

HENRI GILBAULT

**Étude sur la variation de la force électromotrice des piles avec la pression**

*Annales de la faculté des sciences de Toulouse 1<sup>re</sup> série*, tome 5, n° 1 (1891), p. A5-A67

[http://www.numdam.org/item?id=AFST\\_1891\\_1\\_5\\_1\\_A5\\_0](http://www.numdam.org/item?id=AFST_1891_1_5_1_A5_0)

© Université Paul Sabatier, 1891, tous droits réservés.

L'accès aux archives de la revue « Annales de la faculté des sciences de Toulouse » (<http://picard.ups-tlse.fr/~annales/>) implique l'accord avec les conditions générales d'utilisation (<http://www.numdam.org/conditions>). Toute utilisation commerciale ou impression systématique est constitutive d'une infraction pénale. Toute copie ou impression de ce fichier doit contenir la présente mention de copyright.

NUMDAM

Article numérisé dans le cadre du programme  
Numérisation de documents anciens mathématiques  
<http://www.numdam.org/>

# ANNALES

DE LA

## FACULTÉ DES SCIENCES DE TOULOUSE.

---

### ÉTUDE

SUR LA

## VARIATION DE LA FORCE ÉLECTROMOTRICE

DES PILES AVEC LA PRESSION;

PAR M. HENRI GILBAULT,

Agrégé de l'Université, Professeur de Physique au Lycée de Toulouse.

---

### INTRODUCTION.

Dans ce travail, je me suis proposé d'étudier l'influence de la pression sur la valeur de la force électromotrice des piles. Une première Partie en a été consacrée à l'influence de la pression sur la force électromotrice des *piles réversibles*, c'est-à-dire, une pile réversible étant donnée, chercher expérimentalement quelle est la valeur de sa force électromotrice à des pressions variables auxquelles on la soumet, puis, ces résultats expérimentaux étant obtenus, les comparer aux résultats théoriques déduits de la théorie de l'énergie libre de M. H. von Helmholtz. Si l'accord s'établit, ce travail pourra en quelque sorte servir de vérification *a posteriori* de la théorie et en devenir ainsi une sanction.

Dans le cas des *éléments non réversibles*, par exemple des éléments polarisés, les résultats obtenus n'ont aucune théorie à vérifier; mais ils obéissent à des lois expérimentales qui pourront nous donner des indications sur la façon dont se produisent les réactions chimiques sous les fortes pressions.

---

## PREMIÈRE PARTIE.

### EXPOSÉ THÉORIQUE GÉNÉRAL <sup>(1)</sup>.

---

Lorsqu'on fait passer le courant d'une pile dans un conducteur, on constate qu'il se développe de la chaleur dans le circuit, en y comprenant la pile. Cette chaleur, que nous désignerons sous le nom de *chaleur voltaïque*, résulte d'une dépense de travail dans la pile; elle est due, dans le cas d'une pile de Volta, à la dissolution du zinc dans l'acide. A ce travail chimique correspond une certaine quantité de chaleur que nous désignerons sous le nom de *chaleur chimique*.

La chaleur voltaïque  $a$ , comme nous venons de le dire, pour source la chaleur chimique; elle peut donc être égale ou inférieure à cette quantité.

Au commencement de ce siècle, on avait adopté la première de ces solutions et l'on croyait que la chaleur voltaïque était égale à la chaleur chimique. M. Ed. Becquerel <sup>(2)</sup> disait : « La quantité de chaleur dégagée pendant l'unité de temps dans le circuit tout entier est égale à la quantité de chaleur  $Q$  que dégagerait la réaction chimique dont la pile est le siège pendant l'unité de temps, si cette réaction ne produisait aucun courant. »

Favre <sup>(3)</sup> est le premier qui ait étudié expérimentalement cette proposition. A cet effet, ce physicien comparait la quantité de chaleur  $Q$  dégagée dans le circuit total d'une pile à la quantité de chaleur  $Q'$  que fournirait la même réaction si elle se produisait sans engendrer aucun courant. Or  $Q$  peut se calculer facilement : il suffit de remarquer que la quantité de chaleur dégagée pendant l'unité de temps dans le circuit tout entier se compose, d'une part, de la quantité de chaleur  $q$  dégagée dans le conducteur intermédiaire et qu'on peut mesurer directement au calorimètre, d'autre part, de la quantité de chaleur  $q'$  dégagée dans la pile par suite du passage du cou-

<sup>(1)</sup> Dans cette Partie de mon travail, j'ai fait de nombreux emprunts au *Potentiel thermodynamique* de M. Duhem.

<sup>(2)</sup> ED. BECQUEREL, *Cours d'Électricité et de Magnétisme*.

<sup>(3)</sup> P.-A. FAVRE, *Recherches thermiques sur les courants hydro-électriques* (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XLVI, p. 558; 1858; t. XLVII, p. 599; 1858).

rant; or, d'après la loi de Joule, on a

$$\frac{q'}{q} = \frac{r'}{r},$$

et, comme on peut mesurer le rapport des résistances  $r$  et  $r'$  des deux circuits, on peut, de la relation précédente, déduire la valeur de  $q'$  et, par suite, de  $Q = q + q'$ , qui n'est autre que la chaleur voltaïque. En second lieu, par des recherches calorimétriques s'appliquant à la réaction chimique, seule exempte de tout courant électrique, Favre mesurait la quantité de chaleur  $Q'$  produite et constatait qu'elle était différente de celle trouvée précédemment. « Toute la chaleur que développe l'action chimique, disait Favre, ne se retrouve pas dans le circuit, puisque celui-ci donne toujours, quel que soit son développement, dans les expériences inscrites au Tableau, le nombre constant 1500, tandis que l'action chimique produit 18685 unités de chaleur; une quantité qui serait (dans les conditions où je me suis placé) de 3600 calories environ, est employée à vaincre une résistance sur la nature de laquelle je n'oserais émettre aucune hypothèse. Il faut donc admettre qu'une partie du travail moteur qui s'exerce entre les éléments chimiques que j'ai mis en jeu ne peut pas concourir à produire le travail utile que l'on cherche à réaliser dans les électromoteurs. »

Comme on le voit, lors de ses premiers travaux, Favre n'indiquait pas la cause de la divergence entre les idées admises et l'expérience: il l'attribuait à une *résistance sur la nature de laquelle il n'osait se prononcer*.

Plus tard <sup>(1)</sup>, il chercha à rétablir l'accord entre les données de l'expérience et la proposition de M. Becquerel. Il imagina d'une façon absolument arbitraire de distinguer en deux classes les réactions dont une pile est le siège; les unes concourraient à la formation du courant et suivraient la loi de M. Becquerel; les autres, parmi lesquelles il plaçait la condensation de l'hydrogène sur le platine et le passage de l'hydrogène de l'état actif à l'état ordinaire, sans contribuer en rien au mouvement de l'électricité, contribueraient en même temps que les premières au dégagement de chaleur qui se produit dans la pile.

La comparaison de la chaleur voltaïque à la chaleur chimique fut ensuite

---

(1) P.-A. FAVRE, *Mémoires présentés par divers savants à l'Académie des Sciences*, t. LXXV; 1877.

reprise par M. Raoult <sup>(1)</sup>, qui arriva à des résultats analogues à ceux de Favre et les expliqua au moyen des mêmes idées.

D'autre part, en 1869, M. Edlund <sup>(2)</sup> énonçait la proposition suivante : « La quantité de chaleur que les phénomènes chimiques produisent dans les couples n'a aucune relation immédiate avec la chaleur consommée par les forces électromotrices, et, par conséquent, cette dernière ne peut être calculée au moyen de la première. »

En 1883, M. Edlund <sup>(3)</sup> publia un second Mémoire destiné à appuyer cette proposition et dans lequel, abandonnant complètement les idées de Favre et de M. Raoult, il démontre l'inexactitude des idées admises alors et rejette complètement la proposition de M. Becquerel.

