
Thermométrie

- Rocard, Yves (Masson) : Thermodynamique
- Callen : Thermodynamics
- Bertin, Faroux, Renault (Dunod) : Thermodynamique
- Faye : Thermodynamique
- Labether : Mesures thermiques ; températures et flux. Très complet, beaucoup d'idées.
- Olivier, Gié (TEC&DOC) : Thermodynamique
- Quinn : Temperature
- Asch, Georges (Dunod) : Les capteurs en instrumentation industrielle
- Diu, Guthmann, Lederer, Roulet (Hermann) : Thermodynamique (informations sur l'EIT-90 (annexe))

Si les manipulations de ce TP sont essentiellement destinées au montage Mesure de température (M05), le fonctionnement de thermocouple est à connaître absolument, et certaines expériences peuvent être utilisées dans d'autres montages, notamment dans le montage Phénomènes de transport (M34). La mesure du coefficient de dilatation d'un barreau de cuivre ou la mesure de la conductivité thermique du cuivre peuvent être utilisées dans le montage Métaux (M17).

I) Notion d'échelle thermométrique

(Voir Quinn, app. 2, ou <http://www.bipm.fr>, ou Diu)

Il existe plusieurs définitions de la température thermodynamique (gaz parfait, rayonnement du corps noir, rendement thermodynamique d'une machine ditherme réversible. . .) toutes équivalentes. Cependant, leur mise en œuvre n'est pas simple, et n'est pas à la portée d'un laboratoire moyen. Pour cette raison, on réalise dans la vie courante la température de manière pratique à l'aide de **l'échelle internationale de température** de 1990 (EIT-90) définie comme suit :

- on définit **l'unité** de température thermodynamique, le kelvin (K), comme la fraction $1/273,16$ de la température thermodynamique du point triple de l'eau.
- on établit une liste de températures réalisables expérimentalement (dont les températures thermodynamiques ont été mesurées avec précision) et auxquelles on fixe des valeurs numériques. Ce sont *les points fixes de définition* de l'échelle.
- on définit la température T_{90} de l'EIT-90 suivant la gamme de température considérée :
 - entre 0,65 K et 5,0 K, T_{90} est définie au moyen des relations entre pression de vapeur saturante et température de l'hélium 3 et de l'hélium 4.
 - entre 3,0 K et le point triple du néon (24,5561 K), T_{90} est définie à l'aide du thermomètre à gaz à hélium étalonné à trois points fixes de définition.
 - entre le point triple de l'hydrogène (13,8033 K ou $-259,3467^{\circ}\text{C}$) et le point de congélation de l'argent (1234,93 K ou $961,78^{\circ}\text{C}$), T_{90} est définie à l'aide du thermomètre à résistance de platine étalonné à une série de points fixes de définition.
 - au-dessus du point de congélation de l'argent, T_{90} est définie au moyen de la loi du rayonnement de Planck (corps noir).
- par souci de commodité, on définit des réalisations pratiques approchées de l'EIT-90, mettant par exemple en œuvre des thermomètres à résistance de germanium ou de platine, des thermomètres à pression de vapeur saturante, des thermocouples à base de platine. . . Des recommandations d'usage sont données, ainsi que des formules de conversion à utiliser pour convertir les grandeurs mesurées en température.

À partir de ces instruments, on peut étalonner toutes sortes de thermomètres¹ (à dilatation de mercure, à thermocouple, à thermistance. . .). Dans ce TP, nous vous proposons de *repérer* des températures par différents procédés. Un exemple de point fixe (ne faisant pas partie des points fixes de définition) est le point triple de l'azote ; il sera étudié dans le TP thermodynamique.

¹En fait, les thermomètres sont divisés en deux grandes catégories. Pour les thermomètres dits "primaires", la grandeur qu'on mesure est une fonction parfaitement connue de la température, et permet de remonter directement à celle-ci. Pour les thermomètres dits "secondaires", la grandeur mesurée ne permet pas de recalculer directement la température, à cause du manque de contrôle du système physique utilisé, ou à défaut d'une théorie complète. Ceux-ci nécessitent alors une calibration ou un étalonnage.

