

VIII. SUR LA CONDUCTIBILITÉ CALORIFIQUE DES CORPS PULVÉRISÉS.

Bulletin International de l'Académie des Sciences de Cracovie, Classe des Sciences Mathématiques et Naturelles, série A, 1910, pp. 129—158.

Un des résultats les plus frappants de la théorie cinétique des gaz, vérifié ultérieurement par des expériences précises, est l'indépendance, de la densité, des coefficients de viscosité et de conductibilité calorifique des gaz. Mais il y a plus. La théorie cinétique révèle, en outre, l'existence de certains phénomènes particuliers qui se produisent à la surface des corps solides (ou liquides) étant en contact avec un gaz; ces phénomènes se manifestent surtout à des pressions basses et entraînent une diminution apparente du frottement intérieur et de la conductibilité des gaz raréfiés.

Dans une belle étude expérimentale, Kundt et Warburg¹⁾ ont démontré qu'en réalité le coefficient de viscosité d'un gaz reste invariable et que sa diminution apparente est due à un glissement du gaz le long des parois; d'autre part, j'ai réussi à prouver²⁾ de manière analogue que la diminution apparente de la conductibilité calorifique sous des pressions basses est due à une discontinuité de température, c'est-à-dire à ce que l'on pourrait appeler une „résistance de passage“ à la surface de séparation, résistance qui est en relation directe avec la longueur du parcours libre des molécules λ et avec la chute de température dans la direction normale à la surface. On a notamment:

$$(1) \quad \Delta\theta = \beta\lambda \frac{\partial\theta}{\partial n}$$

¹⁾ Kundt u. Warburg, Pogg. Ann. 155, 337, 1875.

²⁾ Smoluchowski, Ann. Phys. 64, 101, 1898; Sitzgsber. Wien. Akad. 107, 304, 1898. [pages 83 et 113 du Volume I. Ed.]

où β désigne un coefficient numérique de l'ordre de grandeur de l'unité (pour l'air j'ai trouvé: $\beta = 1.70$, pour l'hydrogène $\beta = 6.96$).

Ces résultats ont été confirmés depuis par moi-même dans un travail que j'ai exécuté d'une manière différente¹⁾, et aussi par une étude expérimentale de M. Gehreke²⁾.

J'ai pu montrer, en outre, que les anomalies observées par différents physiciens (MM. Schleiermacher, Winkelmann, Brush) dans des expériences sur la conductibilité des gaz s'expliquent sans difficulté si l'on tient compte des phénomènes mentionnés et s'accordent ainsi avec la loi énoncée tout-à-l'heure³⁾.

Je remarquerai encore que ces résultats ont échappé à M. Schwarze qui en 1903 a publié une étude soignée de la conductibilité calorifique de l'air, de l'hélium et de l'argon⁴⁾ d'après la méthode de Schleiermacher et que, par conséquent, les nombres donnés par cet auteur devraient être augmentés, p. ex. d'environ 5% pour l'hélium.

La particularité caractéristique de ces phénomènes consiste en ce qu'ils s'accroissent (pour une différence de température et pour une pression données) en raison inverse des dimensions de l'espace rempli de gaz et traversé par le flux de chaleur. Par conséquent j'ai toujours pensé que ces phénomènes devraient jouer un rôle considérable dans la propagation de la chaleur à travers les poudres fines, où les espaces libres entre les grains contigus sont de grandeur microscopique. Par l'examen de la conductibilité des poudres fines j'espérais d'ailleurs pouvoir confirmer une autre conclusion que j'avais déduite de la théorie cinétique, à savoir que la conduction de chaleur, dans des espaces petits en comparaison avec la longueur du parcours moyen des molécules, s'accomplit d'une manière tout-à-fait particulière; en effet, elle doit dans ce cas être indépendante des dimensions de la couche de gaz, tout comme s'il s'agissait d'un rayonnement calorifique, et elle doit être proportionnelle à la pression. De plus, dans cette voie on pouvait s'attendre à trouver des indications précieuses pour la construction d'isolateurs de chaleur très efficaces.

¹⁾ Smoluchowski, Sitzgsber. Wien. Akad. 108, 5, 1899. [p. 199 du Vol. I. Ed.]

²⁾ Gehreke, Ann. Phys. 2, 102, 1900.

³⁾ Smoluchowski, Sitzgsber. Wien. Akad. 108, 14, 1899; Phil. Mag. 46, 199, 1898. [pp. 139 et 199 du Vol. I. Ed.]

⁴⁾ Schwarze, Ann. d. Phys. 11, 324, 1903.

C'est pourquoi j'ai entrepris des recherches expérimentales sur la propagation de la chaleur dans les poudres et autres corps finement divisés et surtout sur sa dépendance de la pression du gaz; ce sujet ne semble pas avoir été étudié jusqu'à présent de manière scientifique, malgré l'intérêt qui s'y rattache.

Dispositions expérimentales et théorie des mesures.

La méthode dont on se sert ordinairement pour les mesures de la conductibilité des gaz est la méthode de refroidissement d'un thermomètre dans un vase rempli de la substance donnée: la vitesse de refroidissement est proportionnelle au coefficient de conductibilité cherché. On pourrait faire des objections bien fondées à l'application de cette méthode dans le cas qui nous occupe puisque, la chaleur spécifique de la substance n'étant pas négligeable (comme dans le cas d'un gaz), la distribution des températures n'obéit pas aux lois de régime permanent et les formules ordinaires que l'on admet dans le cas des gaz cessent d'être applicables.

Cependant, dans ce travail, il ne s'agissait pas d'une détermination précise des valeurs absolues du coefficient de conductibilité pour les différentes poudres, puisque ces valeurs dépendent souvent de circonstances accidentelles comme l'état de compression de la poudre et puisque en général ces corps ne sont pas bien définis, comme les gaz ou les liquides. Notre but était surtout de poursuivre des études comparatives sur chaque poudre, à des pressions différentes du gaz contenu dans la poudre et, dans ce cas, les corrections relatives à la chaleur spécifique n'interviennent pas du tout; d'ailleurs les corrections des valeurs absolues peuvent être déterminées à l'aide d'un calcul approximatif. Je me suis décidé par conséquent à employer cette méthode qui a le grand avantage de la simplicité.

La figure 1 montre l'appareil que j'ai construit après quelques essais faits avec des appareils différents. Le tube *A* dont la partie inférieure contient le vase cylindrique *B* du thermomètre *BC*, est destiné à contenir la poudre que l'on examine. Il peut être fermé hermétiquement à l'aide du bouchon creux *D*, bien adapté à l'orifice supérieur et étanche à l'aide du mercure contenu dans *M*. Le tube *E* sert de connexion avec une double pompe pneumatique de Gaede. Les dimensions approximatives de ces appareils étaient les suivantes:

diamètre intérieur de *A*: 14.8 mm,
diamètre extérieur de *B*: 10.0 mm,
longueur de *B*: 42 mm, longueur de la tige portant *B*: 20 mm, son diamètre: 2 mm.