Depuis, d'autres expérimentateurs, Julius Thomsen <sup>(4)</sup>, M.-F. Braun <sup>(5)</sup>, A. Wright et C. Thompson <sup>(6)</sup>, Herroun <sup>(7)</sup> ont confirmé le fait et mesuré pour plus de cent couples la chaleur voltaïque et la chaleur chimique. En général, ces deux quantités sont distinctes, mais peuvent être, comme l'ont montré A. Wright et C. Thompson dans le cas d'éléments de la forme de l'élément Daniell, reliées entre elles par la formule

$$E = C_2 - C_1 + K_2 - K_1,$$

E étant la force électromotrice de la pile ;

C<sub>2</sub> et C<sub>1</sub> les chaleurs de formation des dissolutions employées ;

K<sub>2</sub> et K<sub>1</sub> deux constantes voltaïques spécifiques pour chaque métal supposé de même nature que celui de la dissolution dans laquelle il plonge.

Si, abandonnant le côté expérimental et les hypothèses que nous venons de développer, nous cherchons les premières idées théoriques exactes émises sur la question qui nous intéresse, nous ne trouvons rien avant Hirn <sup>(8)</sup>. Ce savant admettait que la chaleur dégagée dans une réaction

(1) R.-M. RAOULT, *Annales de Chimie et de Physique*, 4<sup>e</sup> série, t. II, p. 317; 1864; 4<sup>e</sup> série, t. IV, p. 392; 1865.

(2) EDLUND, *Annales de Chimie et de Physique*, t. XVIII, p. 463; 1869.

(3) EDLUND, *Wied. Ann. der Physik und Chemie*, t. XIX, p. 287; 1883.

(4) J. THOMSEN, *Wied. Ann. der Physik und Chemie*, t. XI, p. 246; 1880.

(5) M.-F. BRAUN, *Wied. Ann. der Physik und Chemie*, t. XVI, p. 561; 1882; t. XVII, p. 593; 1882.

(6) A. WRIGHT et C. THOMPSON, *Philosophical Magazine*, série 5, t. XIX, p. 197; 1885.

(7) HERROUN, *Philos. Magazine*, p. 209; mars 1889.

(8) HIRN, *Exposition analytique et expérimentale de la Théorie mécanique de la chaleur*, t. II, p. 348; 1876, 3<sup>e</sup> édition.

chimique se compose toujours de deux parties : l'une, transformable en travail électrique, peut être calculée par la proposition de M. Becquerel ; l'autre est l'origine de la différence qui existe entre la chaleur voltaïque et la chaleur chimique. Mais je ne pourrai mieux faire que de citer textuellement le passage du Mémoire de Hirn qui résume ses vues sur cette question :

« . . . . Si l'on admet que, dans une combinaison quelconque, la position relative des atomes est déterminée par deux forces, par l'affinité chimique, qui est toujours et nécessairement en concomitance avec la manifestation électrique, et par l'attraction moléculaire, qui est indépendante de cette manifestation, tout s'explique aisément.

» Le travail proprement dit qui s'exécute pendant l'acte chimique est formé, dans ce cas, de deux parties distinctes : l'une relève du changement de position atomique opéré par l'*attraction chimique* ; l'autre dérive de la part qu'a, dans ce changement, l'*attraction moléculaire*. La chaleur due au premier travail est en concomitance et en équivalence rigoureuse avec le mouvement électrique qui accompagne l'acte chimique. La chaleur qui relève du second travail n'a, au contraire, rien de commun avec ce mouvement ; elle est, quant à son origine, comparable, ou même identique, à celle qui se développe par la compression d'un gaz, par la condensation d'une vapeur, par la solidification d'un liquide. »

Cette identification de la chaleur, qui relève du second travail et de la chaleur mise en jeu dans un changement d'état réversible, renfermait le germe d'une idée féconde : l'idée de demander au théorème de Carnot la raison de la différence entre la chaleur voltaïque et la chaleur chimique. Cette idée fut, pour la première fois, énoncée explicitement par M. F. Braun <sup>(1)</sup>, puis ensuite par M. G. Chaperon <sup>(2)</sup> qui, ayant abandonné ses recherches, n'est pas arrivé à des résultats bien intéressants, mais a au moins le mérite de nous avoir mieux préparés aux grands travaux de M. H. von Helmholtz <sup>(3)</sup>.

On doit, en effet, à M. von Helmholtz une théorie complète, embrassant la généralité des faits ; c'est un lien réunissant les expériences qui semblaient

<sup>(1)</sup> M.-F. BRAUN, *Wiedemann's Annalen der Physik und Chemie*, t. V, p. 182 ; 1878.

<sup>(2)</sup> G. CHAPERON, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCII, p. 786 ; 1881.

<sup>(3)</sup> M.-H. VON HELMHOLTZ, *Thermodynamique des phénomènes chimiques (Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences de Berlin)*, p. 2 et 825, 1882 et p. 647, 1883.

auparavant les plus éloignées et dont la vérification des conséquences s'est toujours trouvée jusqu'ici pleinement satisfaite.

L'idée fondamentale et servant de base aux développements analytiques est l'idée que nous avons développée précédemment et qui est due à Hirn.

Considérons une partie de cycle réversible <sup>(1)</sup> comprise entre les points (0) et (1); nous pouvons écrire, avec M. Clausius, que la somme de ses éléments de transformation est égale à la différence des valeurs de l'entropie S à l'état initial et à l'état final

$$(1) \quad \int_{(1) \cdot 1}^0 \frac{dQ}{T} = S_1 - S_0.$$

Si nous fermons le cycle par une trajectoire non réversible partant de l'état (0) pour revenir à l'état (1), la somme de ses éléments de transformation sera

$$\int_{(2) \cdot 0}^1 \frac{dQ}{T},$$

et nous aurons ainsi formé un cycle non réversible dont la somme des éléments de transformation est, d'après M. Clausius, positive; donc

$$\int_{(1) \cdot 1}^0 \frac{dQ}{T} + \int_{(2) \cdot 0}^1 \frac{dQ}{T} > 0$$

ou

$$\int_{(2) \cdot 0}^1 \frac{dQ}{T} - \int_{(1) \cdot 0}^1 \frac{dQ}{T} > 0.$$

Désignons par N la différence entre ces deux sommes d'éléments de transformation, nous aurons

$$N = \int_{(2) \cdot 0}^1 \frac{dQ}{T} - \int_{(1) \cdot 0}^1 \frac{dQ}{T}$$

ou

$$N = \int_{(2) \cdot 0}^1 \frac{dQ}{T} + S_1 - S_0.$$

M. Clausius a appelé la différence N la somme des transformations non

<sup>(1)</sup> L'exposition de cette théorie est empruntée au *Cours de Physique* de M. Moutier.

compensées. Dans l'étude des transformations isothermiques, seul cas que nous abordions ici, cette expression se réduit à

$$(2) \quad N = \frac{Q}{T} + S_1 - S_0,$$

dans laquelle  $Q$  désigne la quantité de chaleur dégagée dans la transformation isothermique opérée à la température  $T$ . Cette quantité  $Q$  est, d'après la dernière équation, égale à

$$Q = T(S_0 - S_1) + NT,$$

expression qui nous montre que la quantité de chaleur dégagée dans toute transformation isothermique se compose de deux parties; l'une  $T(S_0 - S_1)$  est la *chaleur compensée*, l'autre  $NT$  est la *chaleur non compensée*.

A la chaleur non compensée correspond un travail que nous appellerons le *travail non compensé* et dont la valeur est

$$\mathfrak{E} = AQ + AT(S_1 - S_0),$$

$A$  étant l'équivalent mécanique de la chaleur.

Restreignons encore notre étude et cherchons à expliciter la valeur du travail non compensé uniquement dans le cas des transformations isothermiques sous pression constante. Si nous désignons par  $dQ$  la chaleur dégagée dans une transformation élémentaire opérée sous la pression  $p$ , par  $dv$  l'accroissement de volume du corps soumis à la transformation, par  $dU$  l'accroissement de la chaleur interne, nous avons

$$dQ = -dU - \frac{1}{A} p dv;$$

d'où

$$Q = -(U_1 - U_0) - \frac{1}{A} p(V_1 - V_0),$$

ce qui donne, pour la valeur du travail non compensé,

$$\mathfrak{E} = [A(TS_1 - V_1) - pv_1] - [A(TS_0 - U_0) - pv_0],$$

expression que nous pouvons écrire

$$(3) \quad \mathfrak{E} = -(\mathfrak{F}_1 - \mathfrak{F}_0),$$

en posant généralement

$$\mathcal{F} = A(U - TS) + pv$$

et en désignant par  $\mathcal{F}_0$  et  $\mathcal{F}_1$ , les valeurs de cette fonction qui correspondent à l'état initial et à l'état final.