On propose tout d'abord une illustration grossière de deux instruments utilisés pour la définition de l'EIT-90 : thermomètre à gaz et résistance de platine. On ne traite pas ici le cas des basses températures. On présente ensuite une illustration de deux instruments de réalisation pratique de l'EIT-90 : le pyromètre optique et le thermocouple. On mentionne également les thermistances, largement répandues en raison de leur grande sensibilité. On propose ensuite une expérience de mesure du coefficient élastocalorique d'un échantillon de caoutchouc, à l'aide d'un thermomètre infrarouge. On réalise enfin une expérience simple de mesure du coefficient de dilatation thermique d'un barreau de cuivre.

Pour toutes ces expériences, il est essentiel de garder à l'esprit que les transferts thermiques sont lents, et les pertes thermiques inévitables ; on s'efforcera :

- **d'agiter le liquide** dont on veut repérer la température (agitateur en verre ou magnétique) afin de minimiser les gradients thermiques ;
- **d'éviter les ponts thermiques** (fuites thermiques via un objet métallique par exemple).

On s'intéressera aux différentes propriétés des thermomètres utilisés : la plage de fonctionnement, la linéarité, la sensibilité (si X est la quantité mesurée, alors il s'agit de $(1/X)(dX/dT)$) et la justesse (écart entre les valeurs mesurée et vraie).

II) Principe du thermomètre à gaz

On utilise la relation de proportionnalité entre la pression de l'air et la température à volume constant, l'air étant assimilé à un gaz parfait. On peut ainsi mesurer une température quelconque (ici la température d'ébullition de l'eau) en la comparant à une température de référence (ici celle de la glace fondante).

Le matériel est constitué d'un ballon en verre relié à un manomètre absolu électronique. Cette expérience est faussée en cas de présence d'eau liquide dans le ballon. En effet, la pression de vapeur saturante varie très vite avec la température : une goutte d'eau, ou même un peu de buée, entraîne à 100°C une surpression de l'ordre de 1 bar ! En pratique, l'intérieur du ballon et son bouchon ont été séchés avec un sèche-cheveux. D'autre part, pour éliminer l'erreur (faible) qui apparaît vers 0°C en raison de l'humidité de l'air ambiant, on a placé dans le flacon un peu de dessiccateur (cristaux bleus SILICAGEL).

Pour éviter les surpressions, il faut fermer le ballon à chaud. Pour cela, débrancher l'extrémité du tuyau raccordée au manomètre. Insérer le bouchon dans le ballon, et plonger ce dernier dans l'eau bouillante. Après thermalisation, le fermer en reconnectant le tuyau au manomètre. Plonger ensuite le ballon dans la glace fondante et mesurer sa pression après thermalisation (ne pas attendre trop longtemps pour éviter les fuites). Dans tous les cas, le fixer avec une pince de manière à ce qu'il soit immergé le plus possible.

On pourra estimer l'erreur systématique due au volume résiduel qui n'est pas porté à la température de mesure (volume de la sonde du manomètre (environ 0,3 ml) + volume du tuyau de liaison).

NB : dans les conditions de température et de pression accessibles à l'agreg, les écarts à l'idéalité (gaz parfait) ne peuvent être mis en évidence car ils restent en deçà de la précision des mesures.

III) Thermomètre à résistance de platine

Utilisée pour la définition de l'EIT-90, la sonde à résistance de platine permet également d'illustrer les précautions à prendre pour la thermométrie.

La sonde, fragile, est constituée d'un fil de platine très fin et calibré. On dispose en général d'une «Pt100» ($R_0 = 100 \Omega$ à 0°C) ou d'une «Pt1000» ($R_0 = 1000 \Omega$ à 0°C). La résistance de ce fil est tabulée en fonction de la température (cf. notice N455). La sonde est montée dans un support assurant un bon contact thermique avec le corps dont la température est à mesurer. Pour les expériences suivantes, on utilisera la sonde la plus robuste, montée dans un support en cuivre et en Teflon.

