f - t_i$ ont été presque toujours d'environ 10°.

Le wattmètre (fig. 4). —

Les faibles puissances utilisées (de l'ordre de quelques dixièmes, de watt, exceptionnellement jusqu'à 1 watt) ne correspondent pas à des types à disposition. Nous en avons construit un spécial sur le principe classique d'une bobine de tension mobile dans le

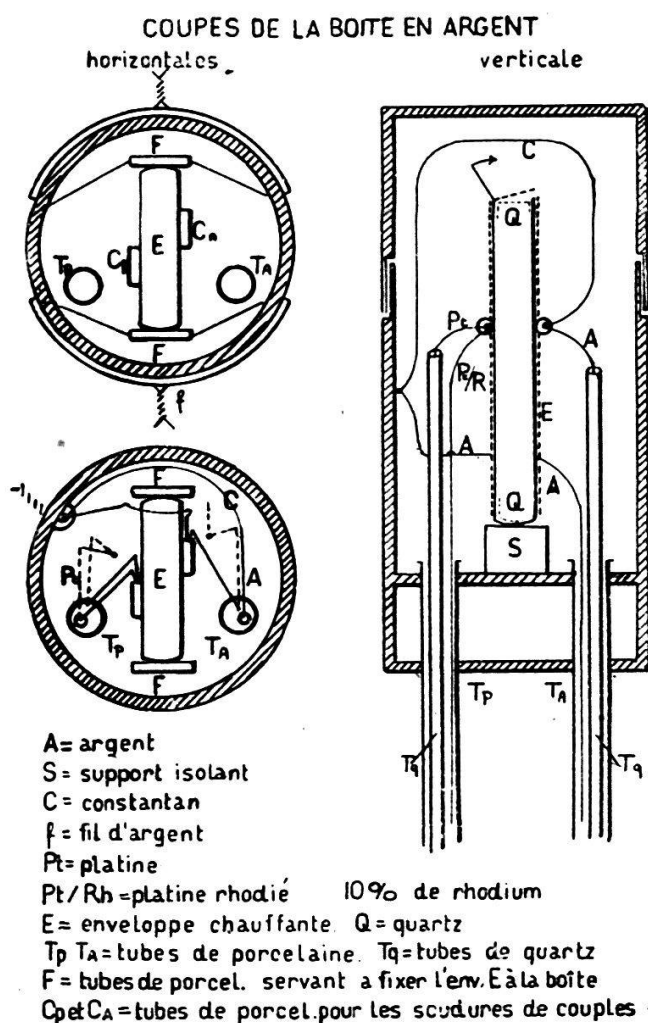


FIG. 2.

¹ Vues d'ensemble, fig. 3 et 4, et schéma de montage, fig. 5.

champ fixe d'une bobine d'intensité. La première était suspendue par un ruban de bronze phosphoré connecté à l'un des bouts de l'enroulement ; l'autre extrémité était reliée au circuit extérieur

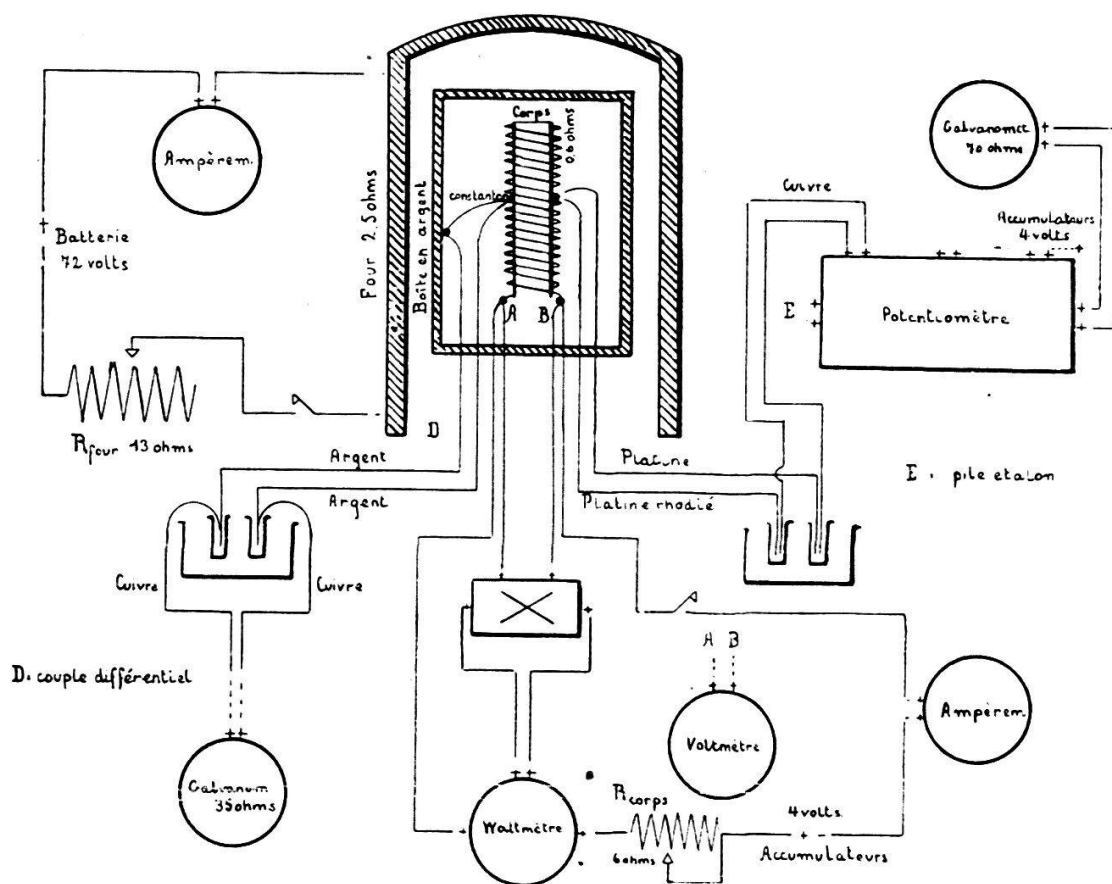


FIG. 5.

par deux ressorts horizontaux en S, aussi faibles et aussi symétriques que possible. Cette symétrie des déviations, ainsi que l'amortissement des oscillations de cet équipement assez lourd, ont nécessité une mise au point laborieuse ; l'amortisseur était une palette verticale complètement immergée dans de la glycérine diluée ; la position angulaire se repérait par un spot sur échelle à 2 mètres.

La construction a été prévue pour un large excès de sensibilité afin d'en avoir libre choix, cas échéant, et, d'autre part, de rendre les données de l'instrument indifférentes aux fluctuations thermiques. Il y avait, en effet, en série avec la bobine des volts généralement 8000 Ω de manganine. Moyennant encore un shunt, on choisissait aisément la sensibilité de part et d'autre de quelque 200 mm. par watt.

L'étalonnage a été répété fréquemment avec voltmètre et ampèremètre de précision.

