SUR LA CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE DU MERCURE ET DES MÉTAUX PURS AUX BASSES TEMPÉRATURES;

PAR MM. CAILLETET ET BOUTY.

La résistance électrique des métaux purs croît avec la température. Cette variation, constatée d'abord par Pouillet, a fait l'objet de mesures nombreuses de Lenz ⁽¹⁾ et de MM. Ed. Becquerel ⁽²⁾, Arndtsen ⁽³⁾, Matthiessen ⁽⁴⁾, Mousson ⁽⁵⁾ et Benoît ⁽⁶⁾. De leurs expériences, on peut conclure que dans un intervalle de température peu étendu, la résistance d'un métal est en général représentée par la formule

$$(1) \quad r_t = r_0(1 + \alpha t),$$

et dans un intervalle plus considérable par des formules à trois termes

$$(2) \quad r_t = r_0(1 + \alpha t + \beta t^2),$$

dans lesquelles α et β sont des coefficients constants.

Toutes les expériences ont été réalisées soit entre 0° et 100°, soit à des températures plus hautes. Elles établissent que les coefficients α diffèrent peu d'un métal pur à un autre, et qu'ils ne sont pas très

(¹) LENZ, *Leitungsfähigkeit der Metalle für Elektrizität bei verschiedenen Temperaturen* (Pogg. Ann., t. XXXIV, p. 418 et t. XLV, p. 105; 1835-1838).

(²) ED. BECQUEREL, *Ann. de Chim. et de Physique*, 3^e série, t. XVII, p. 266; 1846.

(³) ARNDTSEN, *Pogg. Ann.*, CIV, p. 1 et CV, p. 148; 1858.

(⁴) MATTHIESSEN und V. BOSE, *Pogg. Ann.*, CXV, p. 353; 1862.

(⁵) MOUSSON, cité par G. Wiedemann, *Die Lehre von der Electricität*, t. I, p. 507.

(⁶) R. BENOÎT, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXVI, p. 342; 1873.

éloignés de $\frac{4}{273}$, c'est-à-dire du coefficient de dilatation des gaz. Si cette loi était rigoureuse, et si la formule (1) était applicable aux très basses températures, la résistance électrique d'un métal pur pourrait, au même titre que la pression d'un gaz parfait, être employée à la mesure des températures, puisque les deux quantités varieraient proportionnellement. Il y avait donc intérêt à effectuer des mesures de conductibilité électrique des métaux aux plus basses températures possibles. Tel a été l'objet de ce travail.

Nos expériences s'étendent de 0° à — 100° et — 123°. Elles ont porté sur le mercure et divers autres métaux.

Le mercure était contenu dans un tube de verre capillaire, contourné en spirale (1) et terminé par deux tubes larges, dans lesquels plongeaient des électrodes en cuivre amalgamé de 3^{mm}, 5 de diamètre. Le réservoir d'un thermomètre à hydrogène pénétrait à l'intérieur de la spirale et le tout était plongé soit dans la glace, soit dans un bain formé de chlorure de méthyle, d'un mélange de chlorure de méthyle et de neige carbonique ou enfin d'éthylène. Un courant d'air sec dont on réglait convenablement l'intensité brassait incessamment le bain liquide et en abaissait la température, suivant la méthode indiquée par M. Cailletet.

Quand on voulait opérer sur d'autres métaux, du cuivre par exemple, on remplaçait le tube en spirale par une bobine creuse de fil métallique enroulée sur un support d'ébonite, dans lequel on avait pratiqué de nombreuses et larges fenêtres, de manière à bien assurer le mélange des couches liquides, et l'uniformité de température du bain et de la résistance à mesurer. Le fil métallique tantôt nu, tantôt entouré de soie, plongeait directement dans le bain liquide. La glace, le chlorure de méthyle, l'acide carbonique et l'éthylène sont des isolants parfaits, et l'on n'a pas à craindre qu'il s'établisse, d'une spire à l'autre de la bobine, des dérivations susceptibles d'altérer notablement les mesures. On s'en est assuré par des expériences directes. Sauf pour le mercure solide, nous n'avons opéré que des mesures relatives.