Il faut limiter le courant de mesure pour éviter d'abîmer la sonde (cf. notice pour la valeur du courant maximum), et pour perturber le moins possible la mesure à cause de l'auto-échauffement par effet Joule. On trouvera dans la notice la valeur du courant maximum, ainsi que le coefficient d'autoéchauffement permettant de faire les corrections éventuelles. Pour déterminer une température, mesurer la résistance R_0 dans le thermostat de référence (mélange eau-glace à 0°C) puis mesurer la résistance R pour la température T inconnue. Le rapport R/R_0 permet d'accéder à la température au moyen de la table ou de la formule donnée dans la notice.

La mesure de la résistance de la sonde se fait à l'aide d'une mesure quatre points (il faut être à l'aise sur son avantage par rapport à la mesure classique à deux points dite « courte dérivation »). On pourra

- utiliser pour cela la fonction quatre points des multimètres HP34401A (mode « $\Omega 4W$ »);
- sinon appliquer une tension continue aux bornes de la sonde de platine, mesurer le courant avec un ampèremètre et la tension à ses bornes avec un voltmètre dans une configuration quatre points. Attention, afin de limiter le courant, il est important de placer une autre résistance R' en série avec la sonde.

La seconde méthode permet d'illustrer le phénomène d'autoéchauffement (facultatif) : mesurer la température de l'air ambiant, qui contrairement aux liquides évacue très mal la chaleur. Opérer avec une intensité assez élevée (pas trop, voir la notice). Mesurer la résistance juste après avoir établi le courant puis après avoir attendu le régime stationnaire, en utilisant un voltmètre résolvant $10 \mu\text{V}$. Évaluer l'écart de température, et la résistance thermique (en K/W) de cette sonde (et de son support) dans l'air.

IV) Thermocouples

Leur fonctionnement est basé sur l'effet Seebeck (effet thermoélectrique) : un gradient de température dans un métal en circuit ouvert génère une différence de potentiel. Un thermocouple est constitué de deux fils homogènes de métaux ou d'alliages différents réunis à l'une de leurs extrémités pour former la soudure de mesure. Pour faire la mesure, on utilise trois fils (deux thermocouples judicieusement branchés en série) et un bain de température connue avec précision (température de référence T_R). Les points A et D sont à la température ambiante T_{amb} .

En effet, en régime linéaire, et pour des gradients suffisamment petits, on a

$$\vec{j}_e = -\sigma \vec{\nabla}V + L_e Q \vec{\nabla}T,$$

où σ est la conductivité électrique, le terme en $\vec{\nabla}T$ provenant de la théorie de la réponse linéaire. Dans le cas où le circuit est ouvert, il n'y a pas de courant électrique, et la relation donne alors

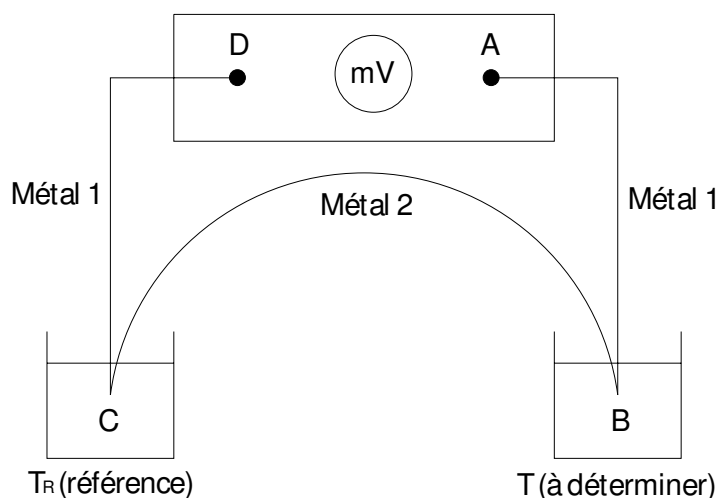


FIG. 1 – Schéma de principe d'utilisation des thermocouples.

$$\vec{\nabla}V = \varepsilon \vec{\nabla}T,$$

où ε est le coefficient thermoélectrique du métal. Il sera supposé par la suite indépendant de la température sur les plages étudiées.