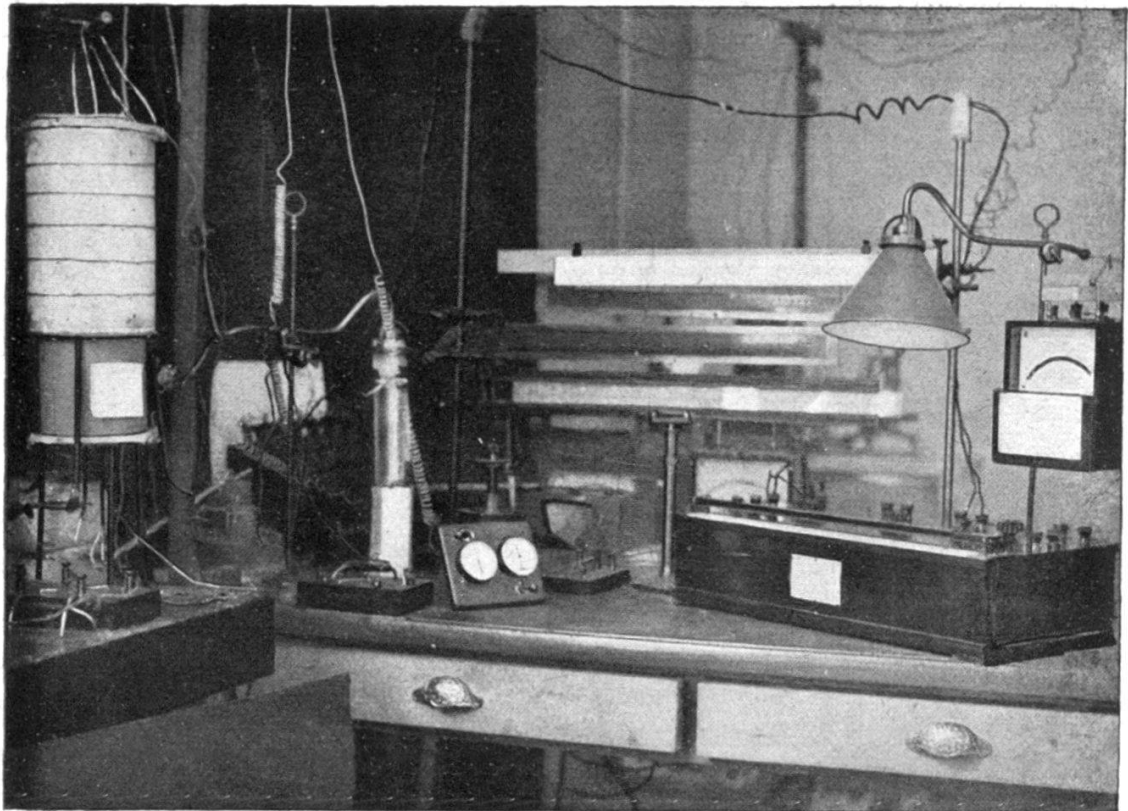


FIG. 3.

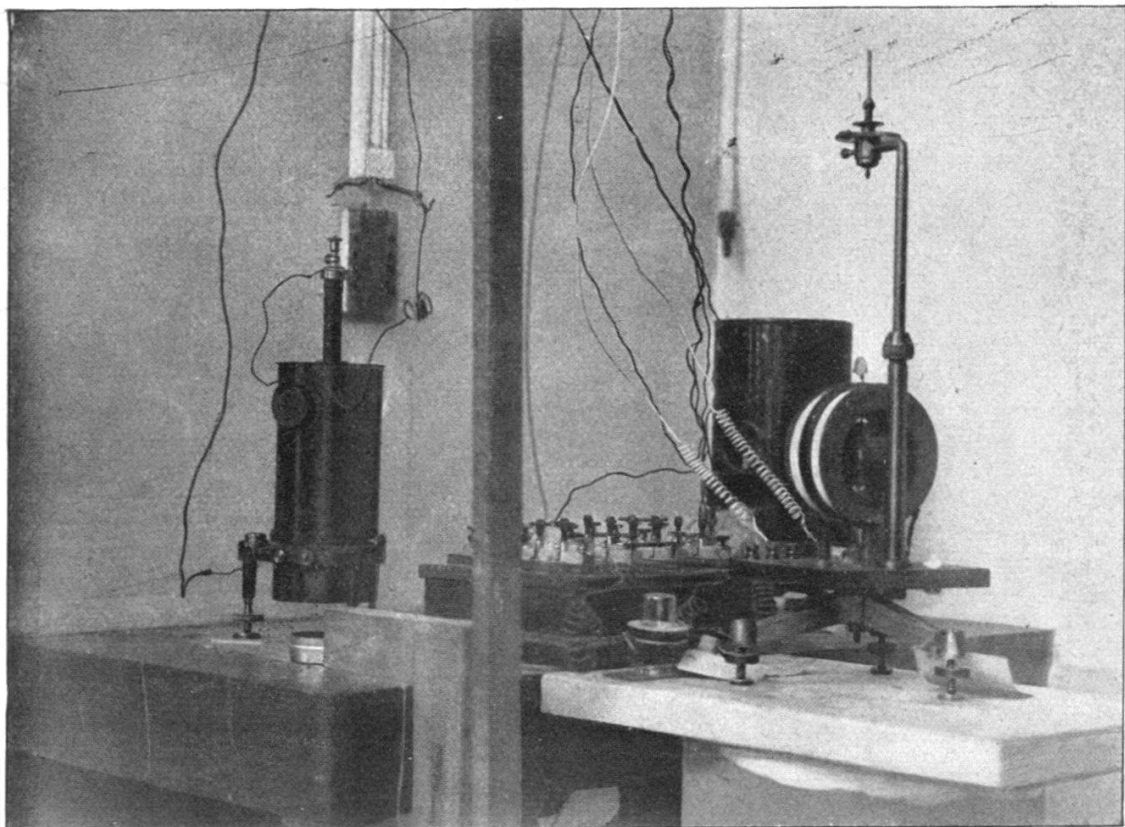


FIG. 4.

Les chronoscopes (fig. 3). — Nous avons usé d'un artifice : sur une planchette sont fixés côte-à-côte deux appareils identiques, les boutons de mise en marche en regard. Un seul mouvement attaque simultanément ces deux boutons, l'un des chronoscopes part, l'autre s'arrête. On observe ainsi sans solution de continuité des *intervalles de temps contigus* par des lectures faites à loisir durant les intervalles.

La mesure de la température. — La mesure de cette grandeur et celle des intervalles $t_f - t_i$ est une seule opération. Mais si l'approximation du degré suffit quant au repérage, il n'en est pas du tout ainsi de $(t_f - t_i)$ de l'ordre de 10° , ainsi qu'on l'a vu. L'ordre du centième est exigible. Il ne fallait pas songer à l'atteindre par lecture directe à une seule échelle qui aurait dû s'étendre sur plusieurs mètres. Dès le début, nous nous sommes adressés à une méthode de zéro en équilibrant la f. é. m. du couple par un potentiomètre, et en observant les écarts avec toute la sensibilité d'un galvanomètre à cadre mobile. A 1 mm. sur l'échelle correspondait environ $0,01^\circ$.

Nous avons pris comme base pour les forces électromotrices les courbes données par les tables pour le couple Pt/Pt-Rh ; non sans les repérer toutefois par un étalonnement direct de deux points fixes.

Le couple différentiel. — Comme il a été dit, ce couple est chargé de manifester et avec le minimum de retard, les plus petites différences de température entre le corps et l'ambiance. La qualité primordiale est donc ici, plus encore qu'avec le précédent, la sensibilité : d'où le choix de la combinaison argent-constantan, en dépit de quelques inconvénients provenant de l'altérabilité de l'alliage. Une soudure est en contact avec l'enveloppe chauffante, l'autre avec la boîte d'argent. Les deux fils extrêmes (argent) conduisent aux soudures froides (pétrole à température ambiante).

Sur échelle à 2 mètres, le galvanomètre de ce couple marquait 1 mm. pour $0^\circ,005$. Il a cependant été nécessaire pour les dernières expériences de pousser encore plus loin ; ce qui a été atteint sans toucher en rien à l'instrument, en multipliant environ par six le trajet lumineux miroir-échelle : on a installé face au galvanomètre, à la paroi opposée, un grand miroir plan ; les rayons parcourent ainsi près de deux fois la largeur du local. Le spot à courte distance était d'ailleurs conservé et les deux sensibilités étaient à disposition *simultanément*.

Dans ces conditions extrêmes, l'observation fréquente du zéro

direct devient indispensable. A cette fin, nous avons disposé le couple de manière à le mettre à volonté et instantanément en court-circuit entre le four et les soudures froides (argent sur argent, contact à simple pression).

MARCHE DES EXPÉRIENCES

Le rôle de l'opérateur consiste principalement à commander les chauffages de manière à maintenir très petite la différence de température entre le corps et la boîte en argent. Autrement dit il faut observer continuellement le spot différentiel et l'empêcher de s'écarter trop du zéro, ceci en agissant sur la résistance en série avec le corps et sur celle en série avec le four.

Pour des raisons d'ordre pratique, la première reste constante et seule celle du four est diminuée progressivement en suivant de très près les indications du spot différentiel.

Il faut même, autant que faire se peut, ne pas quitter des yeux le spot différentiel et *prévoir* ses mouvements, car, le four étant inerte, les modifications apportées au courant ne se font pas sentir immédiatement au voisinage du corps. Une inattention provoque à coup sûr un grand écart de température entre le corps et la boîte en argent, écart qu'il est difficile de réduire par la suite.