Je faisais d'abord sécher la substance qui devait être étudiée en la chauffant, dans un vase séparé, à des températures allant de 200° à 400° C et en y faisant un vide d'environ 0.1 mm. de mercure au moyen d'une pompe Gaede (Kapselpumpe). Cette opération doit être effectuée très soigneusement car toutes les poudres auxquelles l'air a eu libre accès, surtout les plus fines, renferment des quantités d'humidité énormes.

La poudre bien sèche était transvasée dans le tube *A* que l'on chauffait ensuite à l'aide d'eau bouillante et le vide extrême y était fait au moyen de la pompe rotative à mercure de Gaede. D'ordinaire, pour chasser les dernières traces d'humidité et de gaz absorbés, on maintenait le vide pendant toute une nuit avant de procéder aux mesures. Pour les premiers essais, j'avais construit des appareils communiquant avec la pompe par des tuyaux flexibles en étain ou en cuivre qui permettaient de chauffer la poudre dans une partie du vase évacué et de la transporter ensuite dans la partie qui contenait le thermomètre sans que la communication avec la pompe fut interrompue et

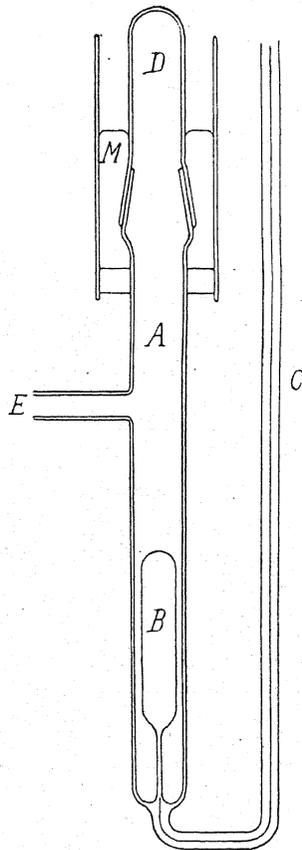


Fig. 1.

sans que l'air y fut introduit. Dans la suite, je me suis convaincu que cette précaution était superflue. Ce dispositif fut donc abandonné parce que son maniement était beaucoup plus compliqué.

Les mesures de conductibilité ont été faites d'après le procédé bien connu: la partie du tube A qui était remplie de poudre était plongée dans l'eau chaude; on attendait jusqu'à ce que la température indiquée par le thermomètre se soit élevée à 75° ou à 90° environ; on plongeait alors cette partie dans un vase rempli de glace et on observait le temps au bout duquel la colonne de mercure passait par certains points de l'échelle. D'ordinaire, c'était le temps nécessaire pour un abaissement de 52.0° à 41.7° qui servait de mesure du pouvoir isolant de la substance. La valeur inverse de cet intervalle est proportionnelle à la vitesse de refroidissement qui sert à la détermination du coefficient de conductibilité. De ces données on pouvait déduire la valeur absolue de la conductibilité à l'aide de mesures comparatives sur l'air seul dont la conductibilité a été déterminée par MM. Winkelmann, Müller et Schwarze et qui est:

$$\kappa_0 = 0.0000565 (1 + 0.00213\theta).$$

Les mesures sur l'air seul ont été faites à une pression d'environ 40 mm de mercure; dans ces conditions, les courants de convection ainsi que l'effet de la discontinuité de température sont négligeables dans des appareils de dimensions telles que celles de nos appareils¹⁾.

On sait que le flux de chaleur dans notre cas provient de deux effets qui se superposent: de la conductibilité vraie du gaz et du rayonnement (combiné avec la conduction par la tige du thermomètre) et que, dans un vide parfait, le second effet seul subsiste. Par conséquent, si l'on désigne par t le temps de refroidissement pour la substance donnée, par t_0 , t_i les valeurs relatives à l'air à 40 mm et au vide parfait qui sont données dans la suite, par κ_0 la conductibilité de l'air, on calcule la conductibilité de la substance à l'aide de la formule:

$$(2) \quad \kappa = \frac{\kappa_0}{t \left(\frac{1}{t_0} - \frac{1}{t_i} \right)} = \frac{421.1 \cdot 10^{-5}}{t}$$

¹⁾ Voir les mémoires cités dans l'introduction.

Cependant, certaines corrections des valeurs des intervalles de temps obtenues par l'observation directe sont nécessaires. Elles proviennent de ce que la température à la surface intérieure du tube A n'est pas exactement égale à zéro et de ce que la température à la surface extérieure du vase du thermomètre n'est pas exactement la même que celle qui est indiquée par le thermomètre à un instant donné.

On peut tenir compte de ces circonstances d'une manière très simple en déduisant, sur les valeurs t , une valeur constante Δt qui peut être calculée d'après les formules données à la page 122 du mémoire cité (Ann. d. Phys. 64, 1898); je l'ai déterminée également à l'aide d'expériences comparatives sur l'air et l'hydrogène dont la conductibilité est 7.0 fois plus grande que celle de l'air (moyenne des valeurs de Kundt et Warburg, Winkelmann, Stefan, Schleiermacher, Eckerlein). Les valeurs du temps observé étaient: pour le vide 195.1 , pour l'air 53.3 , pour l'hydrogène 12.4 sec., d'où l'on tire:

$$\Delta t = 3.2$$

ce qui s'accorde parfaitement avec la valeur calculée d'après la formule théorique. Cette correction a été introduite dans tous les calculs qui suivent, mais elle n'a pas d'importance à l'exception du cas d'une conductibilité supérieure à celle de l'air.

Revenons à la question de savoir si la chaleur spécifique des substances employées n'intervient pas comme source d'erreurs graves dans la méthode que nous discutons. Il s'agit du problème suivant. L'espace entre les deux surfaces cylindriques du vase et du thermomètre (dont les rayons sont R , r_0) est rempli d'une substance de densité ρ , dont la chaleur spécifique est c et la conductibilité κ . Le tout se trouve d'abord à la température θ_0 , ensuite la surface extérieure est portée à la température zéro ce qui fait baisser la température de la substance et par conséquent aussi celle du thermomètre (dont la chaleur spécifique et la densité sont c_0 , ρ_0).