On peut alors intégrer la différence de potentiel le long du circuit, et on obtient

$$(V_A - V_D) = \varepsilon_1(T_{\text{amb}} - T) + \varepsilon_2(T - T_R) + \varepsilon_1(T_R - T_{\text{amb}}),$$

soit

$$\Delta V = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)(T_R - T)$$

On comprend bien la nécessité d'utiliser deux métaux différents. Pour une étude plus complète, on pourra se référer par exemple au complément 9.B. du D.G.L.R de Thermodynamique, ou à l'annexe du présent TP.

Pour un couple donné de métaux, des tables donnent la correspondance entre ΔV et T .

Attention : selon la température de référence il faudra éventuellement ajouter un décalage à la f.e.m lue sur la table.

Remarque : les thermomètres **électroniques** à thermocouple possèdent une thermistance interne, qui fournit une mesure de la température ambiante, et permet ainsi de s'affranchir du bain de référence. De plus, la tension est convertie en température à l'aide d'une formule donnant $\varepsilon_1(T) - \varepsilon_2(T)$ (voir notice). Le thermocouple utilisé ici est le chromel-alumel. Le chromel est un alliage à base de nickel et de chrome, et l'alumel un alliage à base de nickel et d'aluminium. C'est un thermocouple très stable dont la loi $\Delta V(T)$ est très proche d'une loi linéaire (pouvoir thermoélectrique d'environ $40 \mu\text{V.K}^{-1}$). On l'utilise de -200°C à 200°C . Ces thermocouples correspondent aux thermocouples de « type K ».

Voici deux suggestions de manipulation :

- Vérifier la tension obtenue quand les deux soudures plongent dans le même bain de référence. Que se passe-t-il si on inverse le branchement d'une des soudures ?
- Mesurer par exemple la température d'ébullition de l'eau avec la température de référence égale à 0°C et un voltmètre, en utilisant la table du Handbook (entrée « thermocouple » de l'index).

Pour le montage M05, il est possible d'étalonner un thermocouple à l'aide d'une sonde Pt 100 et d'un bain thermostaté.

V) Pyromètre optique

À haute température, dans l'EIT-90, la température d'un corps noir est définie à l'aide de la formule reliant sa densité spectrale de luminance énergétique au voisinage d'une longueur d'onde laissée au choix de l'expérimentateur.

Par ailleurs, on peut utiliser des détecteurs infrarouges à large bande pour la réalisation pratique de l'EIT-90. On illustre ici le principe du «pyromètre à radiation totale» :

- pyromètre = instrument qui sert à mesurer les hautes températures ;
- à radiation totale : le détecteur est la thermopile, dont on aura ôté le filtre anti-thermique.

La thermopile est constituée par une succession de thermocouples, placés en série électriquement et en parallèle thermiquement, comme schématisé sur la figure 2.

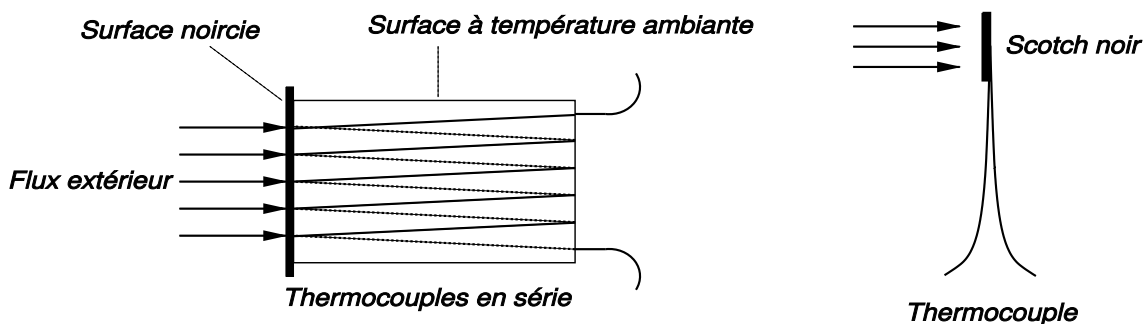


FIG. 2 – A gauche : schéma de principe de la thermopile ; à droite : illustration expérimentale.