Il s'ensuit clairement que l'élément personnel entre de façon notable dans les résultats, et aussi par conséquent les dispositions momentanées, la fatigue de l'observateur. C'est pourquoi une série ne peut être poursuivie de façon satisfaisante que pendant deux ou trois heures consécutives, ce qui veut dire sur un intervalle de température de 150°, 200°, 300°, 400° suivant la vitesse d'échauffement.

Au début, le four seul chauffe : à une température donnée que détermine la vitesse d'échauffement choisie, parce qu'il faut s'arranger à ce que le point de transformation se trouve dans les deux ou trois heures de travail utile, on commence les observations.

On ferme le circuit du corps : la seule chose qui varie dès lors ici est la résistance de l'enroulement qui croît avec la température.

Pendant quelque temps, la boîte argent a une grande avance de température ; jusqu'à ce que cette grandeur soit assez voisine de celle du corps, le couple différentiel doit rester en court-circuit pour protéger son galvanomètre contre de possibles détériorations. En ouvrant le court-circuit de temps à autre, on juge, à la vitesse

de déplacement du spot, si le moment est venu d'augmenter le courant dans le four.

Intentionnellement, puisque nous cherchons des chaleurs spécifiques vraies, nous avons choisi l'intervalle de température ($t_f - t_i$) petit, 10° environ : on aurait pu le prendre plus petit encore à condition de chauffer très lentement, pour que les forces électromotrices parasites aient le temps de disparaître ; — ensuite de la grande sensibilité, le seul fait d'approcher la main du curseur du potentiomètre, de le toucher pour le déplacer ou d'allumer la lampe pour la lecture, produit à ce contact hétérogène une force électromotrice qui s'ajoute à celle qu'on mesure.

Si l'on a choisi dès le début $10^\circ - 12^\circ$, c'est que cet intervalle de température correspond à 0,1 millivolt, facile à repérer sur l'échelle du potentiomètre. On fait ainsi de 10° en 10° ce que l'on peut appeler des *expériences élémentaires contiguës*.

Pour chacune de ces expériences élémentaires, à l'avance on fixe une température t_i supérieure à celle déjà atteinte par le système, ceci en arrêtant le curseur du potentiomètre sur une division convenable. La température s'élevant, la force électromotrice du couple croît : au moment où il y a compensation, le spot du galvanomètre passe au zéro. A ce moment précis, la température t_i est atteinte, on presse sur les compteurs de secondes et on note les indications du wattmètre et du couple différentiel. Les secondes se lisent tout à loisir puisque le compteur de secondes qui a fonctionné reste arrêté pendant la durée d'une expérience élémentaire.

Puis on choisit une nouvelle force électromotrice plus grande, soit une nouvelle température $t_f = t_i + 10^\circ = t_i'$; à la prochaine compensation, les mêmes opérations recommencent.

Bien entendu, pendant que se font les lectures, les changements au potentiomètre, les notations, il faut continuer à suivre les mouvements du spot différentiel.

Aussi souvent que possible, on doit reprendre le zéro de tous les appareils : du couple différentiel (voir plus haut) ; du wattmètre, en interrompant le courant dans la bobine des volts ; pour le potentiomètre, le zéro mécanique de son galvanomètre et le zéro de compensation entre les accumulateurs et la pile étalon.

ERREURS ET DIFFICULTÉS ACCIDENTELLES

Si l'on n'envisageait que la limite de sensibilité des instruments de mesure, les erreurs accidentelles seraient très minimes. Pour les temps et masse, on peut dépasser le millième à volonté ; le potentiomètre et le couple permettent à la limite une sensibilité de cet ordre sur les intervalles de température ; seul le wattmètre restait avec une approximation de 0,5 à 1 %.

Mais nous avons à tenir compte d'entraves de nature locale et dont les principales doivent au moins être signalées. La construction de toutes pièces et la mise au point d'un wattmètre destiné à des grandeurs en dehors des normes usuelles a coûté du temps et il était difficile de maintenir l'amortisseur à glycérine (indispensable cependant) dans un état de fonctionnement satisfaisant, sans fréquentes interventions. L'effet de la température sur le liquide et sur les ressorts a été parfois gênant. Puis, nous n'avons disposé d'une console suffisamment solide pour son installation que vers la fin des expériences ; la constance des indications s'en est ressentie.

Le circuit du couple différentiel devait être maintenu en état, non sans peine par suite du fonctionnement à la limite de pouvoir d'un galvanomètre très sensible et de faible résistance ; très particulièrement, les soudures argent-constantan sont un point très délicat pour des températures de quelques centaines de degrés, il s'y glissait très facilement une résistance de contact nuisible, dont la naissance ne se manifestait pas toujours immédiatement.

Il va de soi que les difficultés d'isolement étaient grandes pour ce circuit comme pour celui du couple au platine. Les deux au complet, y compris galvanomètres, accumulateurs, potentiomètre, étaient installés sur paraffine. Le potentiomètre lui-même, bien que très sensible et pratique, n'était pas exempt à cette sensibilité, ainsi que nous l'avons déjà noté, de forces électromotrices parasites ; par malheur, il présentait en outre une défectuosité appréciable dans la région 571° à 580° qui est précisément la plus intéressante, et cela a gêné à cause du surcroît de précautions à prendre par l'opérateur, dont toute l'attention doit être sans cesse tendue et particulièrement à ce moment.

Si l'on voulait reprendre de telles expériences, il faudrait absolument un potentiomètre de haute précision.

En terminant, il convient de remarquer que les nombres ras-

semblés dans les tableaux sont chacun le résultat d'une *seule expérience élémentaire et non pas celui d'une moyenne de lectures*. Leurs fluctuations sont donc d'un caractère nettement accidentel et reflètent fidèlement les fluctuations des conditions expérimentales elles-mêmes.

III. — RÉSULTATS

EXPÉRIENCES PRÉLIMINAIRES

La méthode étant complètement inexplorée et devant rencontrer déjà passablement d'obstacles prévisibles, nous avons commencé par de premiers essais avec un corps bien connu par ailleurs et exempt de quelques-unes des difficultés inhérentes aux propriétés particulières du quartz.

Le nickel répond favorablement à ces conditions ; les travaux de P. Weiss, P. N. Beck, A. Piccard et A. Carrard¹ ont conduit à des valeurs calorimétriques sûres et la température (363°) de sa transformation $\alpha\beta$ bien marquée se trouve dans l'intervalle qui nous intéresse. Il s'agissait en effet de se rendre compte si une discontinuité calorifique se révèle facilement.

Les expériences n'ont pas été ici très poussées, n'étant que moyen de classement des difficultés. Nous nous sommes en particulier dispensés d'une enveloppe chauffante indépendante, — élément essentiel, comme on l'a vu, pour pouvoir compter sur les valeurs calorifiques absolues.

Nous n'avons pas non plus tenu compte des substances de fixation et d'isolement (silicate, porcelaine). De ces faits, nous devons observer des grandeurs trop élevées, ce qui a effectivement eu lieu.

Un premier bloc était constitué par un faisceau de bouts de fil et recouvert d'un enroulement de *nickel* également, séparé à l'amiante ; en tout 54 gr. de métal. Il a conduit à une courbe d'allure générale juste, mais où l'anomalie $\alpha\beta$ ne manifeste pas nettement son caractère de discontinuité ; l'effet de traînage thermique s'est accusé là, immédiatement, de manière fâcheuse.

Nous avons alors passé à un autre extrême : nous avons conservé seule la spirale chauffante de nickel comme corps calorimétrique.

¹ P. WEISS et P. N. BECK : Chaleur spécifique et champ moléculaire *Journ. de phys.* (4) 7, p. 249 (1908).

P. WEISS, A. PICCARD et A. CARRARD : Calorimétrie des substances ferromagnétiques. *Arch. sc. phys. et nat.* (4) 42, p. 378 : 43, p. 22, 113, 119 (1916).

Dans ces conditions où la chaleur est créée uniformément dans toute la masse, le traînage est réduit au minimum possible. En revanche, on accroît dans une très défavorable proportion la grandeur relative de la surface et le rayonnement par conséquent.