L'équation (3) nous apprend que le travail non compensé est, dans une transformation isothermique opérée à pression constante, égal à la variation de la fonction  $\mathcal{F}$  que M. von Helmholtz appelle *énergie libre*.

L'énergie libre que nous venons ainsi de définir est une certaine fonction de la pression, et, si celle-ci varie de  $dp$ , celle-là subira la variation suivante

$$(4) \quad d\mathcal{F} = A(dU - TdS) + p dv + v dp.$$

Or on sait que

$$dQ = \frac{1}{A} T \frac{dv}{dT} dp.$$

Il en résulte que

$$dU = -\frac{1}{A} T \frac{dv}{dT} dp - Ap dv,$$

$$dS = -\frac{1}{A} \frac{dv}{dT} dp;$$

en reportant ces valeurs dans l'équation (4), on a

$$(5) \quad d\mathcal{F} = v dp.$$

Or M. von Helmholtz fait l'hypothèse que c'est précisément le travail non compensé ( $\mathcal{F}_1 - \mathcal{F}_0$ ) qui correspond à l'énergie d'affinité apte à se transformer en toute autre forme de travail, par exemple en énergie électrique. Si donc nous considérons une pile fonctionnant avec une force électromotrice  $E$  et produisant une quantité d'électricité  $q$ , l'énergie qu'elle dépensera sera  $Eq$ , et, d'après l'hypothèse précédente, cette quantité sera égale à la variation de l'énergie libre, c'est-à-dire que

$$(6) \quad Eq = \mathcal{F}_0 - \mathcal{F}_1;$$

or, si, à la même température, la pression varie de  $dp$ , on a, pour la même quantité d'électricité,

$$q \frac{dE}{dp} = \frac{d\mathcal{F}_0}{dp} - \frac{d\mathcal{F}_1}{dp}$$

et, en tenant compte de l'équation (5),

$$(7) \quad q \frac{dE}{dp} = v_0 - v_1.$$

*Donc, selon que le volume diminue, reste constant ou augmente par suite de l'action chimique, la force électromotrice de la pile augmente, reste constante ou diminue par suite d'un accroissement de la pression extérieure.*

Mais il y a lieu de se demander suivant quelle loi se produit cette variation, et il nous est nécessaire de distinguer ici deux cas suivant que la pile a ou n'a pas de dégagement gazeux.

1° *Cas des piles à éléments solides ou liquides.* — Dans ce cas, la compressibilité des solides et des liquides est si faible que la variation de volume  $v_0 - v_1$ , due à l'acte chimique est, comme on peut le concevoir et comme le montre le calcul, sensiblement indépendante de la pression; donc cette quantité est une constante, et la formule (7)

$$q \frac{dE}{dp} = v_0 - v_1$$

s'intègre aisément

$$(8) \quad E_1 - E_0 = \frac{v_0 - v_1}{q} (p_1 - p_0).$$

Si, en particulier, nous partons d'une pression  $p_0$  nulle, la formule (8) se réduit à

$$(9) \quad E_1 - E_0 = \frac{v_0 - v_1}{q} p,$$

ce qui nous montre que, pour les piles considérées, la variation de la force électromotrice avec la pression est linéaire. Quant à la constante de proportionnalité  $\left(\frac{v_0 - v_1}{q}\right)$ , elle est facile à calculer. Supposons, en effet, qu'un équivalent des divers corps constituant la pile entre en réaction et produise une variation de volume  $(v_0 - v_1)$  exprimée en centimètres cubes, variation que nous calculerons plus tard en particulier pour chacune des piles que nous étudierons; la constante  $q$  représente alors la quantité d'électricité développée par la dissolution de 1 équivalent de métal dans la pile ou, en d'autres termes, la quantité d'électricité capable d'électrolyser 1 équivalent de métal. Or il existe toute une série d'expériences nous donnant la masse

d'argent déposée par 1 ampère en une seconde : les résultats obtenus sont respectivement les suivants, d'après les différents expérimentateurs :

Kohlrausch (1).....	1,1183 <sup>mgr</sup>
Rayleigh (2).....	1,118
Mascart (3).....	1,1156
Pellat et Potier (4).....	1,1192

Nous pouvons, en prenant la moyenne de ces résultats, admettre que 1 coulomb réduit 0<sup>gr</sup>,0011185 d'argent, c'est-à-dire que, d'après la loi de Faraday, le passage de 1 coulomb d'électricité dépose du métal constituant la pile et dont l'équivalent est  $e$  un poids égal à

$$\frac{0,0011185 \times e}{108},$$

et, par conséquent, pour mettre en liberté un poids  $e$  de ce métal, il faudra un nombre de coulombs égal à

$$\frac{e \times 108}{0,0011185 \times e},$$

c'est-à-dire

$$\frac{108}{0,0011185} = 96557,8 \text{ coulombs,}$$

soit

$$9655,78 \text{ C.G.S. électromagnétiques;}$$

donc la constante de proportionnalité est en unités C.G.S.

$$\frac{v_1 - v_0}{9655},$$

à condition toutefois d'exprimer les pressions également en unités C.G.S.; mais, comme, dans toutes nos expériences, les résultats sont relatifs à des pressions exprimées en atmosphères, il nous faut multiplier la constante précédente par la valeur d'une atmosphère en dynes, c'est-à-dire par

$$1033 \times 981;$$

(1) F. et W. KOHLRAUSCH, *Sitz. des Phys. med. Ges. zu Würzburg*; 1884.

(2) RAYLEIGH, *Trans. of the R. S. L.*, Part II, p. 411; 1884.

(3) MASCART, *Journal de Physique*, 2<sup>e</sup> série, t. I, p. 109; 1882; t. III, p. 283; 1884.

(4) PELLAT et POTIER, *Journal de Physique*, 2<sup>e</sup> série, t. IX, p. 381; 1890.

alors

$$(10) \quad (\mathbf{E}_1 - \mathbf{E}_0)_{\text{C.G.S.}} = \frac{1033 \times 981 (v_1 - v_0)}{9655} p.$$

Mais les unités usuelles étant plus courantes et plus familières que les unités C.G.S., il vaut mieux modifier encore notre constante, de façon que la variation  $(\mathbf{E}_1 - \mathbf{E}_0)$  soit exprimée en volts. Or

$$1 \text{ volt} = 10^8 \text{ C.G.S.};$$

il faudra donc, pour obtenir la conversion qui nous intéresse, diviser la constante précédente par  $10^8$ , ce qui donne

$$(\mathbf{E}_1 - \mathbf{E}_0)_{\text{volts}} = \frac{1033 \times 981}{9655 \times 10^8} (v_1 - v_0) p$$

ou

$$(11) \quad (\mathbf{E}_1 - \mathbf{E}_0)_{\text{volts}} = 0,000010495 (v_1 - v_0) p,$$

$v_1 - v_0$  étant exprimé en centimètres cubes, et  $p$  en atmosphères.

2° *Cas des piles à dégagement gazeux.* — Dans le cas où le fonctionnement de la pile est accompagné d'un dégagement gazeux, la variation de volume due à l'acte chimique est une certaine fonction de la pression.

Supposons d'abord, pour plus de simplicité, que le gaz qui se dégage pendant la réaction suive la loi de Mariotte; alors, si nous désignons par  $x$  le volume à  $p$  de 1 équivalent qui occupe du reste le volume  $(v_1 - v_0)$  à 1 atmosphère, nous avons

$$v_1 - v_0 = xp,$$

d'où

$$x = \frac{v_1 - v_0}{p},$$

et, en remplaçant dans l'équation (7), nous obtenons

$$d\mathbf{E} = \frac{v_1 - v_0}{q} \frac{dp}{p},$$

équation qui, par l'intégration, se transforme en

$$(12) \quad \mathbf{E}_0 - \mathbf{E} = \frac{v_1 - v_0}{q} \mathcal{L} \frac{p}{p_0}.$$

Si, en deuxième lieu, prenant un cas plus complexe, nous supposons que

le gaz qui prend naissance pendant la réaction ne suit pas la loi de Mariotte et que sa loi de compressibilité soit donnée par la formule

$$p \cdot v = \alpha p + \beta,$$

ce qui est le cas de l'hydrogène, nous avons alors

$$v = \frac{\beta}{p} + \alpha$$

et

$$\frac{dE}{dp} = \frac{v_1 - v_0}{q} \left( \frac{\beta}{p} + \alpha \right),$$

qui, par l'intégration, donne

$$(13) \quad E_0 - E = \frac{v_1 - v_0}{q} \alpha (p - p_0) + \frac{v_1 - v_0}{q} \beta \chi \frac{p}{p_0}.$$

Il est bon de remarquer que, dans les équations (12) et (13) relatives aux piles à dégagement gazeux, la constante de proportionnalité est la même que dans le premier cas qui nous a occupé et qui est relatif aux piles à éléments solides ou liquides.