On propose d'effectuer ici une mesure relative de la température d'un corps noir (ce qui correspond aux techniques réelles) à l'aide du montage présenté figure 3.

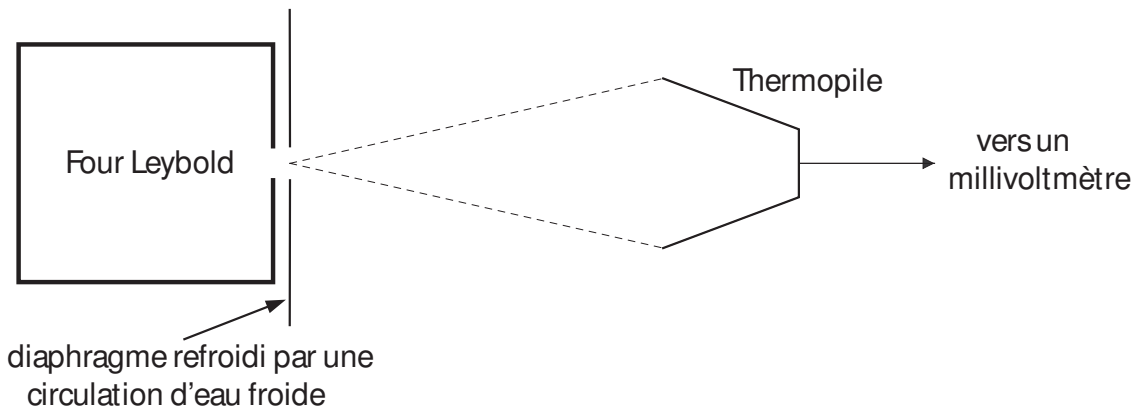


FIG. 3 – Principe d'utilisation du pyromètre optique.

En pratique, on réalise un corps noir de la manière suivante : on utilise un four aux parois noircies percé d'une petite ouverture : tout rayon incident est piégé dans le four. A l'intérieur, le rayonnement est absorbé et réémis à plusieurs reprises par la paroi interne du four ; une petite partie de ce rayonnement thermostaté est émise par l'orifice. Ce four est porté à la température T , son émission totale est donc proportionnelle à T^4 (loi de Stefan). On utilise un détecteur sensible au flux émis par le corps noir. Ce détecteur doit avoir une réponse spectrale plate, d'où le choix d'une thermopile.

Cette dernière mesure la différence de température ΔT_{surf} entre ses surfaces intérieures et extérieures. La température intérieure est T_{amb} . La surface extérieure chauffée par le flux $\Phi \propto T^4$ émis par le four chaud est à $T_{\text{amb}} + \Delta T_{\text{suf}}$. Alors, la réponse de la thermopile est de la forme :

$$V = \varepsilon \Delta T_{\text{surf}} = K(T^4 - T_{\text{amb}}^4),$$

où K est un facteur qui dépend de la sensibilité globale de la thermopile et de la géométrie de l'expérience, et qui est proportionnelle à la constante de Stefan σ .

Manipulation

Intercaler un alternostat entre le secteur et le four. **Enlever le filtre anti-thermique de la thermopile**, la placer à environ 10 cm du diaphragme, et **ne plus modifier la géométrie**. Insérer un thermocouple dans le four (sur l'arrière) afin de mesurer sa température. On effectue alors des mesures simultanées de flux sur la thermopile, et de température dans le four grâce au thermocouple. L'exploitation de ces mesures permet d'illustrer la loi de rayonnement du corps noir.