Le graphique (fig. 6) correspondant à des vitesses de chauffe croissantes accuse de façon particulièrement nette cette influence

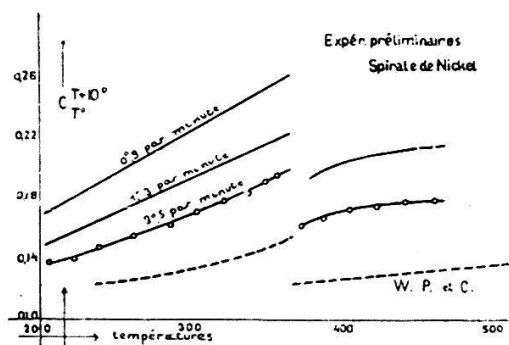


FIG. 6.

des échanges: les courbes se rapprochent graduellement de celle de Piccard et Carrard. Mais aussi elles accusent toutes d'emblée la discontinuité et sont numériquement d'accord avec ces auteurs.

En serrant le problème de plus près, on observe bien comment des différences accidentelles minimales de température entraînent des

sinuosités dans les courbes. Des séries ont encore été faites pour fixer plus exactement leur effet, en maintenant intentionnellement la différence de température (fil-boîte) à des valeurs plus ou moins grandes dans un sens et dans l'autre; les résultats étaient modifiés exactement dans le sens qu'on devait prévoir.

Ce point-là est rendu particulièrement sensible par les graphiques (fig. 7 a et 7 b) où sont portés en fonction des mêmes abscisses,

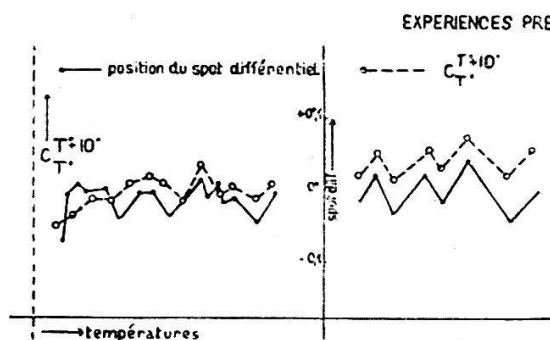


FIG. 7 a.

FIG. 7 b.

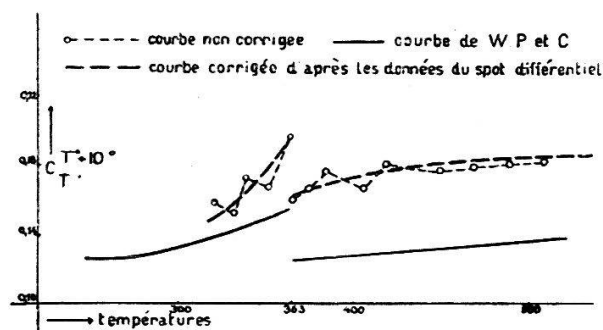


FIG. 8.

les températures, les positions du spot différentiel à partir du zéro et les chaleurs spécifiques absolues des intervalles correspondants. Les sinuosités de l'une et de l'autre (l'échelle est exagérée) sont indubitablement en corrélation étroite. Cela légitime un procédé de corrections complémentaires si la précision générale est assez grande pour les rendre nécessaires (fig. 8).

Comme il a été dit plus haut, notre but n'était pas de pousser

plus avant avec le nickel. Avant de passer au quartz, nous avons toutefois fait encore quelques observations avec un tube de *verre* introduit dans la spirale de nickel, cela pour réaliser une transition par des conditions plus comparables avec celles du quartz. Les nombres obtenus sont voisins de ceux des tables, d'ailleurs incertains puisque dépendants de la composition des verres.

EXPÉRIENCES SUR LE QUARTZ

En tenant compte de ce qui a été dit sur le traînage, le rayonnement et le rapport des capacités calorifiques du quartz et de l'enveloppe, nous avons fait scier une plaque de quartz, perpendiculairement à l'axe, car c'est suivant cette direction que la conductibilité thermique est la plus grande. Nous l'avons polie pour qu'elle soit plus transparente aux radiations thermiques.

Cette plaque pèse 27,17 gr. et mesure 53 mm. de long, 33 mm. de large, et 8 mm. d'épaisseur. La capacité calorifique est, à température ordinaire, environ quadruple de celle de l'enveloppe. Ce rapport s'accroît d'ailleurs avec la température, comme le montre l'expérience : fait auquel les échanges ne sont pas étrangers.

On a vu le rôle de la vitesse de chauffe. Le quartz oppose ici un obstacle particulier au libre choix de cette grandeur : sa fragilité à la transformation $\alpha\beta$. Et il faut bien remarquer que sa rupture importe moins encore par elle-même que par ses conséquences directes sur les observations.

Stierlin¹ a observé dans des circonstances comparables que le travail de rupture peut atteindre 13 à 14 % de la chaleur spécifique. Nous revenons plus bas sur ce point.

Par des essais préalables avec des blocs bruts de dimensions semblables, nous avons fixé une limite de 1° à 2° par minute, qui ne peut être dépassée sans danger au voisinage de la transformation. Comme d'autre part il importe d'exécuter toute une série sans modification notable de vitesse, cette limite nous était une fois pour toutes assignée.

Dans le but d'obtenir les avantages d'une interpolation, les séries « à blanc » (sans le quartz) ont été choisies avec des vitesses encadrant en plus et en moins celles des observations proprement dites.

Malheureusement, le matériel complet nécessaire à ces séries

¹ H. STIERLIN : Einige physikalische Eigenschaften des gegossenen Quarzes p. 39. Thèse Zurich 1907, v. *Vierteljahrschr. Nat. Gesellsch.*, Zurich, 52 (1907).

TABLEAU I

Four ampères	Temps secondes	Wattmètre		mv.	Potentiomètre		t^0 corps - t^0 boîte argent
		mm.	watts		t^0	$t_f - t_i$	
		200.0	1.000				
8.40		152.0		3.5	428 ⁰ .46		
	683		0.762			10 ⁰ .23	- 0 ⁰ .1
8.60		153.0		3.6	438 ⁰ .69		+ 0 ⁰ .03 - 0 ⁰ .05
	682		0.768			10 ⁰ .22	- 0 ⁰ .005
8.75		154.5		3.7	448 ⁰ .91		+ 0 ⁰ .03 - 0 ⁰ .005 + 0 ⁰ .2
	650		0.776			10 ⁰ .21	- 0 ⁰ .25
8.85		156.0		3.8	459 ⁰ .12		+ 0 ⁰ .05
	646		0.782			10 ⁰ .20	
8.90		157.0		3.9	469 ⁰ .32		
	644		0.788			10 ⁰ .19	
9.00		158.5		4.0	479 ⁰ .51		
	643		0.796			10 ⁰ .19	
		160.0		4.1	489 ⁰ .70		
9.20	672		0.803			1 ⁰ .19	+ 0 ⁰ .7
		161.2		4.2	499 ⁰ .89		
	634		0.809			10 ⁰ .18	
9.40		162.5		4.3	510 ⁰ .07		
			0.815			10 ⁰ .17	
9.55		163.5		4.4	520 ⁰ .24		
	629		0.820			10 ⁰ .17	
9.65		164.5		4.5	530 ⁰ .41		
	592		0.825			10 ⁰ .16	- 0 ⁰ .4
9.75		165.5		4.6	540 ⁰ .57		
	611		0.830			10 ⁰ .15	
		166.5		4.7	550 ⁰ .72		
9.90	628		0.835			10 ⁰ .14	
		167.5		4.8	560 ⁰ .86		
	616		0.840			10 ⁰ .14	
10.00		168.5		4.9	571 ⁰ .00		pendant 3 m. 30 sec. $\Rightarrow$ - 1 ⁰ .4 retour à 0 ⁰ en 3 m. 30 sec. également.
	780		0.844			10 ⁰ .13	
10.50		169.2		5.0	581 ⁰ .13		
	553		0.848			10 ⁰ .12	
		170.0		5.1	591 ⁰ .25		
10.60	548		0.851			10 ⁰ .12	
		170.5		5.2	601 ⁰ .37		
	538		0.853			10 ⁰ .11	
10.75		171.0		5.3	611 ⁰ .48		
	528		0.856			10 ⁰ .11	
		171.5		5.4	621 ⁰ .59		
	527		0.858			10 ⁰ .11	
11.00		172.0		5.5	631 ⁰ .70		
	530		0.861			10 ⁰ .10	
		172.5		5.6	641 ⁰ .80		
11.10	529		0.863			10 ⁰ .10	
		173.0		5.7	651 ⁰ .90		

D'après les positions du spot différentiel, les nombres accompagnés d'un ¹ sont jugés trop faibles, celui accompagné d'un ² trop fort (remarque valable pour les tableaux I et II).