Pour l'espace délimité par les rayons R et r_0 , on aura l'équation:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = a^2 \Delta^2 \theta,$$

où a^2 désigne le coefficient $\frac{\kappa}{c\rho}$; en outre, on aura les conditions suivantes à satisfaire :

$$\text{I) } t = 0, \theta = \theta_0$$

$$\text{II) } r = R, \theta = 0$$

$$\text{III) } r = r_0, 2\pi r_0 \kappa \frac{\partial \theta}{\partial r} = r_0^2 \pi c_0 \rho_0 \frac{\partial \theta}{\partial t}$$

Le calcul exact exigerait l'emploi des fonctions de Bessel, mais nous le simplifierons en considérant l'espace entre R et r_0 comme une couche plane d'épaisseur l . Le problème se simplifie dans ce cas et l'on aura :

$$(3) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \theta}{\partial t} = a^2 \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} \\ \text{I) } t = 0, \theta = \theta_0 \\ \text{II) } x = 0, \theta = 0 \\ \text{III) } x = l, \frac{\partial \theta}{\partial t} = -\beta \frac{\partial \theta}{\partial x} \end{array} \right.$$

où β désigne la valeur $2\kappa/c_0\rho_0 r_0$.

La solution générale est donnée par une série de la forme:

$$(4) \quad \theta = \sum A_n e^{-a^2 \alpha_n^2 t} \sin \alpha_n x$$

puisqu'elle doit satisfaire à la condition (II).

La condition (III) entraîne une équation transcendante grâce à laquelle les valeurs de α peuvent être déterminées:

$$(5) \quad \text{tg } \alpha_n l = \frac{\beta}{a^2 \alpha_n}$$

Enfin la condition (I) sert à la détermination des constantes A_n , d'après la méthode bien connue de Fourier. Ce calcul (qui dans notre cas est un peu plus compliqué que d'ordinaire) donne pour A_n :

$$(6) \quad A_n = \frac{2\theta_0}{\alpha_n [l + \varepsilon \sin^2 \alpha_n l]}$$

où l'on a:

$$\varepsilon = \frac{a^2}{\beta} = \frac{c_0 \rho_0 r_0}{2c\rho}$$

En guise d'exemple considérons le cas d'une poudre de zinc distillé. Dans ce cas l'on avait: $\rho = 2.87$, $c = 0.097$ ce qui, avec

$l = 0.24$, donne la valeur $\varepsilon = 0.366$; on arrive alors au moyen de (5) à deux premières racines, savoir à:

$$\alpha_1 = 3.06, \quad \alpha_2 = 13.9.$$

On voit aisément que le second terme de la série qui contient α_2 est tout-à-fait négligeable et que le premier terme seul subsiste dans les conditions de nos mesures. De là il résulte que, pour une substance dont la densité et la chaleur spécifique est donnée, mais dont la conductibilité est variable, la vitesse de refroidissement observée reste proportionnelle au coefficient de conductibilité; donc dans ce cas la valeur absolue de la vitesse de refroidissement est plus petite que dans le cas d'une chaleur spécifique nulle en raison du coefficient $\alpha_1 l / \text{tg } \alpha_1 l$. Par conséquent, il faut multiplier les coefficients κ calculés d'après la formule (2) par le facteur $\mu = \alpha_1 l / \text{tg } \alpha_1 l$ ($= 1.23$ dans le cas mentionné), si l'on veut calculer leur grandeur absolue.

Il importe de noter que les corrections dont il vient d'être question n'entrent nullement dans la considération des conductibilités relatives d'une substance pulvérisée dans le cas de gaz de nature différente ou de pressions différentes; et c'est l'étude de ces conductibilités relatives qui est l'objet principal de notre recherche. Remarquons aussi que notre appareil était surtout adapté à la mesure de conductibilités faibles et que, par conséquent, on ne pouvait l'employer dans le cas de conductibilités grandes (supérieures à celle de l'hydrogène), cas dans lequel les simplifications de la théorie cesseraient d'être légitimes.

Résultats.

Nos expériences ont montré qu'en effet, comme l'on pouvait s'y attendre, la conductibilité calorifique des substances pulvérisées dépend essentiellement de la nature du gaz qui se trouve dans les espaces contenus entre les grains. Pour un gaz donné et une pression donnée, elle est plus petite, en général, pour une poudre dont les grains sont plus petits; pour une poudre donnée, elle décroît à mesure que la pression du gaz diminue. Ce phénomène différencie de manière caractéristique les poudres d'une part et, d'autre part, les milieux composés de deux substances différentes comme les suspensions de mercure dans les graisses, étudiées par M^{me} L. Meit-

ner¹⁾. La formule donnée pour un pareil milieu par Maxwell¹⁾ et confirmée par Meitner:

$$(7) \quad \kappa = \frac{2\kappa_2 + \kappa_1 - 2p(\kappa_2 - \kappa_1)}{2\kappa_2 + \kappa_1 + p(\kappa_2 - \kappa_1)} \kappa_2$$

dans laquelle κ_1 et κ_2 désignent la conductibilité des grains et du milieu, p la fraction du volume occupée par les grains, n'est nullement applicable aux poudres.

Dans le vide parfait la conductibilité des poudres n'est pas nulle, seulement, en général, elle est très petite; ainsi, elle est de l'ordre d'un centième de la conductibilité normale à pression atmosphérique, dans nos expériences. On comprend que, dans le vide, deux phénomènes se produisent qui se superposent: 1^o le flux de chaleur qui passe par les points de contact entre les grains contigus [et qui traverse la substance même des grains] et 2^o la radiation entre les grains voisins [celle-ci traverse les interstices vides]. Un troisième facteur qui contribue au flux résultant est celui qui traverse la tige du thermomètre; il constitue une source inévitable d'erreur que l'on ne peut pas éliminer d'une manière directe. Dans un mémoire prochain nous avons l'intention d'examiner plus en détail ces divers facteurs dont se compose la „conductibilité dans le vide“. Ce qui nous intéresse ici, c'est le flux de chaleur qui traverse la poudre par l'intermédiaire du gaz contenu dans les interstices. On obtiendra cette „conductibilité réduite“ par soustraction de la conductibilité „in vacuo“ de la conductibilité totale, observée à une pression donnée du gaz.

Les nombres obtenus dans des expériences répétées avec une même charge de substance étaient très concordants²⁾. J'ai pu constater d'ailleurs qu'une compression de la poudre, au moyen de secousses répétées et d'un poids introduit dans le tube A, n'entraînait aucun changement appréciable des nombres relatifs aux poudres peu compressibles (sable, poudre de quartz, poudre de zinc distillé),

¹⁾ Maxwell, *Electr. and Magn.* I, § 314, 3^e Edition, Vol. 1 p. 440 (17); Meitner, *Sitzgsber. Wien. Akad.*, 115, 1906.

²⁾ Il faut éviter les fortes secousses, surtout si la tige du thermomètre est trop flexible; de telles secousses amenaient des irrégularités qui d'abord étaient inexplicables avec l'appareil employé primitivement. Les nombres qui suivent ont été obtenus avec l'appareil définitif dans lequel ce défaut n'était pas observable.

tandis qu'au contraire j'observais des changements considérables (en général un accroissement) dans les poudres très compressibles (zinc pulvérisé, noir de fumée).