Une résistance en mercure, de la forme précédemment décrite, était plongée à demeure dans la glace fondante et servait de terme

(1) Ces tubes avaient été construits par M. Alvergnyat

de comparaison. Elle constituait l'une des branches d'un pont de Wheatstone, dont les trois autres branches étaient formées de deux caisses de résistance, et du fil métallique étudié. Les communications étaient établies par de très gros fils de cuivre dont la résistance, en général inférieure à la $\frac{1}{200}$ partie de la branche du pont qui les comprenait, pouvait être considérée comme invariable pendant la série des mesures; on constatait l'équilibre du pont à l'aide d'un galvanomètre à réflexion très sensible.

Toutes les températures ont été mesurées par un même thermomètre à hydrogène que l'on observait à volume constant, et dans lequel la pression du gaz à 0° était de 509^{mm}, 3. Le réservoir du thermomètre, de même hauteur que les bobines dont il occupait le centre, était complètement immergé à plusieurs centimètres de profondeur au-dessous de la surface libre du liquide, au fond d'une éprouvette de hauteur à peu près triple; cette éprouvette était protégée contre le réchauffement par une double enveloppe et par un tampon de ouate qui livrait passage à la tige capillaire du thermomètre, au tube qui insufflait l'air et aux gros conducteurs de cuivre du pont. Voici maintenant les résultats que nous avons obtenus :

1° *Mercure*. — Le mercure que nous avons employé était du mercure pur du commerce, purifié à nouveau par son séjour dans une série de trois flacons contenant le premier de l'acide azotique étendu, le second de l'acide sulfurique et le troisième de la potasse caustique.

Ce mercure était introduit par aspiration dans le tube en spirale que nous avons décrit : ce tube avait environ 1^m de long et 1^{mm}9 de section ; il avait été contourné en une spirale d'à peu près 0^m, 10 de hauteur et se terminait par deux tubes de plus de 1^{cm} de section contenant une masse assez considérable de mercure, dans laquelle plongeaient les électrodes en cuivre amalgamé. Les mesures ont toujours été conduites très rapidement, pour éviter la diffusion d'une quantité appréciable d'amalgame de cuivre dans la partie du tube contournée en spirale.

Quand on abaisse progressivement la température, la résistance du mercure varie d'abord très lentement jusqu'au voisinage de — 40°. Le coefficient moyen de variation de 0° à — 40°, déduit de nos expériences, a pour valeur

$$0,000804.$$

La formule

$$(3) \quad r_t = r_0(1 + 0,0008649t + 0,00000112t^2),$$

proposée par M. Benoît pour représenter la résistance apparente du mercure dans le verre, et adoptée par MM. Mascart, de Nerville et Benoît ⁽¹⁾ dans leurs recherches sur la fixation de l'ohm, donne pour coefficient moyen de 0° à — 40°,

$$0,000820,$$

nombre sensiblement identique au nôtre. Il y a donc lieu d'admettre que la formule (3) représente exactement la variation de la résistance du mercure liquide au-dessous de 0°; nous avons d'ailleurs constaté qu'il n'y a aucune variation brusque de la conductibilité au voisinage du point de congélation, alors même que le mercure demeure surfondu à des températures légèrement inférieures à celle de la congélation normale. Cette circonstance se présente assez fréquemment dans les tubes capillaires.

On est prévenu de la solidification du mercure, par une impulsion extrêmement brusque de l'aiguille du galvanomètre. La résistance du mercure tombe subitement au $\frac{1}{4}$ de sa valeur et diminue ensuite régulièrement, à mesure que la température s'abaisse, avec un coefficient de variation que nous nous sommes attachés à mesurer avec exactitude. Désignant par ρ_{-40} la résistance du mercure solide à — 40°, par ρ_t sa résistance à une température t quelconque inférieure à — 40°, nous avons trouvé que l'on a très exactement

$$(4) \quad \rho_t = \rho_{-40} \frac{1 + \alpha t}{1 - 40\alpha},$$

avec $\alpha = 0,00407$.

Ce coefficient de variation est près de cinq fois plus fort que celui qui caractérise le mercure liquide au voisinage de — 40°.