Les intervalles de température (différence $t_f - t_i$), eux, sont exacts au centième de degré, mais non pas, bien entendu, les températures elles-mêmes.

TABLEAU II

Temps secondes	Enveloppe pleine	Watts vide	Quartz seul	mv.	Potentiomètre t_0	$t_f - t_i$	$C_t^{t+10^\circ}$
683	0.762	0.236	0.526	3.5	428°.46	10°.23	0.309
682	0.768	0.235	0.533	3.6	438°.69	10°.22	0.311
650	0.776	0.234	0.542	3.7	448°.91	10°.21	0.304
646	0.782	0.233	0.549	3.8	459°.12	10°.20	0.306
644	0.788	0.232	0.556	3.9	469°.32	10°.19	0.309
643	0.796	0.231	0.565	4.0	479°.51	10°.19	0.310
	0.803	0.230	0.573	4.1	489°.70	10°.19	
634	0.809	0.229	0.580	4.2	499°.89	10°.18	0.316
	0.815	0.228	0.587	4.3	510°.07	10°.17	
629	0.820	0.227	0.593	4.4	520°.24	10°.17	0.322
	0.825	0.226	0.599	4.5	530°.41	10°.16	
611	0.830	0.225	0.605	4.6	540°.57	10°.15	0.320
628	0.835	0.224	0.611	4.7	550°.72	10°.14	0.332
616	0.840	0.223	0.617	4.8	560°.86	10°.14	0.329
780	0.844			4.9	571°.00	10°.13	
553	0.848	0.245	0.603	5.0	581°.13	10°.12	0.291
548	0.851	0.244	0.607	5.1	591°.25	10°.12	0.291
538	0.854	0.244	0.610	5.2	601°.37	10°.11	0.286
528	0.856	0.243	0.613	5.3	611°.48	10°.11	0.284
527	0.858	0.243	0.615	5.4	621°.59	10°.11	0.284
530	0.861	0.242	0.619	5.5	631°.70	10°.10	0.286
529	0.863	0.242	0.621	5.6	641°.80	10°.10	0.287
				5.7	651°.90		

TABLEAU III

F. e. m. couple	t^0	$C_t^{t+10^\circ}$ A	$C_t^{t+10^\circ}$ B	$C_t^{t+10^\circ}$ C	$C_t^{t+10^\circ}$ D	Moyennes
3.5 mv.	428°.46					
		0.309	0.308		0.315	0.310
3.6	438°.69					
		0.311	0.311	0.317	0.306	0.311
3.7	448°.91					
		0.304	0.302	0.310	0.312	0.307
3.8	459°.12					
		0.306		0.315	0.322	0.314
3.9	469°.32					
		0.309			0.309	0.309
4.0	479°.51					
		0.310	0.311	0.320	0.317	0.314
4.1	489°.70					
				0.316	0.312	0.314
4.2	499°.89					
		0.316	0.315	0.322	0.315	0.317
4.3	510°.07					
			0.321	0.324	0.320	0.321
4.4	520°.24					
		0.322	0.320	0.326		0.322
4.5	530°.41					
			0.325	0.320	0.324	0.323
4.6	540°.57					
		0.320			0.325	0.322
4.7	550°.72					
		0.332	0.337	0.340		0.336
4.8	560°.86					
		0.329	0.331	0.350	0.340	0.337
4.9	571°.00					
5.0	581°.13					
		0.291	0.293	0.299	0.290	0.293
5.1	591°.25					
		0.291	0.294		0.285	0.290
5.2	601°.37					
		0.286	0.291	0.290	0.291	0.289
5.3	611°.48					
		0.284	0.288	0.293	0.295	0.290
5.4	621°.59					
		0.284	0.289	0.283	0.290	0.287
5.5	631°.70					
		0.286	0.291	0.288	0.292	0.289
5.6	641°.80					
		0.287			0.291	0.289
5.7	651°.90					

La série A est celle qui a été faite dans les meilleures conditions.

n'a pu être obtenu qu'après beaucoup de temps et de longs tâtonnements, en sorte qu'elles ont dû être exécutées trop à la hâte et en nombre trop restreint, surtout eu égard à l'entraînement nécessaire de l'observateur, nouveau après chaque changement des conditions. Les résultats donnés plus loin doivent donc être considérés comme une première approximation, un premier déblayage du terrain (voir la discussion sur ce sujet).

DONNÉES NUMÉRIQUES GÉNÉRALES.

Les observations ont été faites de 10° en 10° à partir de 430° et jusqu'à 650° . Il eût été désirable d'étendre cet intervalle plus loin au delà du point de transformation $\alpha\beta$ du quartz (575°) ; il se trouve limité parce que la vitesse de chauffe doit être inférieure à 2° minute et que l'observateur ne peut faire des mesures utilisables que pendant deux ou trois heures consécutives.

Chaque série d'observations était consignée en un tableau dont I donne un exemple. Nous disposions ainsi de tableaux semblables aussi pour l'enveloppe vide.

Il importe de s'arrêter à la manière d'utiliser ces derniers, qui est plus délicate qu'il peut paraître à première vue. Les énergies relevées avec l'enveloppe vide pourraient être simplement retranchées des correspondantes du système complet si les vitesses de chauffe étaient dans l'un et l'autre cas *identiques à chaque température*. La réalisation exigerait un réglage continu des *watts*, car la grandeur qui importe, *l'énergie fournie par unité de temps et par degré est fonction de deux variables*, la vitesse de chauffage et la température. Pour éviter de tels tâtonnements et pertes considérables de temps, nous avons (voir plus haut) relevé deux courbes avec l'enveloppe, soit avec deux vitesses inférieure et supérieure.

L'interpolation consiste alors à établir *pour chaque température comment les watts dépensés pour l'enveloppe vide dépendent de la vitesse de chauffage* ; et cela fait, on en tire la puissance correspondant à la vitesse particulière observée à cette température avec l'enveloppe pleine.

Nous avons procédé graphiquement par une épure représentant les trois plans coordonnés du système d'axes : watts - température - temps correspondant à l'intervalle de 10° (remplaçant la grandeur inverse, vitesse de chauffage).

De cette manière, on obtenait un tableau tel que II, donnant finalement les chaleurs spécifiques vraies pour chaque expérience élémentaire.

Enfin, le tableau III résume les résultats de quatre séries.

Les graphiques (fig. 9) représentent dans l'ensemble les résultats, à l'exception de la région de transformation très rapide qui

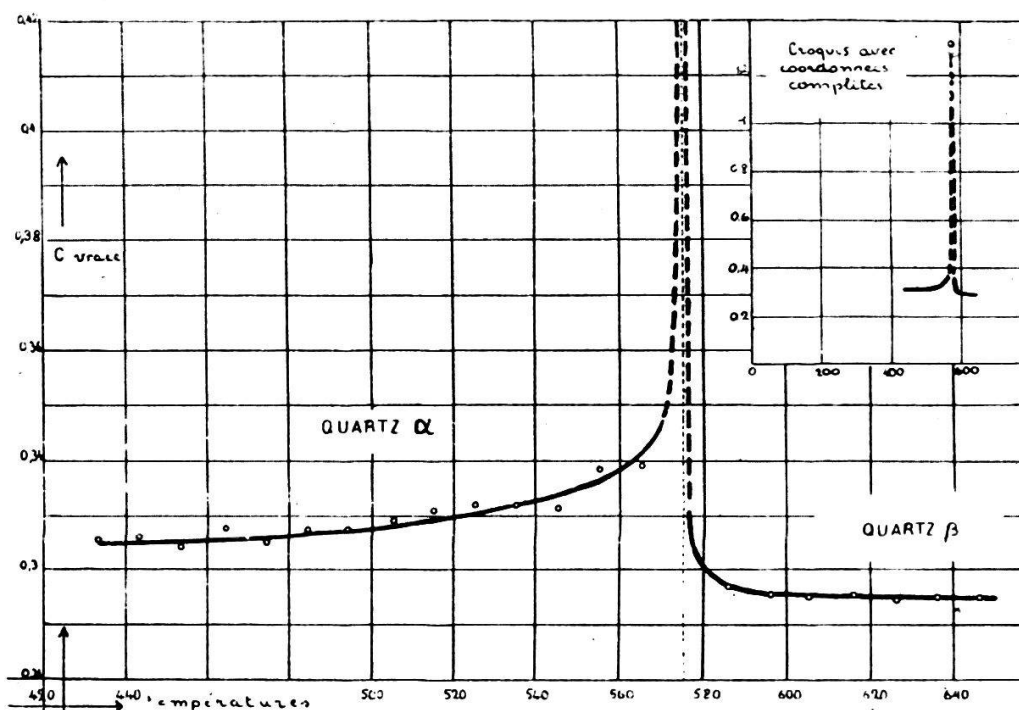


FIG. 9.