Dans les tableaux suivants nous avons indiqué pour les pressions p du gaz les valeurs du temps t observées et les valeurs corrigées de la conductibilité réduite κ . On obtient l'apparente conductibilité totale par addition de la petite quantité σ (conductibilité *in vacuo*). On trouve en outre, dans les tableaux suivants, la densité moyenne ρ au moyen de laquelle le facteur de correction μ et la fraction du volume total, occupée par les grains, que nous désignons par ν , ont été calculés.

(I). Sable de quartz.

Traité d'acides et chauffé. Grains assez uniformes. Diamètre moyen: 0.264 mm; $\rho = 1.54$; $\nu = 0.58$; $\mu = 1.24$; $\sigma = 8.91 \cdot 10^{-6}$.

$p =$	0	0.039	0.062	0.23	0.73	1.87	6.56	12.5 mm
t	591	458	409	230	113	65.0	32.5	24.6 sec
$10^6 \cdot \kappa$		2.60	4.00	14.2	38.8	76.0	164	235

(II). Poudre de quartz.

Obtenu par pulvérisation du sable précédent et par sédimentation fractionnée. Grains polyédriques, anguleux. Diamètre moyen: 0.0935 mm; $\rho = 1.28$; $\nu = 0.48$; $\mu = 1.20$; $\sigma = 5.02 \cdot 10^{-6}$.

$p =$	0	0.064	0.239	0.70	2.74	9.78	23.5 mm
t	1007	744.5	460.5	250	99.2	46.5	27.0 sec
$10^6 \cdot \kappa$		1.78	6.00	15.5	47.5	112	207

(III). Poudre de quartz.

Obtenu de la même manière que la poudre précédente. Diamètre moyen des grains: 0.0433 mm; $\rho = 1.04$; $\nu = 0.39$; $\mu = 1.17$; $\sigma = 4.65 \cdot 10^{-6}$.

$p =$	0	0.250	0.668	2.95	10.4	34.5 mm
t	1060	611	385.5	152	70.6	33.4 sec
$10^6 \cdot \kappa$		3.44	8.22	28.4	68.4	135

(IV). Grosse poudre de zinc distillé.

Obtenu par sédimentation fractionnée dans la benzine. Grains sphériques. Diamètre moyen: 0.0278 mm; $\rho = 2.87$; $\nu = 0.41$; $\mu = 1.23$; $\sigma = 2.63 \cdot 10^{-6}$.

$p =$	0	0.22	0.76	2.93	14.1	43.8	144	780 mm
t	1972	941	481.5	189.5	65.8	37.2	24.8	19.0 sec
$10^6 \cdot \kappa$		2.89	8.18	22.2	80.0	150	237	325

(V). Fine poudre de zinc distillé.

Même procédé. Grains sphériques de diamètre moyen: 0.0062 mm; $\rho = 2.81$; $\nu = 0.40$; $\mu = 1.23$; $\sigma = 4.94 \cdot 10^{-6}$.

$p =$	0	0.186	0.732	2.40	9.99	35.0	139	730 mm
t	1380	1186	921	551	204	96	47.4	27.0 sec
$10^6 \cdot x$		0.62	1.89	5.69	22.1	52.5	113	214

(VI). Fer pulvérisé gros.

Ségrégation à l'aide de tamis. Fragments très irréguliers. Diamètre moyen: 0.16 mm; $\rho = 2.92$; $\nu = 0.37$; $\mu = 1.39$; $\sigma = 3.40 \cdot 10^{-6}$.

$p =$	0	0.13	0.54	2.93	11.9	38	140	730 mm
t	1722	799	346	102	43.2	26.7	18.9	15.4 sec
$10^6 \cdot x$		3.94	13.7	55.5	142	239	359	495

(VII). Fer pulvérisé fin.

Même procédé. Diamètre moyen: 0.025 mm; $\rho = 2.63$; $\nu = 0.34$; $\mu = 1.33$; $\sigma = 3.10 \cdot 10^{-6}$.

$p =$	0	0.19	0.61	2.15	10.2	40	145	730 mm
t	1808	1091	670	314	110	48.5	29.4	20.7 sec
$10^6 \cdot x$		2.02	5.29	14.9	49.2	121	212	317

(VIII). Zinc pulvérisé.

Les particules ont la forme de petits feuillets. Dimensions très variables, largeur moyenne d'environ 0.05 mm; $\rho = 1.32$; $\nu = 0.19$; $\mu = 1.17$; $\sigma = 3.63 \cdot 10^{-6}$.

$p =$	0	0.15	0.72	2.70	12.7	41.0	140	730 mm
t	1360	745	330	138	49.7	27.0	18.8	13.9 sec
$10^6 \cdot x$		3.00	11.4	32.8	102	208	312	456

(IX). Le même, comprimé.

$\rho = 1.73$; $\nu = 0.25$; $\mu = 1.22$; $\sigma = 12.3 \cdot 10^{-6}$.

$p =$	0	0.17	0.69	2.54	11.3	41.0	134	730 mm
t	418	323	205	104	42.0	21.5	14.6	10.5 sec
$10^6 \cdot x$		3.37	13.1	38.7	120	268	437	689

(X). Poudre d'émeri.

Sédimentation fractionnée. Grains polyédriques, anguleux. Diamètre moyen: 0.11 mm; $\rho = 1.85$; $\nu = 0.46$; $\mu = 1.31$; $\sigma = 3.80 \cdot 10^{-6}$.

$p =$	0	0.18	0.64	2.57	10.6	40	139	730 mm
t	1455	677	308	122	52.6	30.0	22.8	19.6 sec
$10^6 \cdot x$		4.38	14.3	43.6	108	202	278	333

(XI). Poudre de lycopode.

Grains nettement séparés, presque sphériques, de dimensions très égales. Diamètre: 0.030 mm; $\rho = 0.38$; $\nu = 0.32$; $\mu = 1.10$; $\sigma = 2.25 \cdot 10^{-6}$.

$p =$	0	0.18	0.79	2.68	13.4	42.5	149	730 mm
t	2063	1066	469	207	80.6	54.2	44.8	42.1 sec
$10^6 \cdot x$		2.12	7.69	20.6	57.6	88.2	109	117

(XII). Poudre de riz.

Grains très petits (environ de 0.003 mm), collants les uns aux autres; $\rho = 0.47$; $\nu = 0.31$; $\mu = 1.10$; $\sigma = 4.93 \cdot 10^{-6}$.