Deux protocoles sont possibles. On peut soit laisser le four chauffer, et prendre des mesures à la volée pendant la descente en température, soit chauffer progressivement (par exemple de 10% en 10% sur l'alternostat) et prendre des mesures quand la température est stabilisée. Le premier protocole est plus précis, puisqu'on peut s'assurer que le système est bien à l'équilibre thermodynamique (en vérifiant notamment que le signal du pyromètre reste constant). Il s'agit de la méthode conseillée. Le second protocole est plus rapide.

Il est inutile d'essayer de déterminer la constante de Stefan, des facteurs importants dus à la géométrie du système pouvant intervenir.

VI) Thermistances

Ce sont des matériaux semi-conducteurs dont la résistance varie approximativement suivant la loi $R = A e^{B/T}$ (la vérification de cette loi est proposée dans le polycopié «semi-conducteurs»). Elles sont très utilisées dans les mesures de basses températures (on ne propose rien ici sur ce sujet) ainsi que dans les mesures courantes car elles ont une grande sensibilité. La sensibilité est évaluée par le coefficient de température, défini par : $\alpha = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT}$. Le caractère exponentiel de la variation de la résistance de la thermistance en fonction de la température explique cette grande sensibilité. Cependant, la plage de température où celle-ci est valide est limitée, ce qui peut restreindre son utilisation. Les thermistances peuvent aussi être utilisées pour illustrer le principe de systèmes bouclés permettant une régulation thermique. On se réfèrera au TP sur les systèmes bouclés.

VII) Mesure de la conductivité thermique du cuivre

On dispose d'un montage contenant un barreau de cuivre dont la température est fixée à une extrémité par une circulation d'eau, et qui est chauffé à l'autre extrémité par une résistance de puissance de 47 Ω . Deux thermocouples sont insérés dans le barreau, distants de 100 mm.

Faire passer une puissance de quelques watts dans la résistance de 47 Ω , et mesurer le gradient de température dans le barreau. Attendre l'établissement du régime permanent (il peut être intéressant

d'estimer le temps caractéristique). En déduire la conductivité thermique du cuivre λ . Pour cela, on peut supposer que la puissance électrique fournie contribue entièrement au flux thermique à travers le barreau².

Analyse

Rapprocher la valeur trouvée pour la conductivité *thermique* λ de celle trouvée pour la conductivité *électrique* σ (cf. TP *Mesures électriques*). La loi de Wiedemann-Franz (cf. Kittel, *Physique de l'état solide*) indique que : « pour les métaux à des températures pas trop basses, le rapport de la conductivité thermique à la conductivité électrique est directement proportionnel à la température, la valeur de la constante de proportionnalité étant indépendante du métal considéré. Ce résultat fut très important dans la théorie des métaux car il fut l'une des preuves du modèle du gaz d'électrons. » Comparer vos mesures à la valeur attendue pour le rapport

$$\frac{\lambda}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 = 2.44 \times 10^{-8} \text{ S.I.}$$

(Voir aussi l'expérience « Diffusion de charge à une dimension » – et le BUP 929, p. 95.)

VIII) Propriétés thermodynamiques du caoutchouc

1) Introduction

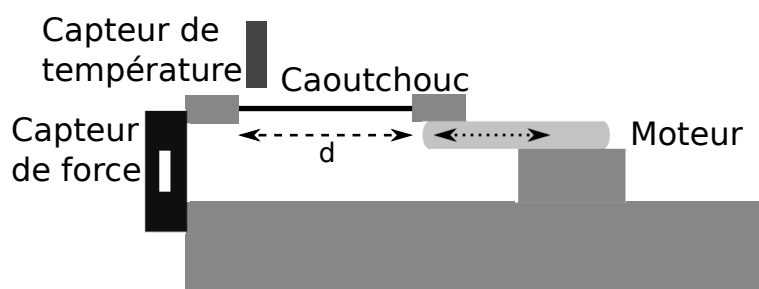


FIG. 4 – Schéma du dispositif de mesure des propriétés thermodynamiques du caoutchouc.