Ce sont les formules (11), (12) et (13), résumé de la théorie de M. von Helmholtz, que je me suis proposé de vérifier et dont l'étude expérimentale constitue l'objet des Chapitres suivants.

## DEUXIÈME PARTIE.

### ÉTUDE DES PILES A ÉLÉMENTS SOLIDES ET LIQUIDES.

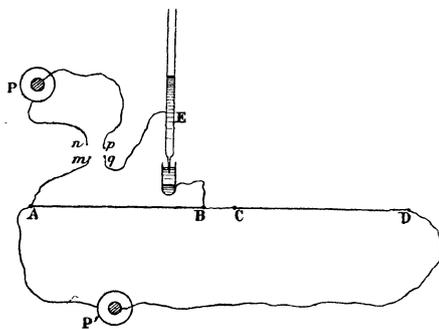
Dans cette deuxième Partie, nous allons nous occuper uniquement des piles sans dégagement gazeux, c'est-à-dire auxquelles s'applique la formule (11). Mais, pour la commodité de l'exposition, nous subdiviserons cette Partie en un certain nombre de Chapitres dans lesquels nous traiterons individuellement chaque pile, en ayant le soin toutefois de faire précéder cette étude d'un paragraphe réservé à la description de la méthode et des appareils employés.

#### I. — Méthodes et dispositions expérimentales.

J'ai employé, pour la mesure de la force électromotrice des piles en expérience, trois méthodes distinctes qui m'ont donné des résultats très concordants.

1° Dans une première série d'expériences, je me suis servi de la méthode d'opposition de Poggendorff modifiée par Dubois-Raymond (1), qui consiste à placer la pile d'étude P (*fig. 1*) en opposition sur une force électro-

Fig. 1.



motrice égale, empruntée à un circuit dans lequel circule un courant d'in-

(1) DUBOIS-RAYMOND, *Abh. d. B. Ak.*, p. 787; 1862.

tensité constante fourni par des éléments impolarisables figurés en P'. Dans mes expériences, j'ai employé, comme piles auxiliaires, des piles Callaud, qui ne sont autres que des éléments Daniell dépourvus de vases poreux ; les liquides, qui sont des solutions de sulfate de cuivre saturé et une solution de sulfate de zinc à 5 pour 100, ayant des densités très différentes, sont disposés par ordre de densité dans de longs tubes entourés d'eau et y restent séparés par la pesanteur pendant un temps très long, pendant lequel la pile est d'une constance absolue, contrairement à ce qui arrive, comme l'ont montré MM. H.-V. Hayes et J. Trowbridge (1) pour l'élément Daniell lui-même qui, à cause du vase poreux, éprouve des variations de forces électromotrices lentes et rapides, qui ne permettent pas la rigueur nécessaire aux expériences que j'ai poursuivies. Ces piles auxiliaires P' sont fermées sur deux boîtes de résistance, chacune d'une valeur de 10 000 ohms et représentées schématiquement en AB et CD. A l'une des extrémités A d'une des boîtes de résistance était branchée une dérivation contenant la pile en étude P, un électromètre capillaire de M. Lippmann et un commutateur oscillant *mnpq* capable d'établir, en même temps, le contact entre les points *mn* et *pq* ; l'autre extrémité B de cette dérivation était, dans les différentes expériences, déplacée de façon à obtenir l'opposition des éléments, c'est-à-dire jusqu'à ramener l'électromètre au zéro.

La mise en opposition des éléments que nous venons de signaler a besoin d'être faite avec quelques précautions que nous allons décrire. D'abord, dans une première mesure, après avoir comprimé l'élément un certain nombre de fois de façon à éliminer les actions secondaires, j'abaissais le commutateur de façon à établir le contact entre les points *mn* et *pq*, puis déplaçais le point B sur la boîte de résistance jusqu'à ce que l'électromètre restât au zéro ; je relevais alors le commutateur et laissais la pile se reposer pendant un temps plus au moins long, suivant la durée de la première expérience et la nature de l'élément employé ; lorsque je jugeais ce repos suffisant pour détruire toute fatigue et toute polarisation des piles, j'abaissais le commutateur pendant un temps très court, pendant lequel j'examinais également l'électromètre ; si le ménisque du mercure de cet appareil restait au zéro, l'expérience était prête, autrement je l'y ramenaiss

---

(1) H.-V. HAYES et J. TROWBRIDGE, *The American Journal of Science*, p. 34 ; 1885.

et recommençais à nouveau ces tâtonnements. Supposons qu'à la suite d'un certain nombre de ces essais l'opposition des deux piles soit bien établie, notre expérience est alors prête et l'élément peut être comprimé définitivement.

Ce mode opératoire et l'emploi du commutateur ont pour but d'éviter que les piles se fatiguent et d'être toujours certain d'opérer sur des piles neuves et exemptes de polarisation, ce qui est le caractère essentiel de cette première série d'expériences.

Cela étant, comme nous le disions plus haut, nous comprimons notre pile ; en général, sa force électromotrice varie par suite de cette variation des conditions extérieures et, lorsqu'on abaisse le commutateur, l'électromètre ne reste pas au zéro. Pour l'y ramener, nous pouvons déplacer le point B sur la boîte de résistance ou faire varier la valeur de la résistance comprise entre les points A et B, en plaçant des fiches dans cet intervalle, mais, dans ce dernier cas, de façon à éviter la variation de résistance du circuit total ABCD ; en même temps que nous ajoutons, par exemple, des fiches à la boîte AB, nous en enlevons le même nombre à la boîte CD, ce qui facilite l'évaluation de la force électromotrice ou de sa variation. Mais, comme cette mesure de la force électromotrice de la pile après sa compression pourrait la polariser, on est obligé, après une première mesure qui sert d'approximation, de recommencer l'expérience dès son début, et cela plusieurs fois de suite, jusqu'à ce que l'électromètre reste, dans les différentes mesures, toujours au zéro dès qu'on abaisse le commutateur.

Quant à la valeur absolue de la variation, elle peut être exprimée en unités usuelles d'après la variation de résistance de AB ; il nous suffit, en effet, de remplacer la pile P par une pile étalon qui peut être un daniell ou un élément Gouy et de chercher quel est le nombre de divisions de la boîte de résistance comprises, dans ce cas, entre les points A et B pour que l'électromètre reste au zéro ; une simple proportion suffira alors pour évaluer en volts la variation de la force électromotrice de la pile étudiée.

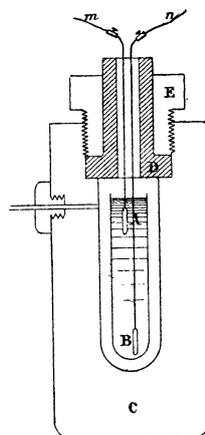
Cette première méthode étant indiquée, avant de passer plus loin, signalons la forme donnée aux piles et leur mode de compression qui est toujours le même dans les différentes expériences.

Les éléments employés sont disposés dans un tube de verre AB (*fig. 2*) de 2<sup>cm</sup>,5 de diamètre et de 10<sup>cm</sup> à 16<sup>cm</sup> de longueur, ce qui permet de les introduire dans l'un des tubes-laboratoires en acier d'un appareil de compression des gaz de M. Cailletet.

L'intérieur du tube-laboratoire de l'appareil de compression est rempli d'huile végétale ou minérale destinée à transmettre les pressions et à isoler parfaitement, au point de vue électrique, l'élément ou les éléments en étude.