$p =$	0	0.20	0.67	2.32	12.5	47	142	720 mm
t	943	720	528	313	135	77.4	56.4	42.6 sec
$10^6 \cdot x$		1.34	3.81	10.0	30.2	56.6	82.1	113

(XIII). Oxyde de cuivre.

Obtenu par précipitation (Kahlbaum); $\rho = 0.90$; $\nu = 0.14$; $\mu = 1.10$; $\sigma = 4.63 \cdot 10^{-6}$.

$p =$	0	0.19	0.69	2.70	12.8	38	136	730 mm
t	1004	578	373	213	88.4	63.6	54.8	34.3 sec
$10^6 \cdot x$		3.43	7.41	17.4	49.5	72.0	85.3	146

(XIV). Noir de fumée.

$\rho = 0.13$; $\nu = 0.0087$; $\mu = 1.02$; $\sigma = 2.04 \cdot 10^{-6}$.

$p =$	0	0.17	0.57	2.12	13.1	43	730 mm
t	1695	925	579	335	180	128.5	75.1 sec
$10^6 \cdot x$		2.12	5.24	10.4	21.7	31.8	56.7

(XV). Poudre de liège.

Limaille fine, passée au tamis. Parcelles irrégulières (d'environ 0.17 mm) de tissu cellulaire; $\rho = 0.087$; $\nu = 0.08$ (?); $\mu = 1.03$; $\sigma = 5.33 \cdot 10^{-6}$.

$p =$	0	0.18	0.49	2.88	8.98	35	136	730 mm
t	793	323	207	105.5	82.6	63.2	58.2	57.0 sec
$10^6 \cdot x$		7.83	15.3	35.8	47.6	64.8	71.1	72.8

(XVI). Terre silicieuse composée de diatomées.

Substance très volumineuse, amas de longues aiguilles interlacées; $\rho = 0.07$; $\nu = 0.033$; $\mu = 1.01$; $\sigma = 7.27 \cdot 10^{-6}$.

$p =$	0	0.079	0.22	0.72	2.95	13.2	49	730 mm
t	588	433	351	231	133	81.2	63.0	55.7
$10^6 \cdot x$		2.59	4.98	11.4	25.5	47.2	63.8	73.6

(XVII). Grosse poudre de zinc, employée dans la série précédente (IV), dans l'acide carbonique.

$$\sigma = 2.74 \cdot 10^{-6}$$

$p =$	0	0.210	0.725	2.41	11.4	44.4	139 mm
t	1898	813	444.5	206.3	77.1	41.5	30.2 sec
$10^6 \cdot \alpha$		5.64	9.00	22.7	67.3	133	189

(XVIII). La même dans l'hydrogène.

$p =$	0	0.143	0.729	2.83	9.61	38.0	137 mm
t	1898	810	300	103.7	41.7	18.2	10.7 sec
$10^6 \cdot \alpha$		3.67	13.7	49.1	132	343	688

Discussion générale.

Les substances examinées peuvent être divisées en deux classes que j'appellerai respectivement: poudres granuleuses et spongieuses. Les premières se composent de grains massifs, distincts, séparés. Elles se dissipent lorsqu'on en pose une petite quantité sur le verre porte-objet d'un microscope et lorsqu'on secoue le verre en le frappant du doigt. Les dimensions des grains peuvent être déterminées à l'aide du microscope. A cette catégorie appartiennent surtout les poudres produites par pulvérisation mécanique des substances solides: sable de quartz, métaux pulvérisés, poudre d'émeri, poudre de zinc obtenue par distillation, enfin la poudre de lycopode et la poudre de riz.

Au contraire, les poudres de structure spongieuse ne se dispersent pas et ne croulent pas en un amas de grains séparés; il est impossible, en général, de déterminer les dimensions des particules qui les composent. Telle paraît être la structure de la plupart des poudres obtenues par précipitation et par des procédés chimiques analogues, ainsi que celle du noir de fumée.

Les mesures exécutées sur un grand nombre de pareilles substances, à des pressions variant entre 730 mm et le vide, n'ont révélé l'existence de régularités bien nettes que dans le cas de poudres qui se composent de grains dont la substance a une conductibilité propre considérable.

Envisageons la figure 2 dans laquelle les courbes I—VI représentent la dépendance qui existe entre la conductibilité α et le logarithme de la pression p (en échelle logarithmique); pour le sable de quartz (trois sortes de grandeur de grains) on a les courbes I,

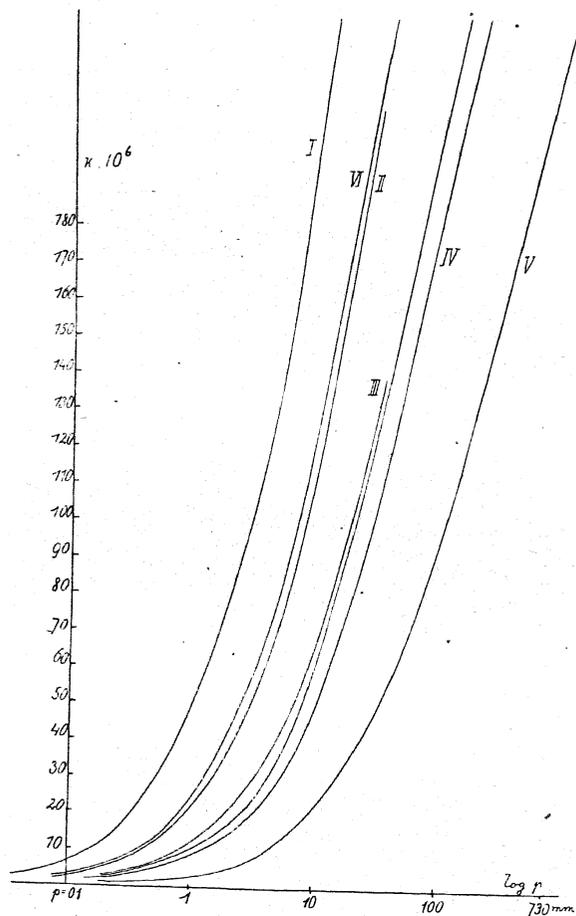


Fig. 2.

II, III, pour la poudre de zinc distillé grosse on a la courbe IV, pour la même poudre fine V, pour la poudre grosse de fer VI.

On voit que ces courbes se ressemblent et qu'elles sont presque des droites pour les grandes pressions; au moyen d'un déplacement sur l'axe des abscisses on pourrait les faire coïncider approximativement. Cela veut dire que

$$\kappa = f(\varepsilon p),$$

où ε est une constante différente pour chaque espèce de poudre, f étant une fonction inconnue, la même pour toutes les poudres.

En consultant les données du tableau nous remarquons que les grandeurs des déplacements nécessaires à la coïncidence se rangent dans l'ordre de grandeur des grains, et que rien dans ces déplacements ne correspond aux différences de conductibilité des grains (zinc 0.15, fer 0.16, quartz 0.16).