La température d'un échantillon de caoutchouc augmente lorsqu'il est étiré et diminue lorsqu'on le détend. Cet effet est appelé effet élastocalorique. À cause des échanges thermiques avec le milieu environnant, notamment l'air, la température de l'échantillon étiré tend vers la température du milieu ambiant si on attend suffisamment.

L'expérience présentée ici permet de mesurer le coefficient élastocalorique du caoutchouc, et d'estimer le coefficient conducto-convectif. La température est mesurée à l'aide d'un thermomètre infrarouge, ce qui permet une mesure sans contact.

Le dispositif expérimental consiste en une bande de caoutchouc (ballon de baudruche en latex naturel) qu'il ne faut pas défaire, d'un moteur pour allonger la bande de caoutchouc, d'un capteur de force qui permet de mesurer la force exercée par le caoutchouc. La température est mesurée à l'aide d'un thermomètre infrarouge relié à un boîtier.

²Cette hypothèse conduit à surestimer la conductivité (réf. : BUP 929, p. 113).

On appelle d la distance entre les mors (plaques qui maintiennent le caoutchouc), et ℓ la longueur de la bande de caoutchouc. Lorsque le caoutchouc est étiré, on a $\ell = d$. Pour une transformation adiabatique réversible, un allongement $d\ell$ de la bande de caoutchouc provoque un changement de température dT telle que : $dT = (\gamma T/C)d\ell$, où γ est appelé coefficient élastocalorique et C est la capacité thermique de l'échantillon de caoutchouc. Dans la limite des faibles variations de température, mais en prenant en compte les transferts thermiques, on admet que la température du caoutchouc vérifie :

$$C \frac{dT}{dt} - \gamma T_a \frac{d\ell}{dt} = hS(T_a - T)$$

où t est le temps, T_a la température ambiante, S la surface de l'échantillon et où h le coefficient conducto-convectif.

2) Expériences

Commencer par **alimenter le moteur**. Il est ensuite possible d'appliquer une tension continue de consigne (entre 0V et 5V) pour provoquer le déplacement du moteur (regarder la notice). Les mesures de bases consistent à appliquer un échelon de position (déplacement brusque puis arrêt). Pour cela, le plus simple est d'utiliser le bouton on/off situé sur le boîtier du moteur, afin de pouvoir modifier la tension jusqu'à la valeur souhaitée, puis seulement d'appliquer le déplacement.

Placer le capteur infrarouge au-dessus du caoutchouc, près du capteur de force. Le capteur doit être placé le plus proche possible du caoutchouc, tout en évitant que le capteur puisse être touché par le mors lorsque ce dernier se déplace. Brancher le câble du capteur infrarouge sur le boîtier correspondant, et brancher ce boîtier à l'ordinateur en utilisant le câble USB (il n'est pas nécessaire d'ajouter une alimentation externe). Utiliser le programme Python (voir la notice) pour acquérir les données (temps d'acquisition de l'ordre de quelques dizaines de secondes).

Mesurer le coefficient élastocalorique γ . On étudiera la réponse à des excitations aussi proches que possible d'un échelon de position (passage rapide d'une position à une autre). On vérifiera que le signe du changement de température dépend du signe du déplacement.

Remarque : le capteur de température est très sensible, et les changements de température à mesurer sont assez faibles. Il est normal que le capteur réagisse si on approche sa main. Il est conseillé de bouger le moins possible pendant une mesure.

À partir de ces expériences, on peut estimer le coefficient conducto-convectif à partir du temps de décroissance de la perturbation de température.

Autres expériences Avec ce dispositif expérimental, il est aussi possible :

- vérifier la relation de Maxwell $\gamma = \partial F / \partial T|_l$. Pour cela, il faut mesurer la variation de force à distance fixée (par exemple 3,5cm) en fonction de la température. On peut utiliser une lampe pour chauffer le caoutchouc.
- mesurer la raideur du caoutchouc, et mettre en évidence le caractère non-linéaire, et surtout hystérétique de la réponse.