Comme on le sait, dans les appareils de M. Cailletet, le tube-laboratoire est fermé au moyen d'une douille D (*fig. 2*) percée longitudinalement

Fig. 2.



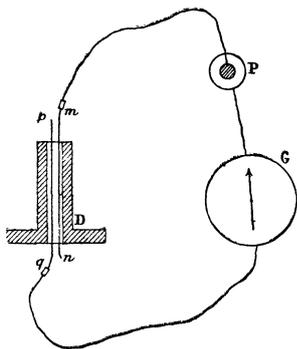
d'un trou circulaire et assujettie elle-même au moyen d'un fort écrou E. C'est dans l'ouverture circulaire de la douille que sont mastiqués, au moyen de glu marine, les fils qui servent à transmettre le courant de la pile AB. Les extrémités de ces fils qui sortent au dehors servent à établir les contacts; quant aux extrémités intérieures, elles sont recouvertes sur toute leur longueur de matières isolantes, sauf à leurs terminaisons qui sont formées des métaux constituant les pôles de la pile que l'on fait plonger, comme nous l'avons dit plus haut, dans un tube de verre contenant les liquides excitateurs; cette dernière partie, entièrement à l'intérieur du bloc, est immergée dans l'huile par l'intermédiaire de laquelle s'exerce la pression obtenue au moyen de la machine de compression.

Les fils conducteurs dont nous venons de parler sont isolés au moyen d'une double enveloppe de gutta-percha et de soie, puis noyés dans la glu marine destinée à fermer l'appareil. Mais, comme l'isolement de ces fils doit être parfait, avant de se servir d'une douille, on la soumet à des essais dans le but de s'assurer de sa bonne construction.

Dans un premier essai, on place l'un des fils *m* de la douille en observation dans le circuit d'une pile P (*fig. 3*) et d'un galvanomètre G observé

par la méthode de réflexion de Poggendorff, puis on ferme ce circuit sur l'autre fil  $q$  de la même douille. Naturellement, si l'isolement est bon, on

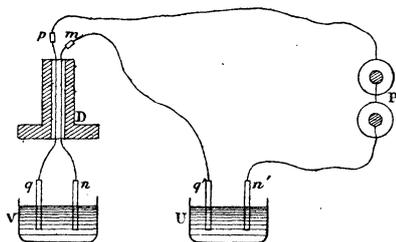
Fig. 3.



n'observera pas de déviation du galvanomètre; s'il en était autrement, la douille devrait être recommencée. Supposons que ce premier essai soit favorable, on soumettra alors la douille à une seconde épreuve.

A cet effet, aux extrémités  $n$  et  $q$  des fils de la douille, je plaçais deux électrodes de cuivre rouge qui plongeaient l'une et l'autre dans un voltamètre V (*fig. 4*) à sulfate de cuivre; ces deux fils  $m$  et  $p$  étaient placés

Fig. 4.



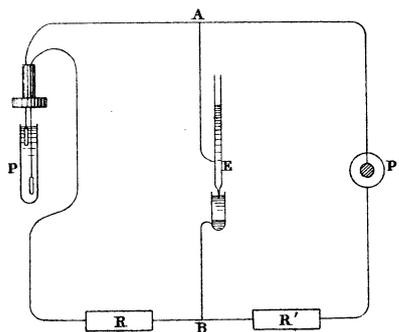
dans le circuit d'une pile contenant un autre voltamètre U également à sulfate de cuivre, placé exactement dans les mêmes conditions que le voltamètre V, dont la dissolution avait même concentration, dont les électrodes avaient même surface et étaient distantes l'une de l'autre de la même quantité. En fermant le circuit de la pile P, le sulfate de cuivre était électrolysé; il se déposait, sur les électrodes  $q$  et  $q'$ , du cuivre métallique dont on pouvait évaluer exactement le poids. En effet, avant l'expérience, les deux électrodes  $q$  et  $q'$ , qui étaient à peu près de même poids, étaient numé-

rotées et placées chacune dans l'un des plateaux d'une bonne balance, puis tarées de façon à ramener le fléau de cette dernière au zéro ; l'électrolyse terminée, après avoir lavé et séché les électrodes, on les replaçait sur les plateaux de la même balance à la place qu'elles occupaient dans la première expérience et avec la même tare ; si l'équilibre subsistait, on pouvait conclure à l'électrolyse dans les deux voltamètres de la même quantité de cuivre et, par conséquent, au rigoureux isolement des fils conducteurs traversant la douille de fermeture du tube-laboratoire. Cette méthode est susceptible d'une grande exactitude, car, si la balance fait les pesées au  $\frac{1}{10}$  de milligramme, il suffit d'électrolyser 1<sup>gr</sup> de cuivre pour pouvoir mettre en évidence une dérivation dont la valeur serait 10 000 fois la résistance existant entre les deux électrodes  $q$  et  $n$ , c'est-à-dire une quantité très grande.

2° Dans une autre série d'expériences, voulant étudier les variations de force électromotrice qu'éprouvent les piles impolarisables en circuit fermé, j'ai employé une méthode de Poggendorff (<sup>1</sup>), dans laquelle on mesure la force électromotrice d'une pile tout en la laissant fonctionner.

Dans cette méthode, la pile en étude  $P$  (*fig. 5*) et une pile  $P'$  servant

Fig. 5



d'étalon sont réunies par leurs pôles de nom contraire. Dans ce circuit, on place une dérivation  $AB$  contenant un électromètre capillaire ; puis, dans chacun des circuits  $PAB$ ,  $P'AB$  ainsi formé, on intercale une boîte de résistance  $R$  et  $R'$ . Le calcul montre que, lorsque l'électromètre  $E$  est au zéro, le rapport des forces électromotrices des piles  $P$  et  $P'$  est égal au rapport

(<sup>1</sup>) Voir BOSSCHA, *Pogg., Ann.*, t. XCVII, p. 172; 1851.

des résistances  $R$  et  $R'$ , c'est-à-dire que

$$(14) \quad \frac{E}{E'} = \frac{R}{R'}.$$

Si maintenant on vient à comprimer la pile  $P$ , sa force électromotrice varie et devient  $E + e$ ; pour ramener l'électromètre au zéro, il faut modifier la valeur de la résistance  $R$  et lui donner la valeur  $R + r$ ; on a encore

$$(15) \quad \frac{E + e}{E'} = \frac{R + r}{R'};$$

des équations (14) et (15), on déduit

$$(16) \quad e = E' \frac{r}{R'},$$

expression qui nous permettra de calculer la variation de la force électromotrice de la pile  $P$  connaissant les résistances  $r$  et  $R'$ , à condition que la résistance intérieure de la pile  $P$  soit toujours la même. Or j'ai trouvé que les résultats obtenus par cette méthode donnent bien le sens et la loi de la variation de la force électromotrice, mais que les nombres obtenus sont un peu différents de ceux donnés par la première méthode. Avant d'en conclure que les variations de la force électromotrice avec la pression dépendent du mode de mesure, j'ai voulu voir si cette différence ne tenait pas uniquement à une variation de la résistance intérieure de la pile avec la pression, et j'ai alors employé une troisième méthode.

3° Cette méthode, due encore à Poggendorff <sup>(1)</sup>, permet de mesurer à la fois la force électromotrice et la résistance intérieure d'une pile fonctionnant sur une résistance déterminée.

A cet effet, la pile en expérience  $P$  (*fig. 6*) comprend, dans son circuit, une dérivation  $AB$  contenant une boîte de résistance; une seconde boîte de résistance est placée en  $R$ . Une pile auxiliaire  $p$ , de force électromotrice connue  $e$ , inférieure à la force électromotrice à mesurer  $x$ , est placée sur la dérivation avec un électromètre capillaire  $E$ . On règle d'abord la résistance  $r$  de  $AB$ , de sorte qu'il n'y ait pas de courant en  $ApB$ . En désignant par  $y$  la résistance, par  $x$  la force électromotrice de la pile  $P$ , on a

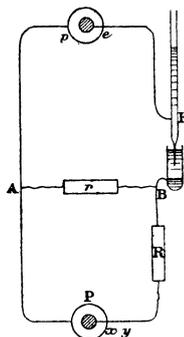
$$\begin{aligned} e &= ir, \\ x &= i(y + r); \end{aligned}$$

---

(1) POGGENDORFF, *Pogg. Ann.*, t. IV, p. 161; t. LX, p. 168.

on ajoute alors une résistance  $\rho$  à la boîte de résistance R, et l'on ramène l'électromètre au zéro en donnant à la résistance AB une nouvelle valeur  $r'$ .