va être examinée pour elle-même. Deux caractères ressortent nettement : *l'accroissement continu et de plus en plus rapide de la chaleur spécifique vraie au-dessous de 574° ; au-dessus de 577°, au contraire, une valeur constante, autant que les expériences permettent de conclure.* En outre, la valeur numérique est tombée de plus de 10 % à partir de la dernière observée avant la transformation rapide. Il serait sans doute désirable, pour fixer avec bonne certitude le caractère calorifique de l'état β , d'avoir encore des points au-dessus de 650°. Nous avons dit plus haut les inconvénients résultant d'une durée trop prolongée ; il faut y ajouter le fait que le couple différentiel (argent-constantan) se détériore rapidement au-dessus de cette région de température.

Cette allure générale de la fonction se rapproche du type que présentent les corps ferromagnétiques avant et après leur point de Curie ; on ne saurait parler cependant d'une assimilation, la discussion qui suit le fera mieux ressortir.

L'INTERVALLE DE TRANSFORMATION RAPIDE $\alpha\beta$.

Les anomalies calorifiques qui se produisent à une température déterminée dans la matière solide peuvent être une simple discontinuité de la chaleur spécifique vraie, la loi de variation continue étant d'ailleurs différente avant et après, mais sans chaleur latente. Le type caractéristique est la transformation $\alpha\beta$ des ferromagnétiques, qui n'est en fait qu'une *fin de transformation progressive*. Elles peuvent être une chaleur latente, telle une chaleur de fusion, avec chaleurs spécifiques différentes mais peu variables au-dessus et au-dessous.

Pour le quartz cristallisé, le schéma hypothétique de la transformation donné par l'un de nous (loc. cit. 1916) ferait prévoir une transformation du premier type sans exclure une chaleur latente (pages 496 et 497). Les expériences faites sur les dilatations thermiques¹, sur la biréfringence², sur la polarisation rotatoire³, sur la piézoélectricité⁴ conduiraient plutôt à présumer une chaleur latente caractérisée sans variation rapide des capacités calorifiques α et β . A l'approximation en effet où ces expériences ont pu être exécutées, elles laissent conclure toutes à une discontinuité nette de ces divers phénomènes.

Au moment où nous terminions le présent travail, une autre série de recherches du même laboratoire⁵ venaient donner des connaissances nouvelles beaucoup plus précises et sur un phénomène complètement inexploré jusqu'ici, *l'élasticité du quartz cristallisé*. Ces résultats ont fait comprendre les difficultés très spéciales du problème calorifique auxquelles nous nous sommes heurtés et dont il est parlé plus loin.

Ils montrent entre autres choses que l'élasticité varie de plus en plus vite dans les quelques degrés au-dessous de 575° ; 10° correspondent globalement à un abaissement de l'ordre du 50 % d'un des modules et cela suivant une loi qui ne cesse pas d'être parfaitement régulière et *réversible*. Au delà, une ascension énorme (300 %),

¹ H. LE CHATELIER : C. R. 108 (1889), p. 1046 ; *Bull. Soc. franç. Minéral.*, XIII (1890), p. 112.

² MALLARD et LE CHATELIER : *Ann. Chim. et Phys.* (7), t. VI (1895), p. 92 ; *Bull. Soc. franç. Minéral.*, XIII (1890), p. 123.

³ H. LE CHATELIER : C. R. 109 (1889), p. 265 ; *Bull. Soc. franç. Minér.*, XIII (1890), p. 119.

⁴ A. PERRIER : *loc. cit.*, 1916, p. 495.

⁵ Alb. PERRIER et R. DE MANDROT : *Loc. cit.* Une des figurés de ce travail est représentée ici (fig. 10).

extrêmement rapide, par une courbe arrondie et sans coude comme une transformation qui s'*atténue* de plus en plus. Au total, la transformation est représentée ici par une pointe extraordinairement

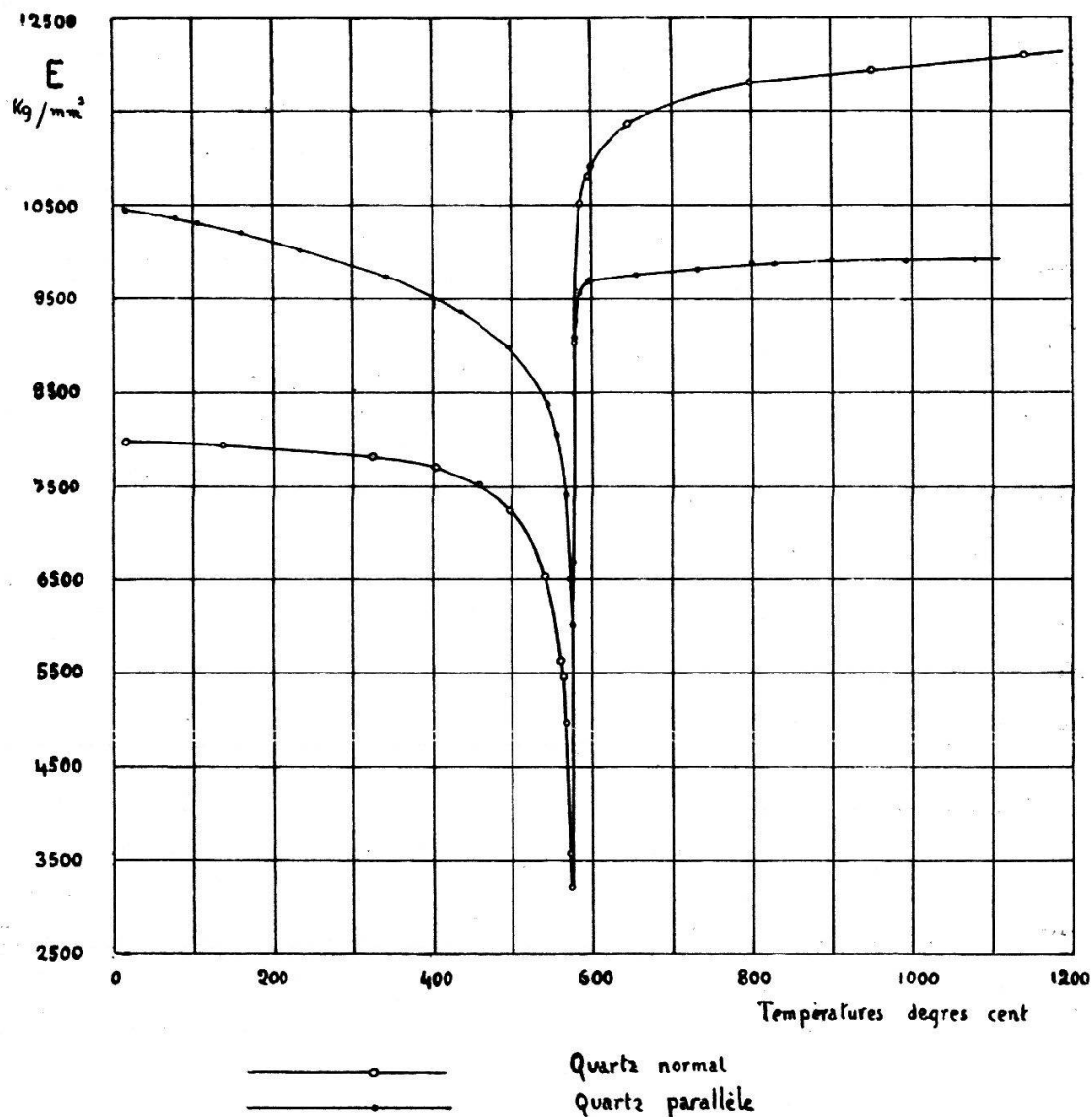


FIG. 10.

aiguë ; si l'on voulait absolument trancher entre discontinuité et continuité, il faudrait des observations faites avec une uniformité de température réalisée au $0^{\circ},01$ près.