IX) Dilatation thermique d'un barreau de cuivre

Un objet métallique se dilate lorsqu'on le chauffe. Le but de cette expérience est de mesurer le coefficient de dilatation thermique du cuivre, défini par : $\alpha_L = \frac{1}{L} \left(\frac{dL}{dT} \right)_P$, où L est la longueur du barreau, T la température, et P la pression. Les valeurs tabulées pour le cuivre (valides entre 10 °C et 90 °C) sont $\alpha_L = \alpha_L^0 + 2\alpha_L^1(T - 273.5)$ avec $\alpha_L^0 = 0.1596 \times 10^{-4} \text{ °C}^{-1}$ et $\alpha_L^1 = 0.102 \times 10^{-7} \text{ °C}^{-2}$.

Pour réaliser l'expérience, il y a deux règles à respecter impérativement : avoir une température homogène le long du barreau, ce qu'on vérifie grâce à deux thermocouples (placés au centre du barreau et à une extrémité), et minimiser les vibrations durant toute l'expérience, le dispositif permettant de mesurer la longueur du barreau étant **très** sensible (attention, toucher la table de mesure peut perturber les instruments). En pratique, avoir une température homogène impose de travailler pendant le refroidissement du barreau.

L'élément chauffant peut supporter une intensité considérable (jusqu'à 12 A), en pratique l'alimentation électrique est le facteur limitant. Par ailleurs, à ces intensités l'élément est porté au rouge, et il n'est pas question d'aller jusqu'à des températures aussi hautes. Un bon compromis est de ne pas dépasser 5A. On peut atteindre rapidement une température d'environ 250°C (en 15min). Il faut alors compter 45 min pour redescendre à 100°C. On gagne nettement sur le temps de manipulation en partant d'une température moins élevée.

Protocole expérimental

Placer les détecteurs en contact avec le barreau lorsqu'il est froid. Commencer à chauffer, sans dépasser 250°C jusqu'à observer une dilatation suffisante, mais sans faire de vraies mesures. Couper le chauffage et attendre l'homogénéisation de la température (à quelques % près). Procéder aux mesures en température décroissante.

X) Annexe

1) Principe d'un thermocouple

Le potentiel électrochimique des porteurs de charge q dans le champ de température $T(\mathbf{r})$ et de potentiel $V(\mathbf{r})$ vaut :

$$\mu(\mathbf{r}) = \mu(T(\mathbf{r}), V(\mathbf{r})) = \mu^0(T(\mathbf{r})) + qV(\mathbf{r}).$$

Il est uniforme à l'équilibre. Toutefois, hors équilibre, un gradient de température et/ou de potentiel chimique induit un courant de porteurs. La présence d'un voltmètre idéal dans le circuit impose que ce courant est nul. Au voisinage de l'équilibre (théorie de la réponse linéaire), on a :

$$\mathbf{grad} \mu_i = q \varepsilon_i \mathbf{grad} T$$

ce qui définit les coefficients thermoélectriques ε_i des métaux i . On suppose dans la suite que ces coefficients ne dépendent pas significativement de la température (pour plus d'explications voir Callen ou Rocard). Dans le métal 1, aux bornes du voltmètre, supposé isotherme à la température T_{amb} , on a :

$$\mu_A^0 = \mu_D^0.$$

On en déduit :

$$\begin{aligned} q(V_A - V_D) &= \mu_A - \mu_D = (\mu_A - \mu_B) + (\mu_B - \mu_C) + (\mu_C - \mu_D) \\ &= q\varepsilon_1(T_{\text{amb}} - T) + q\varepsilon_2(T - T_R) + q\varepsilon_1(T_R - T_{\text{amb}}) = q(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)(T_R - T), \end{aligned}$$

c'est-à-dire :

$$\Delta V = V_A - V_D = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)(T_R - T)$$