Fig. 6.



On a de même

$$\begin{aligned}x &= i(y + r' + \rho), \\e &= i' r';\end{aligned}$$

de ces équations, on déduit

$$\begin{aligned}x &= e \frac{r' + \rho - r}{r' - r}, \\y &= \rho \frac{r}{r' - r},\end{aligned}$$

ce qui permet, au moyen d'expériences très simples, de calculer à la fois la résistance et la force électromotrice.

Sans anticiper sur les résultats contenus dans les Chapitres suivants, nous pouvons dire que les valeurs de  $x$  et  $y$  ainsi obtenues donnent, pour une pression déterminée, une somme égale au nombre obtenu par la seconde méthode, et que les valeurs de  $x$  sont bien les mêmes que celles données par la première méthode, ce qui montre que, pour les piles impolarisables, la méthode d'observation est arbitraire, et que, soit qu'on opère en circuit fermé ou en circuit ouvert, la variation de la force électromotrice avec la pression est toujours la même.

## II. — Étude de l'élément Daniell.

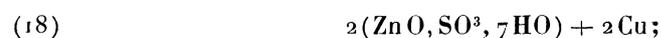
L'élément sur lequel nous opérions était, comme nous avons eu occasion de le dire, placé dans un tube de verre et formé par une électrode de cuivre placée à la partie inférieure et entourée de cristaux de sulfate de cuivre :

cette électrode était reliée à l'un des fils conducteurs traversant la douille de clôture de l'appareil de compression. Au-dessus de cette électrode ainsi entourée d'une dissolution saturée, était placée une solution de sulfate de zinc dont la concentration variait d'une expérience à l'autre et dans laquelle était placé, à la partie supérieure, un morceau de zinc pur constituant le pôle négatif de la pile. On évitait la diffusion des liquides au moyen d'une mince feuille de papier parchemin placée entre eux.

Supposons que notre pile soit constituée par un équivalent des diverses substances entrant en réaction. Au début, avant tout fonctionnement, nous avons



à la fin, lorsque la pile sera épuisée, nous aurons le système de corps



à cette réaction correspond un changement de volume  $V_1 - V_0$  que nous allons calculer.

D'abord les corps solides occupaient un certain volume égal à

$$\frac{32,5}{6,86} = 4,75 \quad \text{pour le zinc}$$

et à

$$\frac{31,75}{8,93} = 3,55 \quad \text{pour le cuivre,}$$

soit 8<sup>cc</sup>, 29; après la réaction, le volume est réduit au volume de 2 équivalents de cuivre, c'est-à-dire à 7<sup>cc</sup>, 11. Il y a donc de ce fait une diminution de volume de 1<sup>cc</sup>, 18 que nous ajouterons à la diminution de volume qu'éprouvent les solutions employées lorsque 1 équivalent entre en réaction.

Le calcul de la variation de volume résultant des solutions nécessite quelques précautions, car il faut supposer que la concentration ne varie pas lorsque l'élément fonctionne; autrement il résulterait du changement de concentration un changement irrégulier de la force électromotrice. Pour éviter cet inconvénient, nous n'allons considérer, dans notre calcul, que des variations virtuelles et chercher la variation de volume qu'éprouve une solution faite toujours avec la même quantité d'eau lorsqu'on y dissout un poids infiniment petit de sel, et cela à diverses concentrations.

A cet effet, prenons un même poids d'eau, 80<sup>gr</sup> par exemple, dans lequel nous dissolvons des poids variables  $q$  de sel, nous obtenons ainsi un poids

(80 +  $q$ ) de solution dont nous avons déterminé expérimentalement la densité  $d$ . Ces quantités nous permettent de calculer, au moyen de l'expression

$$V = \frac{80 + q}{d},$$

les volumes  $V$  d'une solution faite toujours avec la même quantité d'eau et contenant des quantités  $q$  de sel. Or ces volumes  $V$  sont une certaine fonction de  $q$  qu'on peut exprimer au moyen d'une expression parabolique de la forme

$$V = 80 + aq + bq^2 + cq^3,$$

et la variation de volume infiniment petit qu'éprouve une solution correspondant à la concentration  $q$  lorsqu'on y dissout une quantité infiniment petite  $dq$  de sel est donnée par la différentielle de l'équation précédente, c'est-à-dire par

$$dV = (a + 2bq + 3cq^2) dq;$$

mais, comme entre  $dV$  et  $dq$  existe une proportion,  $dq$  peut être pris grand et, dans le cas qui nous occupe, égal à 1 équivalent de la substance.

Appliquons les considérations qui précèdent à la dissolution de sulfate de zinc, par exemple, et plaçons, dans un Tableau vis-à-vis de la richesse de la solution en sel pour 100, les densités, la quantité  $q$  de sel dissous dans 80<sup>gr</sup> d'eau et les volumes  $V$  correspondants de la solution :

Tableau I.

Richesse en sel pour 100.	Densité de la solution $d$ .	Quantité de sel dissous dans 80 <sup>gr</sup> d'eau $q$ .	$V = \frac{80 + q}{d}$ .
8.....	1,047	6,956	83,052
20.....	1,124	20	88,968
28.....	1,179	31,111	94,241

Il ne figure, dans le Tableau précédent, que trois densités; mais, en réalité, un grand nombre de déterminations ont été faites : les résultats ont été reliés par un trait continu, et ce sont les valeurs offrant la plus grande garantie qui ont été prises.

Quant aux nombres de la dernière colonne, on peut les représenter en fonction de  $q$  par l'expression

$$V_{Zn} = 80 + 0,4342048q + 0,00062508q^2 + 0,00000424852q^3,$$

qui, par la différentiation, donne

$$dV_{Zn} = (0,4342 + 0,00125q + 0,0000127455q^2) dq$$

et, en supposant que 1 équivalent entre en réaction,

$$(19) \quad dV_{Zn} = (0,4342 + 0,00125q + 0,000012745q^2) 143,5.$$

Nous allons suivre la même marche pour la solution de sulfate de cuivre, et le Tableau suivant, semblable à celui que nous venons de tracer pour le sulfate de zinc, contient les mêmes quantités, mais relatives au sulfate de cuivre.

Tableau II.

Sel pour 100.	d.	q dans 80 <sup>gr</sup> d'eau.	V = $\frac{80+q}{d}$ .
16.....	1,1063	15,238	86,086
20.....	1,1354	20	88,074
24.....	1,1659	25,263	90,284

Les différentes valeurs des volumes V peuvent être résumées dans la formule

$$V_{Cu} = 80 + 0,37766q + 0,0018246q^2 - 0,00002613q^3,$$

dont la différentielle est

$$dV_{Cu} = (0,3776 + 0,003649q - 0,00007839q^2) dq$$

et, dans le cas de 1 équivalent,

$$(20) \quad dV_{Cu} = (0,3776 + 0,003649q - 0,00007839q^2) 124,75.$$

Si nous nous reportons aux équations (19) et (20), nous voyons que le volume de l'élément, avant toute réaction, était de

$$4,73 + dV_{Zn} + dV_{Cu} + 18 + 3,55,$$

et qu'après fonctionnement ce volume est devenu

$$2 dV_{Zn} + 2 \times 3,55 :$$

il y a donc eu une diminution de volume de

$$(21) \quad v_1 - v_0 = 1,18 + 18 + dV_{Cu} - dV_{Zn}.$$

Or cette diminution de volume est une certaine fonction des concentrations

des solutions que nous pouvons calculer dans certains cas particuliers qui nous intéressent seuls, car seuls ils ont été réalisés expérimentalement et, par suite, ont de l'intérêt dans la vérification que nous poursuivons.

Nous allons supposer que la solution de sulfate de cuivre est saturée, c'est-à-dire qu'elle contient 24 pour 100 de sel, ce qui fait que  $q = 25,263$ ; alors

$$dV_{\text{Cu}} = 0,41986 \times 124,75 = 52,377;$$

en admettant même que la solution ne soit pas absolument saturée et qu'elle ne contienne que 20 pour 100 de sel, on a

$$dV_{\text{Cu}} = 0,41929 \times 124,75 = 52,3064.$$

La différence entre ces deux résultats est très faible et montre qu'une légère indécision dans la valeur de la teneur de la solution de sulfate de cuivre a relativement peu d'importance.