La formule (4) est applicable dans les limites de température où ont été réalisées nos expériences sur le mercure, c'est-à-dire de — 40° à — 92°,13; la valeur de α que nous indiquons résulte d'une quinzaine de mesures bien concordantes, effectuées avec trois échantillons distincts de mercure récemment purifié.

(¹) MASCART, DE NERVILLE ET BENOÎT, *Expériences pour la détermination de l'ohm* (*Journal de Physique*, 2^e série, t. III, p. 230; 1884).

La valeur du rapport $\frac{r_t}{\rho_t}$ de la résistance du mercure liquide à celle du mercure solide à la même température change avec la valeur de t , comme on le voit par la comparaison des formules (3) et (4). Les observations, réduites à l'aide de ces formules, nous ont donné

$$\frac{r_{-40}}{\rho_{-40}} = 4,087.$$

On sait, par les expériences de M. L. de la Rive⁽¹⁾, que la plupart des métaux (étain, zinc, plomb, cadmium) augmentent de résistance en fondant. Le mercure rentre dans cette règle, dont s'écartent le bismuth et l'antimoine; la variation de résistance qu'il subit est la plus grande que l'on connaisse, elle est à peu près double de celle que subissent l'étain et le zinc par exemple.

Nos expériences permettent de calculer approximativement la résistance spécifique absolue du mercure solide à 0°. Négligeant la dilatation du mercure et du verre, on a en effet

$$\begin{aligned} \rho_0 &= \frac{\rho_{-40}}{1 - 40.0,00407} = \frac{r_{-40}}{4,087(1 - 40.0,00407)} \\ &= \frac{r_0(1 - 0,0008469.40 + 0,00000112.40^2)}{4,087(1 - 40.0,00407)}. \end{aligned}$$

La résistance spécifique r_0 du mercure liquide à 0° étant de $\frac{1}{1,06}$ ohms légaux, on trouve, tous calculs faits,

$$\rho_0 = 0^{\text{ohms}}, 2668 = 2,668.10^8 \text{ C.G.S.}$$

2° Métaux solides. — Tous les métaux purs que nous avons étudiés, à l'exception du platine, présentent au-dessous de 0° une résistance qui décroît régulièrement d'après la formule

$$(4) \quad r_t = r_0(1 - \alpha t).$$

a. Étain. — L'étain de Banca que nous avons employé nous a donné un fil extrêmement flexible, sur lequel nous n'avons constaté, par les plus grands froids auxquels nous l'avons soumis, aucune des variations de structure que l'on a signalées pour l'étain

⁽¹⁾ L. DE LA RIVE, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, LVII. p. 698; 1863.

ordinaire fortement refroidi. La valeur de α déduite de 11 expériences à des températures comprises entre 0° et -85° est

$$\alpha = 0,00424.$$

D'après M. Becquerel, la valeur de α , au-dessus de 0° , varie d'un échantillon de métal à un autre de 0,003675 à 0,006188. D'après M. Benoît, la résistance de l'étain pris au-dessus de 0° est représentée par la formule

$$r_t = r_0 (1 + 0,004028t + 0,000005826t^2).$$

b. Argent. — Nous avons eu à notre disposition un fil d'argent chimiquement pur, que M. Debray a bien voulu nous prêter. La valeur de α déduite de 8 expériences entre $+29^{\circ},97$ et $-101^{\circ},75$ est

$$\alpha = 0,00385.$$

La formule de M. Benoît, pour l'argent pur, est

$$r_t = r_0 (1 + 0,003972t + 0,00000687t^2).$$

c. Magnésium. — 6 expériences entre 0° et $-88^{\circ},31$ donnent

$$\alpha = 0,00388.$$

M. Benoît indique la formule

$$r_t = r_0 (1 + 0,003870t + 0,000000863t^2).$$

d. Aluminium. — 8 expériences entre $+27^{\circ},7$ et $-90^{\circ},57$ donnent

$$\alpha = 0,00390.$$

D'après M. Benoît

$$r_t = r_0 (1 + 0,003876t + 0,000001320t^2).$$

e. Cuivre. — Nos expériences les plus étendues se rapportent à divers échantillons d'un même fil de cuivre rouge isolé par deux couches de soie et d'environ 0^{mm},3 de diamètre. Une trentaine de mesures réparties en trois groupes ont donné les valeurs de α suivantes :

0,00 à $-58^{\circ},22$	$\alpha = 0,00418$
$-68,65$ à $-101,30$	$\alpha = 0,00426$
$-113,08$ à $-122,82$	$\alpha = 0,00424$

Ces valeurs de α ne diffèrent pas entre elles de quantités supérieures à la limite des erreurs d'expérience. On doit donc admettre que jusqu'à -123° , la résistance du cuivre varie d'après la formule (4) avec une valeur de α égale à 0,00423.