Ces nouvelles propriétés conduiraient donc à prévoir *des variations très rapides de la chaleur spécifique au-dessous et au-dessus* du point de passage $\alpha\beta$, variations d'ailleurs de sens inverse ; et cela sans exclure de chaleur latente proprement dite. On se rend compte par là de l'inaccessible précision à exiger de mesures calorifiques qui devraient trancher rigoureusement ces questions.

Voici d'abord comment se manifestait le passage par le régime troublé dans les séries d'ensemble où l'on ne modifiait rien au mode de faire déjà fixé. Le spot du galvanomètre différentiel qui ne présentait jusque-là que des fluctuations accidentelles de part et d'autre, se déplace de plus en plus vite dans un seul sens, correspondant à un retard de température du corps vis-à-vis de la boîte ; cela se continue environ $3\frac{1}{2}$ minutes et l'écart, parti de $0^{\circ},0$, s'élève jusqu'à $1^{\circ},4$, après quoi le spot revient en arrière durant un temps à peu près égal, mais avec une vitesse accélérée qui le fait rapidement dépasser le zéro et dévier dans l'autre sens. Tout cela s'accorde parfaitement avec une absorption calorifique accentuée du quartz et avec une chaleur spécifique plus petite après la transformation. Le courant du four est en effet diminué dès l'apparition des anomalies et il est impossible de le ramener d'un seul coup au régime régulier qui doit suivre.

De ces observations, encadrées dans celles auxquelles se rapportent les tableaux donnés plus haut qui en sont l'essentiel, on ne peut tirer que des conclusions sur la chaleur globale nécessaire à la traversée de cet intervalle de quelques degrés. A cause de la grande différence de température, l'échange par rayonnement devient anormalement intense (jusqu'au quart du total) et la correction directe par l'enveloppe vide perd en certitude parce qu'on ne peut songer à reproduire avec elle à vide ce régime troublé. En tenant compte du rayonnement (loi du corps noir), les différences de température étant connues, on trouve pour la chaleur nécessaire à 1 gr. de quartz de $574^{\circ},0$ à $577^{\circ},0$ 4,8 calories, soit en moyenne $c = 1,6$ cal. gr.

Ce chiffre n'a naturellement pas d'interprétation immédiate, il n'est qu'une moyenne, car il ressort d'une précédente discussion que l'on a nécessairement affaire à une chaleur spécifique *rapidement variable* ; sa valeur vraie doit donc atteindre certainement un *chiffre beaucoup plus élevé* (mais sur un intervalle, en revanche, s'exprimant par des centièmes de degré seulement).

Pour obtenir des données numériques plus sûres, nous avons repris la région de transformation pour elle-même une quinzaine de fois suivant le mode différent d'opérer que voici : peu après le début de la transformation, le *courant de chauffage de l'enveloppe* était forcé, puis ramené à son ancienne valeur ; la durée et les intensités (jusqu'au double environ) ont été déterminées au préalable par tâtonnements en sorte que l'écart de température soit annulé ou renversé. On voit que cela revient en principe à rempla-

cer la correction incertaine utilisée plus haut par une observation directe. Tous les essais qui ont été faits avec courants supplémentaires variés diversement (par continuité ou grandes discontinuités peu nombreuses), ont conduit sans grands écarts au chiffre moyen de 3,83 calories par gramme pour le passage de 574° à 577°.

Ce chiffre est notablement plus faible que celui obtenu plus haut. Il doit être envisagé comme beaucoup plus sûr, d'abord parce que les expériences ont été dirigées avec une particulière attention sur un point, et ensuite parce qu'avec des différences de température renversées, les résultats n'ont pas été très différents, ce qui porte à estimer plus bas la part attribuée aux échanges ; or, le chiffre 4,8 avait précisément été obtenu grâce à l'addition d'une importante correction évaluée par le calcul. En donnant arbitrairement un poids quintuple aux dernières déterminations, nous pouvons indiquer 4,0 calories pour l'intervalle de 3° fixé.

On peut voir sur le graphique (fig. 11), un extrait des résultats obtenus dans le voisinage du point de transformation.

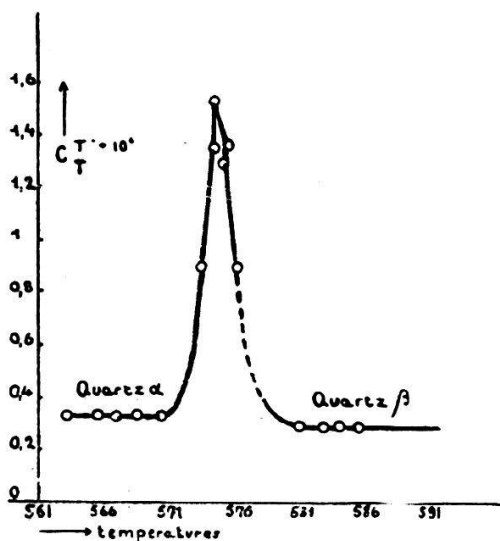


FIG. 11.

Il va de soi que le traînage thermique diminue leur signification quant aux valeurs instantanées de la chaleur spécifique. Mais ils permettent en tout cas d'être sûr que cette grandeur varie très vite et dans une large proportion sur un intervalle très étroit. Il faudrait (voir plus haut) une recherche spéciale très serrée et difficile pour obtenir cette variation avec exactitude.

Mais si, à cette variation, il se superpose, comme nous l'avons trouvé probable, une chaleur latente proprement dite, nous pouvons lui assigner avec certitude une *limite supérieure*. Admettant que la chaleur spécifique vraie conserve de 574° à 577° sa valeur précédente 0,330, certainement trop faible, il resterait 3,0 calories-gramme au plus pour la *chaleur latente*. Nous serons donc bien certainement plus près de la vérité en choisissant une chaleur spécifique moyenne notablement plus forte ; cela abaisserait d'autant la chaleur latente.

COMPARAISON AVEC LES RÉSULTATS D'AUTRES RECHERCHES.

Aucun travail antérieur ¹ n'a été dirigé en vue de la connaissance de la région de passage $\alpha\beta$. Retenons en particulier pour une discussion rapide (fig. 12) les recherches de Pionchon et celles, beau-

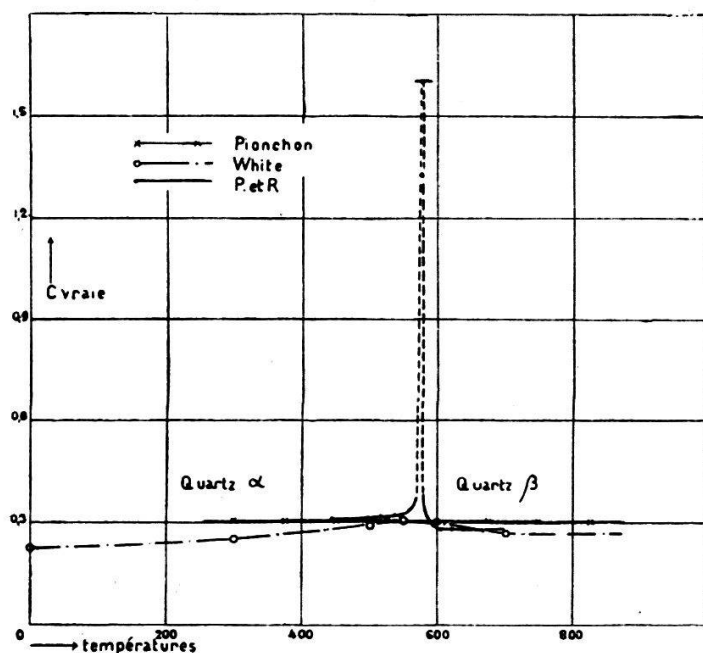


FIG. 12.

coup plus récentes et exécutées avec des moyens très perfectionnés, de White ; ces deux séries embrassent un intervalle de température considérable (jusqu'à 1200°) et sont pour nous plus particulièrement intéressantes. Tous les expérimentateurs sans exception déterminent d'ailleurs la *chaleur totale* nécessaire à l'intervalle. La chaleur spécifique vraie ne s'en déduit que par des procédés indirects variés.