Calculons de même, pour diverses concentrations, les variations de volumes  $dV$  des solutions de sulfate de zinc.

1° Considérons une solution à 8 pour 100 de sel, c'est-à-dire pour laquelle  $q = 6,956$ ; dans ce cas,

$$dV_{\text{Zn}} = 0,443516 \times 143,5 = 63,644;$$

en reportant ces valeurs dans l'équation (21), nous obtenons

$$v_1 - v_0 = 7^{\text{cc}},91,$$

ce qui nous permet de calculer, au moyen de l'équation (11), la variation de force électromotrice qu'assigne la théorie de M. von Helmholtz à une pareille pile. Les résultats de ce travail sont placés dans le Tableau suivant, vis-à-vis des résultats donnés par l'expérience, en employant les méthodes d'observation décrites précédemment.

Tableau III.

Valeurs de la compression en atmosphères.	Augmentation de la f. e. m. en $\frac{1}{10000}$ de volt				
	calculée.	1 <sup>re</sup> méthode.	2 <sup>e</sup> méth.	3 <sup>e</sup> méthode.	
				$dx.$	$dy.$
1 à 100.....	8,3	8	12	8	- 4
100 à 200.....	8,3	7	12	7	- 4
200 à 300.....	8,3	6	12	6	- 5
300 à 400.....	8,3	5	11	5	- 5
400 à 500.....	8,3	4	10	4	- 6

Ce Tableau nous montre un accord très satisfaisant entre les résultats donnés par la première méthode et les nombres calculés lorsque les pressions ne sont pas trop élevées; pour de très grandes pressions, au contraire, cet accord cesse, mais les différences observées peuvent être dues à de légères compressibilités des corps réagissants et à des actions secondaires sur la nature desquelles je n'ose pas me prononcer, mais qui, certainement à ces hautes pressions, se produisent très facilement.

Les nombres trouvés par la seconde méthode semblent différents de ceux donnés par la théorie; cela tient, comme j'ai déjà eu occasion de le dire, à ce que, par cette méthode, on mesure à la fois la variation de la force électromotrice en  $\frac{1}{10000}$  de volt et la variation de la résistance intérieure de la pile en ohms, et, ce qui montre bien ce fait, ainsi que la variation de résistance des piles, et, par suite des dissolutions salines avec la pression, c'est que, en opérant avec la troisième méthode, les valeurs de la variation de la force électromotrice  $dx$  sont en accord avec les nombres calculés et la somme de  $dx$  et de  $dy$ , variation de la résistance intérieure, est bien égale aux quantités fournies par la seconde méthode. Du reste, la variation de résistance des conducteurs liquides avec la pression que j'ai ainsi retrouvée avait déjà, dès 1885, été signalée et étudiée par M. Fink (1); or une pile peut être considérée comme un conducteur liquide, et, par conséquent, sa résistance peut varier avec la pression.

2° Les variations de la force électromotrice avec la pression étant, dans le cas de l'élément Daniell, très petites, j'ai voulu donner à la méthode expérimentale une plus grande exactitude, de façon à pouvoir poursuivre plus loin la vérification des formules. A cet effet, j'ai multiplié les variations en multipliant le nombre des éléments en expérience et les associant en série. J'ai ainsi réalisé une expérience avec 16 éléments Callaud montés avec une dissolution saturée de sulfate de cuivre et une dissolution de sulfate de zinc à 13 pour 100 de sel. Cette vérification m'a été possible, grâce au prêt obligeant que m'a fait M. Chappuis d'un grand bloc d'acier qui lui avait servi dans un travail antérieur, et dont je suis heureux de pouvoir le remercier ici publiquement. Dans ce bloc, j'ai pu placer 16 éléments formés par des tubes de petit diamètre et placés les uns au-dessus des autres. A la partie inférieure d'un de ces tubes était soudé dans le verre un fil de pla-

---

(1) FINK, *Wiedemann's Annalen*; 1885. *Lumière électrique*, p. 223; 1886.

tine, dont la partie située à l'intérieur du tube était recouverte de cuivre électrolytique et dont la partie extérieure, soudée à un morceau de zinc pur, était ensuite recouverte de glu marine et de vernis à la gomme laque et venait, en plongeant dans le tube situé immédiatement au-dessous du précédent, constituer le pôle négatif de l'élément suivant. L'ensemble de tous ces éléments, qui étaient reliés les uns aux autres par des morceaux de tube de caoutchouc, était immergé dans de l'huile et étudié par la première méthode de mesure.

Dans le cas qui nous occupe,  $q = 11,953$  et

$$\partial V_{Zn} = 64,71,$$

ce qui donne

$$v_1 - v_0 = 6,84.$$

Les variations de la force électromotrice, calculées au moyen de ces nombres, ainsi que les résultats de l'expérience, sont contenus dans le Tableau suivant :

*Tableau IV.*

Pressions en atmosphères.	Variations de la f. e. m. en $\frac{1}{10000}$	
	calculées.	observées.
1 à 50.....	5,59	3,42
50 à 100.....	3,59	3,2
100 à 200.....	7,18	6,1

3° J'ai également opéré sur un élément Callaud monté avec une solution saturée de sulfate de cuivre et une solution de sulfate de zinc à 20 pour 100, c'est-à-dire pour laquelle  $q = 20$ ; dans ce cas, l'équation (19) donne

$$\partial V_{Zn} = 0,4643 \times 143,5 = 66,627;$$

il en résulte que

$$v_1 - v_0 = 4,93,$$

ce qui permet de calculer les variations de la force électromotrice prévues par la théorie. Les résultats de ce calcul sont contenus dans le Tableau suivant, ainsi que les résultats de l'expérience, en employant du zinc parfaitement pur, du zinc pur amalgamé et du zinc ordinaire amalgamé :

Tableau V.

Pressions en atmosphères.	Augmentation de la f. e. m. en $\frac{1}{10000}$ de volt			
	calculée.	Zinc pur.	Zinc pur amalgamé.	Zinc ordinaire amalgamé.
1 à 100.....	5,17	5	2	2
100 à 200.....	5,17	5	2	2
200 à 300.....	5,17	4	1	1
300 à 400.....	5,17	3	ε	ε
400 à 500.....	5,17	3	ε	ε

Ces résultats nous montrent encore, pour des pressions modérées, un accord parfait entre la théorie et l'expérience, mais cet accord cesse de se produire lorsque les pressions dépassent une certaine limite très élevée.

Nous voyons, en outre, que, lorsqu'on emploie du zinc amalgamé, de quelque provenance qu'il soit, les variations observées sont beaucoup plus petites que dans le cas précédent. Ainsi, à 100 atmosphères, en employant du zinc amalgamé, on trouve une variation plus de moitié plus petite que celle observée en employant du zinc pur, et même pour des pressions très élevées; dans le cas du zinc amalgamé, les variations observées sont excessivement petites et non mesurables, ce qui m'a fait les désigner par ε. La théorie peut rendre facilement compte de la différence observée dans les deux cas : en effet, on peut admettre que le mercure employé par l'amalgamation forme, à la surface du zinc, une gaine d'amalgame contenant le métal dissous, et, par suite, existant sous un volume beaucoup moindre qu'à l'état solide, ce qui fait que, lors de la réaction, la variation de volume accompagnant l'acte chimique est beaucoup plus petite, et, par suite, la variation de la force électromotrice avec la pression se trouve elle-même diminuée.