On peut expliquer ces faits en imaginant une poudre idéale composée de grains sphériques, de dimensions égales, et dont la substance aurait une conductibilité propre infinie en comparaison de celle du gaz contenu dans les interstices. Essayons d'évaluer approximativement la quantité de chaleur transmise par unité de temps entre deux grains contigus (de rayon a), dont la température diffère de $\Delta\theta$. La surface d'un anneau de sphère contenu entre les angles φ , $\varphi + d\varphi$ (par rapport à l'axe de symétrie) est:

$$2\pi a^2 \sin \varphi d\varphi;$$

la distance de deux surfaces opposées est:

$$2a(1 - \cos \varphi).$$

On obtient ainsi pour le flux de chaleur correspondant:

$$F = a\pi\kappa_0 \Delta\theta \int \frac{\sin \varphi d\varphi}{1 - \cos \varphi} = \pi\kappa_0 \Delta\theta \log(1 - \cos \varphi),$$

où κ_0 signifie la conductibilité du gaz. On voit que les éléments de surface autour du point de contact ($\varphi = 0$) transmettraient une quantité infinie de chaleur. Cependant nous savons qu'à la surface d'un corps solide il existe une discontinuité de température dont l'influence peut être évaluée en imaginant que chaque surface subisse un déplacement $\delta = \beta\lambda$. {Voir p. ex. Sitzgsber. Wien. Akad.

108, 7, 1899; [p. 199 du Vol. I. *Ed.*]. Ce raisonnement n'est exact que pour des surfaces planes). On aura par conséquent:

$$(8) \quad F = a\pi\kappa_0 \Delta\theta \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{\sin \varphi d\varphi}{1 - \cos \varphi + \frac{\delta}{a}} \\ = a\pi\kappa_0 \Delta\theta \log\left(1 + \frac{a}{\delta}\right).$$

Nous avons pris $\frac{1}{2}\pi$ pour limite supérieure de l'intégrale, malgré que le calcul ne soit exact que pour un angle φ assez petit; ceci est permis si la valeur de δ/a est suffisamment petite, dans le cas contraire la formule que nous venons de trouver ne serait que d'une approximation grossière.

Supposons que les grains soient arrangés en ordre cubique; le nombre de points de contact par unité de surface sera $1/4a^2$; la différence de température sera:

$$\Delta\theta = 2a \frac{\partial\theta}{\partial x}$$

si nous désignons par $\partial\theta/\partial x$ la valeur moyenne de la chute de température. On aura donc pour la conductibilité:

$$\kappa = \frac{\pi\kappa_0}{2} \log\left(1 + \frac{a}{\delta}\right).$$

Considérant que δ est une grandeur de l'ordre du parcours libre des molécules du gaz, parcours qui varie en raison inverse de la pression, on peut admettre que:

$$\delta = \delta_0 \frac{p_0}{p},$$

ce qui donne:

$$(9) \quad \kappa = \frac{\pi\kappa_0}{2} \log\left(1 + \frac{ap}{\delta_0 p_0}\right).$$

Supposons que les grains soient arrangés en ordre tétraédrique; ceci constituerait l'arrangement le plus serré possible; on aurait alors une valeur plus grande car le nombre de points de contact serait plus grand:

$$(10) \quad \kappa = \pi\kappa_0 \sqrt{2} \log\left(1 + \frac{ap}{\delta_0 p_0}\right).$$

En général on aura:

$$(11) \quad \kappa = A \log(1 + \varepsilon p)$$

où le coefficient A dépendra de l'arrangement des grains, et

$$\varepsilon = \frac{a}{\delta_0 p_0}$$

Cette formule théorique a bien la forme générale $\kappa = f(\varepsilon p)$ que nous avons déduite des courbes expérimentales; pour les fortes pressions elle correspond à une droite dans le diagramme (κ , $\log p$); les déplacements nécessaires pour la coïncidence des courbes correspondant aux différentes valeurs de a se rangent dans l'ordre de la grandeur des grains, ce qui s'accorde avec ce qui a été dit plus haut.

Comme poudre modèle qui pourrait servir à une vérification quantitative, j'ai choisi la poudre de zinc distillé qui se compose de grains pour la plupart réguliers et sphériques. Il y a là des grains de toutes grandeurs, mais au moyen d'un procédé de sédimentation fractionnée (dans la benzine) j'ai pu séparer deux parties plus homogènes que j'appellerai poudre grosse et poudre fine. Les mesures ont été faites en employant la poudre grosse plongée dans l'air atmosphérique, l'acide carbonique et l'hydrogène, et la poudre fine dans l'air. Pour pouvoir comparer les nombres obtenus avec la formule (11), il faut évaluer les deux constantes A et ε . C'est ce que j'ai fait en choisissant par tâtonnement des valeurs convenables de ε , de telle manière que la fraction:

$$\frac{\kappa}{\log(1 + p\varepsilon)}$$

soit autant que possible indépendante de la pression. Voici les résultats de ces calculs:

Grosse poudre de zinc dans l'air.

$$A = 69.5 \cdot 10^{-6}; \varepsilon = 0.16.$$

$p =$	0.22	0.76	2.93	14.1	43.8	144	730 mm
$10^6 \times \text{calc.}$	2.40	7.97	26.7	82.0	145	221	331 sec
différ.	+0.49	+0.21	-4.5	-2.0	+5.2	+16	-6

La même dans l'acide carbonique.

$$A = 55.8 \cdot 10^{-6}; \varepsilon = 0.21.$$

$p =$	0.21	0.725	2.41	11.4	44.4	139 mm
$10^6 \times \text{calc.}$	2.41	7.92	22.8	67.8	130	190 sec
différ.	+1.23	+1.08	-0.1	-0.5	+3	-1

La même dans l'hydrogène.

$$A = 331.0 \cdot 10^{-6}; \varepsilon = 0.05.$$

$p =$	0.143	0.729	2.83	9.61	38.0	137 mm
$10^6 \times \text{calc.}$	1.60	11.8	43.8	130	352	681 sec
différ.	+2.07	+2.9	+5.3	+2	-9	+7

Fine poudre de zinc dans l'air.

$$A = 63.4 \cdot 10^{-6}; \varepsilon = 0.037.$$

$p =$	0.186	0.732	2.40	9.99	35.0	139	730 mm
$10^6 \times \text{calc.}$	0.44	1.71	5.35	21.7	53.2	115	211 sec
différ.	+0.18	+0.18	+0.34	+0.4	-0.7	-2	+3