Pionchon s'est rendu compte de l'allure différente de la chaleur totale dans un premier intervalle et à des températures plus hautes et l'a représentée empiriquement par deux polynômes, l'un du troisième degré valable de 0° à 400°, l'autre du premier, applicable de 400° à 1200°. Il n'est pas malaisé de voir que ce choix de 400° au lieu de 575° provient de ce que les anomalies caractéristiques du voisinage de cette température ont échappé comme telles et n'ont fait que servir de compensation à des valeurs notablement plus

¹ M. PIONCHON : C. R. 106 (1888), p. 1344. — A. BARTOLI : 1891. *Beibl. z. den Ann. der Phys.*, t. 15, p. 762. — P. LASCHTSCHENKO : *Journ. de la Soc. phys.-chim. russe* 42 (1910), p. 1604. — W. P. WHITE : *Amer. Journ. of Sc.*, 47 (1919), p. 21.

petites de part et d'autre pour constituer une région en apparence d'invariabilité. En utilisant les formules de Pionchon, mais en tenant compte de la correction nécessaire de l'échelle de température dont il a dû faire usage¹, on arrive à des nombres un peu inférieurs aux nôtres au-dessous du point $\alpha\beta$, supérieurs au-dessus (soit 0,305 *constante*), ce qui est parfaitement ce que l'on peut prévoir, d'après la remarque faite plus haut.

White procède en déterminant avec grande précision la *chaleur totale* pour un *petit nombre* d'intervalles « ronds » à partir de 0°, et représente l'ensemble par un *polynôme du quatrième degré*; les chaleurs spécifiques vraies à ces températures rondes sont ensuite déduites par un ingénieux calcul de différences des chaleurs totales. Ces nombres pour les températures 100°, 300°, 500°, 550°, 700° sont respectivement 0,204, 0,253, 0,293, 0,313, 0,272. Ils sont nettement plus faibles que les nôtres.

Il n'est pas impossible qu'un écart systématique soit imputable en partie à quelque défectuosité inaperçue de nos appareils; mais il faut noter que ces nombres de White sont inférieurs aussi à ceux de Pionchon, davantage encore à ceux que l'on peut calculer d'après Bartoli². Il importe dès lors de signaler un fait qui peut avoir influé sur les résultats de maint expérimentateur dans le sens d'un écart en moins: celui de la *rupture des échantillons*, à laquelle nous avons fait allusion plus haut déjà.

Stierlin³ a observé en effet directement pour l'intervalle 20° — 138° une chaleur spécifique moyenne de 0,203 avec un échantillon ayant été refroidi rapidement plusieurs fois et devenu opaque par suite des cassures intérieures; tandis que le même échantillon sain conduisait dans les mêmes conditions à 0,177 seulement. C'est le premier des deux résultats qui est seul exact, cela va de soi, la différence considérable étant due au travail absorbé par les ruptures lors de l'expérience avec de la matière fraîche. Ce fait s'accorde aussi avec deux chiffres obtenus (entre 15°-50°) sur du « sable » de quartz (0,196) et de la « poudre » de quartz (0,209)⁴. Nous n'avons su trouver aucune indication à ce sujet dans les publications citées, et leurs résultats notablement plus faibles que ceux de Stierlin dans l'intervalle étroit des expériences de cet auteur, peuvent

¹ Voir P. WEISS et P. N. BECK, *loc. cit.*

² A. BARTOLI : *loc. cit.*, 1891.

³ H. STIERLIN : *loc. cit.*, 1907.

⁴ V. C. LANG et E. WOLLNY : (1878) Résumé : *Fortschr. der Miner.*, t. III, p. 302 (1913).

faire présumer que cette cause d'erreur n'a pas été prise en considération. Il faut ajouter que cette chaleur de rupture doit jouer un rôle relatif faible à proportion de la grandeur de l'intervalle de température choisi ; mais d'autre part, dès que l'intervalle en-

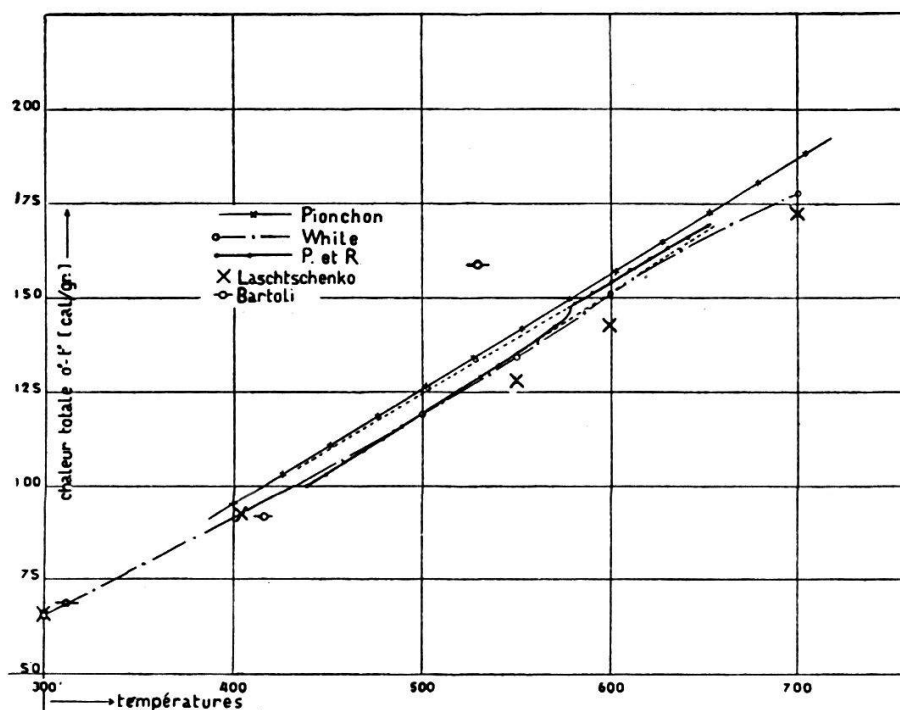


FIG. 13.

globe la transformation $\beta\alpha$, ce rôle doit de nouveau être notablement accru par suite de la *rupture absolument inévitable* au moment de l'immersion dans un calorimètre dans ces conditions, et de ce fait que la matière se réduit alors, bien que demeurant agglomérée, presque *en poussière*. Nous avons dit que ces phénomènes étaient exclus de nos expériences.

Quant à l'intervalle étroit de transformation, aucune comparaison n'est possible avec des représentations en polynômes faites précisément pour une courbe continue assez régulière. On a vu en effet de quel ordre de grandeur sont les variations de la chaleur spécifique sur un intervalle de quelques degrés seulement.

Enfin, pour la « *chaleur de transformation* », il existait deux tentatives d'évaluation grossière. Laschtschenko indique 181 cal. par molécule (3,0 par gr.?). Il ne nous est pas possible d'interpréter ce nombre, donné pour valable de 580°-600° : les chaleurs moyennes de cet auteur restent *invariables* de 450°-580° et de 600°-900° environ, l'écart 580°-600° étant 0,05 cal.-gr. White donne 7,8 cal. « si l'on suppose la *différence* entre les chaleurs totales de

0° — 700° du quartz cristallisé et du quartz fondu attribuable simplement à l'effet thermique total de la transformation progressive. » Il ne s'agit, on le voit, que d'une présomption bien fragile, qui d'ailleurs ne dit rien sur la répartition de cette énergie. Il est néanmoins digne d'être noté que l'orientation globale ainsi obtenue diffère de nos résultats directs précisément dans le sens le plus plausible. Ces derniers s'appliquent en effet à un intervalle de température extrêmement étroit, et si tant est que la transformation soit partiellement progressive, un plus grand intervalle implique en effet une valeur plus élevée.

Nous avons encore rassemblé en un graphique (fig. 13) les chaleurs *totales* pour divers expérimentateurs. Nos chiffres sont calculés en partant de celui donné pour 500° par White. Ce graphique met bien en relief la grande difficulté de faire ressortir le caractère de la transformation $\alpha\beta$ par des expériences calorimétriques globales, et pourquoi il avait échappé jusqu'ici aux expérimentateurs.

LABORATOIRE DE PHYSIQUE DE L'UNIVERSITÉ.

LAUSANNE, juillet 1922.