Tous les auteurs qui ont étudié la résistance du cuivre indiquent, pour le coefficient de variation entre 0° et $+100^\circ$, une valeur notablement plus faible. Par exemple, M. Benoît donne la formule

$$r_t = r_0 (1 + 0,00367 t + 0,000000587 t^2).$$

De quelques expériences effectuées par nous au voisinage de 0° , il semble en effet résulter que le coefficient qui convient à cette température est voisin de 0,00370, pour l'échantillon même sur lequel nous avons opéré. Il serait donc impossible de représenter par une formule unique la variation de la résistance du cuivre de $+100^\circ$ à -123° .

f. Fer. — Une dizaine d'expériences sur divers échantillons de fil de fer fin du commerce nous ont donné entre 0° et -92°

$$\alpha = 0,0049;$$

La formule de M. Benoît pour le fer recuit est

$$r_t = r_0 (1 + 0,004516 t + 0,000005828 t^2).$$

g. Platine. — Le fil de platine que nous avons employé provenait d'un échantillon de platine chimiquement pur que nous avait prêté M. Debray; 9 expériences réalisées entre $+29^\circ,16$ et $-94^\circ,57$ nous ont donné :

De $+29,16^\circ$ à $-24,04^\circ$	$\alpha = 0,00301$
De $-40,18$ à $-59,31$	$\alpha = 0,00333$
De $-63,62$ à $-94,97$	$\alpha = 0,00342$

Les valeurs de α croissent d'une manière évidente, à mesure que la température s'abaisse; la formule (3) n'est donc pas applicable, mais on satisferait à peu près aux observations par la formule trinôme

$$r_t = r_0 (1 + 0,003 t - 0,0000055 t^2).$$

Le Tableau suivant résume nos observations sur les métaux solides, à l'exception du platine.

Métaux.	Limites de température.	α .
Argent.....	$+29,97$ à $-101,75$	0,00385
Aluminium....	$+27,70$ à $-90,57$	0,00388
Magnésium....	0,00 à $-88,31$	0,00390
Mercure.....	$-10,00$ à $-92,13$	0,00407
Cuivre.....	$-23,00$ à $-122,82$	0,00423
Étain.....	0,00 à $-85,08$	0,00424
Fer.....	0,00 à $-92,00$	0,0049

En résumé, nous pouvons tirer de nos expériences les conclusions suivantes :

1° De 0° à -100° , la formule binôme

$$r_t = r_0 (1 - \alpha t)$$

représente avec une exactitude suffisante la variation de résistance de la plupart des métaux purs.

2° Il en résulte qu'à la condition de déterminer α par une série d'expériences sur une spirale du fil métallique (argent, étain, cuivre fer, etc.) que l'on veut employer, on peut mesurer toutes les températures de 0° à -100° par la variation de résistance de cette spirale. L'erreur, par rapport au thermomètre à hydrogène, sera toujours inférieure à 1°.

3° Pour chaque métal, α présente une valeur particulière, supérieure en général au coefficient de dilatation des gaz.

L'application de la formule empirique

$$r_t = r_0 (1 + \alpha t)$$

conduirait à une valeur nulle de la résistance pour une température supérieure à -273° . Il faut donc qu'à une température suffisamment basse, la variation de résistance des métaux devienne moins rapide. L'application de la formule empirique conduirait alors, pour le calcul des températures, à des nombres trop voisins de zéro.

Nous nous proposons d'étendre ces recherches à des températures très basses, et de les compléter par la comparaison de plusieurs thermomètres à hydrogène observés à volume constant, mais sous des pressions différentes (¹).

(¹) Dans le cours de ce travail nous avons été assistés avec beaucoup de zèle par M. J. Voisenat, élève ingénieur des Télégraphes.