Nous voyons que la formule théorique (11) représente la marche des coefficients κ d'une manière très satisfaisante, même pour les pressions basses qui étaient exclues des calculs servant à la détermination des constantes, puisque la condition que δ/a soit petit n'est point remplie pour ces pressions. On peut calculer les quantités δ en partant des valeurs de ε , si l'on connaît les dimensions des grains. Nous avons trouvé ainsi:

$$\text{Poudre grosse dans l'air: } \delta = 1.15 \cdot 10^{-5} \left(\frac{p_0}{p}\right) = 1.19 \lambda.$$

$$\text{" fine " " } \delta = 1.11 \cdot 10^{-5} \left(\frac{p_0}{p}\right) = 1.15 \lambda.$$

$$\text{Poudre grosse dans l'acide carbonique: } \delta = 0.87 \cdot 10^{-5} \left(\frac{p_0}{p}\right) = 1.34 \lambda.$$

$$\text{" " l'hydrogène: } \delta = 3.66 \cdot 10^{-5} \left(\frac{p_0}{p}\right) = 2.06 \lambda.$$

L'ordre de grandeur de δ est en accord avec la théorie et les nombres obtenus au moyen de l'examen de grains de grandeurs différentes sont presque identiques. On pourrait donc évaluer approximativement les dimensions des grains d'une poudre donnée en étudiant seulement la propagation, dans son sein, du flux calorifique.

Remarquons enfin que les coefficients A devraient être proportionnels aux valeurs de la conductibilité spécifique des gaz. En effet,

ils sont à peu près identiques pour la poudre grosse et fine plon-
gée dans l'air; leur rapport pour l'acide carbonique et l'air est égal
à 0,80, tandis que ce rapport devrait être:

d'après Eckerlein 0,74
d'après Schleiermacher 0,58.

Pour l'hydrogène, le nombre correspondant n'est que 4,75, tandis
qu'il devrait être égal à 7. Il n'est pas surprenant que l'hydrogène
s'écarte des valeurs théoriques puisque la conductibilité de la pou-
dre de zinc dans ce cas est tellement grande que notre méthode
expérimentale ne s'applique plus avec une précision suffisante. Les va-
leurs expérimentales qui, dans ce cas particulier, ont servi au calcul,
par exemple $t = 15,0, 7,5$, sont précisément celles pour lesquelles
l'influence des corrections est considérable et qui sont parmi les moins
dignes de confiance.

Reste à considérer la valeur absolue de A ; il faut la comparer
pour l'air avec la valeur calculée d'après (9) $A = 98,6 \cdot 10^{-6}$. Elle
est donc inférieure à la valeur calculée, ce qui s'explique aisément
si l'on tient compte de la densité moyenne de la poudre de zinc.
On voit aisément que les grains métalliques n'occupent qu'une par-
tie égale à $\nu = 0,41$ du volume total, tandis que, dans le cas idéal d'un
arrangement cubique, cette fraction devrait s'élever à $\nu = \frac{1}{3}\pi = 0,524$.
Le nombre de points de contact est donc beaucoup plus petit que
dans le cas théorique et le flux de chaleur est diminué dans une
proportion correspondante.

En somme, on voit que notre exemple idéal (11) peut très bien
servir à faire comprendre le mécanisme intime de la propagation
de chaleur dans le cas considéré. Les phénomènes que l'on observe
dans les poudres, phénomènes singuliers et même paradoxaux à pre-
mière vue, s'expliquent complètement à l'aide de conceptions dé-
rivées de la théorie cinétique des gaz; ils prêtent un appui nou-
veau à la théorie de la discontinuité de température que nous avons
rappelée dans l'introduction de ce mémoire.

Sans doute l'accord aurait été plus complet dans le cas de pou-
dres composées de grains exactement uniformes, surtout avec des
calculs développés avec plus de précision; si l'on tenait compte par
exemple de la conductibilité propre des grains, notamment à des
pressions considérables. On peut remarquer d'ailleurs que l'influence
de la grandeur des grains deviendrait de plus en plus faible, au

moins pour les pressions grandes, d'après la formule (9) donnée
plus haut. Il est étonnant que cette formule, adaptée à un cas idéal
très simplifié, reste applicable, au moins comme formule empirique,
dans d'autres cas, p. ex. pour le sable de quartz; d'autant plus que
les grains dans ce cas n'ont plus la forme sphérique mais affectent
des formes polyédriques et tout-à-fait irrégulières. Voici les résultats
relatifs aux trois espèces de poudre de quartz:

Sable de quartz (I). $A = 105 \cdot 10^{-6}$; $\varepsilon = 0,6$.

$\nu =$	0,039	0,062	0,23	0,73	1,87	6,56	12,5 mm
$10^6 \times$ calc.	2,42	3,84	13,6	38,2	79,1	168	225 sec
différ.	+0,18	+0,16	+0,6	+0,6	-3,1	-4	+10

Poudre de quartz (II). $A = 95,7 \cdot 10^{-6}$; $\varepsilon = 0,24$.

$\nu =$	0,064	0,239	0,70	2,74	9,78	28,5 mm
$10^6 \times$ calc.	1,46	5,32	14,8	48,3	116	197 sec
différ.	+0,32	+0,68	+0,7	-0,8	-4	+10

Poudre de quartz (III). $A = 61,3 \cdot 10^{-6}$; $\varepsilon = 0,2$.

$\nu =$	0,250	0,668	2,95	10,4	34,5 mm
$10^6 \times$ calc.	2,98	7,68	28,4	69,1	134 sec
différ.	+0,46	+0,54	0	-0,7	+1

On voit que les valeurs de ε se rangent dans l'ordre de gran-
deur des grains, mais l'accord n'est point exact. Si l'on choisit une
valeur de δ basée sur les expériences avec la poudre de zinc, on
trouve: $2a = 0,10, 0,042, 0,035$ mm, tandis qu'en réalité les dia-
mètres étaient les suivants: 0,26, 0,093, 0,043 mm. Ce résultat est
facile à expliquer puisque la quantité a dans la formule (9) cor-
respond plutôt au rayon de courbure (aux points de contact) qu'au
demi-diamètre des grains. Les valeurs de A présentent des diffé-
rences considérables, la première excède même la valeur théorique
donnée par l'équation (9); or ceci confirme l'explication donnée plus
haut, parce que les valeurs de ν qui définissent le degré d'accu-
mulation correspondent exactement au cas actuel.

Nous n'examinerons pas en détail les autres substances de la
même catégorie. Remarquons seulement que, pour ces substances, on
constate une influence sensible de la conductibilité propre de la
substance des grains. Aussi longtemps qu'on peut considérer les
grains comme des conducteurs très bons du flux de chaleur qui

est transmis par le gaz environnant, leur coefficient de conductibilité n'intervient pas. Mais si la „résistance thermique“ des grains n'est plus négligeable, elle a pour effet de diminuer le même flux.

Même pour des grains mauvais conducteurs, il y a toujours des conditions dans lesquelles ils jouent le rôle de conducteurs parfaitement bons; cela a lieu à des raréfactions considérables, lorsque les grains sont suffisamment petits; sous des pressions plus fortes, la conductibilité d'une pareille poudre est inférieure à celle des poudres considérées plus haut. A des pressions assez élevées, lorsque le parcours libre λ des molécules est suffisamment court, toutes les poudres se comportent de cette manière, et il y a des pressions où la résistance propre de la substance des grains joue un rôle considérable. C'est ce qu'on voit dans la figure 3 dans le cas du lycopode (XI) et de la poudre de riz (XII). La conductibilité propre de ces substances est inconnue; par analogie avec la conductibilité d'autres substances organiques on peut évaluer à 10^{-3} l'ordre de grandeur de cette conductibilité. Or, pour le quartz, on a: $\kappa = 2 \cdot 10^{-2}$. Une tendance analogue, quoique moins prononcée, se fait remarquer aux grandes pressions dans le cas de la poudre d'émeri.

Dans le cas de poudres de structure „spongieuse“, on ne parvient pas à découvrir des lois simples, comparables à celles que nous venons de discuter; ces poudres en effet se composent de parcelles irrégulières, de grandeur variable, formées elles-mêmes de matière spongieuse ou encore de grains plus petits, collés les uns aux autres; leur état dépend dans une forte mesure de la pression mécanique exercée sur la poudre pendant qu'elle était introduite dans l'appareil qui sert aux expériences. Une seule loi semble générale; c'est que, dans ce cas, l'accroissement de la conductibilité moyenne avec la pression du gaz est moins prononcé que dans le cas des poudres granuleuses qui suivent la loi (11); c'est ce qui se traduit par une inclinaison plus petite des courbes ($\kappa, \log p$). [voir courbe XIV (noir de fumée) de la fig. (3)] par rapport à l'axe des abscisses.

Nous nous sommes bornés à donner deux exemples relatifs à cette classe de poudres dans le tableau (XIII, XIV): l'oxyde de cuivre et le noir de fumée. Le noir de fumée par exemple est un isolant de chaleur excellent, à cause de sa structure subtile, dans les conditions normales; sa conductibilité est plus petite, à pression

atmosphérique, que celle de l'air. Ce fait serait incompréhensible, car le charbon a un coefficient de conductibilité relativement considérable (0.01—0.0003), si l'on ne pouvait l'expliquer par l'effet de discontinuités de température sur les nombreuses surfaces de séparation à l'intérieur; cet effet dépasse l'effet de la conductibilité qui s'accomplit à travers la substance même des grains. A des pressions plus faibles, l'existence d'isolateurs encore plus complets est

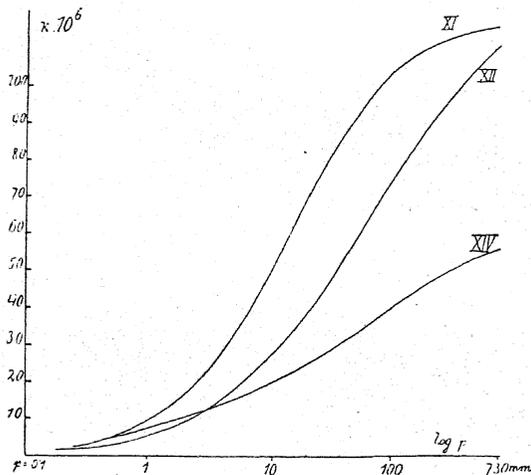


Fig. 3.

démontrée par nos mesures (voir p. ex. la courbe V ou XII et les tableaux correspondants).

Pour expliquer la manière dont s'opère la propagation de la chaleur au sein de matières fibreuses employées d'ordinaire comme isolateurs de chaleur, nous citerons deux exemples: la terre siliceuse composée de diatomées (XVI) et la poudre de liège (XV). Pour les grandes pressions, leur conductibilité approche de celle de l'air qui occupe la plupart du volume total de ces poudres; elle ne diminue que sous des pressions assez basses. Cela s'explique facilement en tenant compte de l'effet des discontinuités dans les

interstices relativement grands et remplis de gaz¹⁾ qu'il faut admettre dans ce cas.

Il nous reste à faire une remarque relative aux phénomènes que l'on observe aux raréfactions les plus avancées. D'après la formule (9), la conductibilité devrait augmenter en proportion directe de la pression lorsque les pressions sont devenues très faibles. Cependant, dans ce cas, la validité de cette formule est sujette au doute; en général, lorsque le parcours libre λ n'est pas petit par rapport aux dimensions de l'espace rempli de gaz, la notion de la discontinuité de température cesse de s'appliquer.

En partant des idées de la théorie cinétique des gaz on arrive à la conclusion que, dans le cas limite où λ/a peut être considéré comme grand, la propagation de la chaleur devrait être proportionnelle à la pression (voir Sitzgsber. Wien. Akad. 107, 327, 1898) [Vol. I. p. 113. *Ed.*]. Parmi nos mesures, celles qui ont été faites sur le sable (I) approchent le plus des conditions admises dans ce cas, puisque la raréfaction y était la plus grande. Elles fournissent les valeurs suivantes du rapport $10^6 \kappa/p$ pour les quatre premières valeurs de la pression:

67.1, 64.4, 61.7, 53.0.

Pour les grandes raréfactions, ce rapport approche par conséquent d'une valeur constante. La constance de ces nombres paraît remarquable lorsqu'on considère que les κ variaient dans la proportion de 1 à 10; d'ailleurs on ne peut considérer λ comme un multiple grand de $2a$ que dans le cas auquel correspond le premier nombre cité. La cause de la diminution de ce rapport qui a lieu lorsque la pression augmente est que le nombre de molécules qui subissent une collision entre les deux parois de température différente augmente avec la pression. Dans d'autres cas, comme par exemple dans le cas de la poudre fine de zinc (V), la constance de ce rapport est moins complète; on a par exemple:

3.31, 2.58, 2.34, 2.20.

¹⁾ M. Rubner [Arch. f. Hygiene 24, 265 (1895), Landolt-Börnstein p. 509] a obtenu pour les étoffes en soie, la laine etc., à pression atmosphérique, des coefficients très voisins de celui de l'air. La compression jusqu'à un petit volume augmentait leur conductibilité de 8 à 20 fois.

Il me semble que ce résultat est dû à un défaut de la méthode que nous avons employée pour éliminer le petit effet de la radiation et des contacts entre les grains. Cette méthode n'est exacte que dans le cas d'un arrangement régulier des grains; dans d'autres cas elle peut conduire à de petites erreurs pour les grandes raréfactions. Ceci est un point délicat que nous ne discuterons pas ici, d'autant plus que nous espérons revenir sur ce sujet dans une prochaine publication.