4° J'ai voulu, en dernier lieu, employer un élément parfaitement réversible, c'est-à-dire dans lequel les solutions résultent uniquement de la substitution des métaux l'un à l'autre. Dans ce cas, de quelque façon que l'on comprenne le fonctionnement de l'élément, la théorie lui est applicable et la vérification possible. Mais il nous faut alors calculer quelle est la teneur de la solution de sulfate de zinc. Or la solution de sulfate de cuivre est saturée, c'est-à-dire à 24 pour 100, et il faudra, pour dissoudre un équivalent de sulfate de cuivre, soit 124,75, une quantité d'eau égale à

$$76 \frac{124,75}{24};$$

le poids équivalent de sulfate de zinc est 143,5, et il doit être dissous dans le poids précédent d'eau, diminué de 2 équivalents d'eau, soit 18<sup>gr</sup>, qui ont servi à compléter l'hydratation du sulfate de zinc. Donc

$$143,5 \text{ ZnO, SO}_3, 7\text{HO sont dissous dans } \left( 76 \frac{124,75}{24} - 18 \right)$$

ou

$$143,5 \text{ ZnO, SO}_3, 7\text{HO sont dissous dans } 377,041;$$

donc

$$143,5 \text{ de sel existent dans } 520,541 \text{ de solution;}$$

et le titre de la liqueur est de

$$\frac{143,5}{520,541} \times 100 = 27,5674 \text{ pour } 100;$$

quant à la quantité  $q$  correspondante, elle est égale à

$$q = \frac{27,5674 \times 80}{72,432} = 30,447;$$

en reportant cette valeur dans l'équation (19), nous obtenons

$$\partial V_{\text{Zn}} = 0,48408 \times 143,5 = 69,466 :$$

donc

$$v_1 - v_0 = 2,10.$$

Il en résulte, pour les valeurs de la variation de la force électromotrice, les nombres suivants en regard desquels nous avons placé les nombres résultant des moyennes de nombreuses expériences.

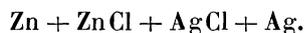
Tableau VI.

Pressions.	Augmentation de la f. e. m. en $\frac{1}{10000}$	
	calculée.	observée.
1 à 100.....	2,2	2
100 à 200.....	2,2	2

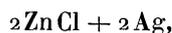
Ces résultats, ainsi que ceux signalés précédemment, nous montrent, pour les différentes concentrations et pour les pressions modérées, un accord parfait entre l'expérience et la théorie.

III. — *Étude de l'élément Warren de la Rue et Müller.*

L'élément Warren de la Rue et Müller que j'ai employé était constitué par une dissolution de chlorure de zinc dont le titre variait d'une expérience à l'autre; dans cette solution, plongeait un morceau de zinc pur et une électrode d'argent entourée d'une grande quantité de chlorure d'argent fraîchement précipité. Si nous supposons notre pile formée par un seul équivalent des différents corps, nous avons, avant tout fonctionnement,



A la fin de l'expérience, lorsque la pile est épuisée, il ne nous reste plus que le système des corps



et la formule de la réaction est



ou



la variation de volume qu'éprouvent les corps solides pendant l'expérience est facile à calculer : elle est de

$$\frac{32,5}{6,862} = 4,73 \text{ pour le zinc,}$$

$$\frac{143,5}{5,5} = 26,09 \text{ pour le chlorure d'argent,}$$

$$\frac{108}{10,5} = 10,28 \text{ pour l'argent.}$$

Quant à la variation de volume due à la dissolution du chlorure de zinc, nous allons la calculer par une méthode semblable à celle que nous avons employée pour l'élément Daniell.

Considérons, en effet, une même quantité d'eau, 60<sup>gr</sup> par exemple, dans laquelle nous dissolvons des quantités  $q$  croissantes de chlorure de zinc; nous formons ainsi des solutions de volume

$$V = \frac{60 + q}{d},$$

$d$  étant la densité de la solution correspondante.

Les valeurs de ces quantités, pour différentes concentrations, sont contenues dans le Tableau suivant :

Tableau VII.

Sel pour 100.	$d$ .	$q$ .	$V = \frac{60 + q}{d}$ .
5.....	1,045	3,157	60,436
15.....	1,137	10,588	62,082
25.....	1,238	20	64,620
40.....	1,420	40	70,422

La quantité  $V$  est une fonction de  $q$  variant assez rapidement, ce qui fait que, pour représenter la relation qui les unit, j'ai été obligé de prendre une expression parabolique à quatre termes qui est la suivante

$$V = 60 + 0,101637q + 0,0128072q^2 - 0,000413045q^3 + 0,0000048046q^4;$$

la variation de volume  $dV$  qui accompagne la dissolution d'une quantité de sel  $dq$  dans une solution de concentration  $q$  est donnée par la différentielle

$$dV = (0,1016 + 0,025614q - 0,0012391q^2 + 0,000019218q^3) dq.$$

Mais  $dq$ , qui est égal à la valeur de un équivalent de chlorure de zinc, doit être pris égal à 68 : donc

$$(22) \quad dV = (0,1016 + 0,025614q - 0,0012391q^2 + 0,000019218q^3) \times 68.$$

1° Dans le cas particulier où la pile est montée avec une solution de chlorure de zinc très étendue, contenant 1 pour 100 de sel, par exemple,  $q = 0,60606$  et l'équation (22) donne

$$dV = 7,936.$$

Or la variation de volume total se trouve être alors

$$\begin{aligned} v_1 - v_0 &= 4,73 + 26,09 - (7,936 + 10,28), \\ v_1 - v_0 &= 12,61. \end{aligned}$$

Mais l'équation (11) nous permet, avec ces données, de calculer la variation de la force électromotrice d'une pareille pile avec la pression. Les résultats de ce calcul sont contenus dans le Tableau suivant, vis-à-vis des données fournies par l'expérience :

Tableau VIII.

Pressions.	Augmentation de la f. e. m. en $\frac{1}{10000}$	
	calculée.	observée.
1 à 50.....	6,62	7
50 100.....	»	6
100 150.....	»	5
150 200.....	»	5
200 300.....	13,24	9
300 400.....	»	8
400 500.....	»	8

2° J'ai également fait des expériences avec le même élément, mais monté avec des liqueurs plus concentrées, par exemple avec une solution formée en dissolvant 5<sup>gr</sup> de chlorure de zinc dans 60<sup>gr</sup> d'eau, c'est-à-dire une solution telle que  $q = 5$ ; dans ce cas, l'équation (22) donne

$$dV = 0,201 \times 68 = 13,668,$$

et la variation de volume total est égale à

$$v_1 - v_0 = 4,73 + 26,09 - (13,668 + 10,28),$$

$$v_1 - v_0 = 6,87;$$

en substituant cette valeur dans l'équation (11), nous obtenons la valeur assignée par la théorie aux variations de la force électromotrice; ces valeurs sont contenues, ainsi que les résultats de l'expérience, dans le Tableau suivant :

Tableau IX.

Pressions.	Augmentation de la f. e. m. en $\frac{1}{10000}$	
	calculée.	observée.
1 à 50.....	3,60	3
50 100.....	»	3
100 150.....	»	3
150 200.....	»	2

3° De même, sans entrer dans les détails du calcul, qui se fait toujours de la même façon, le Tableau suivant contient les résultats relatifs à un élément monté avec une solution de chlorure de zinc formée en dissolvant 20<sup>gr</sup> de sel dans 60<sup>gr</sup> d'eau, c'est-à-dire pour laquelle  $q = 20$  :

Tableau X.

Pressions.	Augmentation de la f. e. m. en $\frac{1}{10000}$	
	calculée.	observée.
1 à 100.....	2,15	2
100 200.....	2,15	2

4° Dans le Tableau suivant sont placés également les résultats relatifs à une solution obtenue en dissolvant 40<sup>gr</sup> de chlorure de zinc dans 60<sup>gr</sup> d'eau, c'est-à-dire pour laquelle  $q = 40$  :

Tableau XI.

Pressions.	Diminution de la f. e. m. en $\frac{1}{10000}$	
	calculée.	observée.
1 à 100.....	5,04	5
100 200.....	»	5
200 300.....	»	4

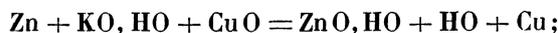
Ces Tableaux nous montrent un parfait accord entre la théorie et l'expérience lorsqu'on emploie, pour le montage des éléments, des liqueurs de concentration variable, et même l'étude de cet élément est particulièrement intéressant, car, pour les trois premières expériences signalées, la théorie et l'expérience indiquent une augmentation de la force électromotrice avec la pression, alors que, pour la quatrième série contenue dans le Tableau XI, il se produit, au contraire, une diminution de cette quantité. Ces faits, très facilement constatables par l'expérience, constituent une vérification manifeste de la théorie que nous étudions.

#### IV. — Étude de l'élément Lalande et Chaperon.

L'élément Lalande et Chaperon que j'ai étudié était constitué par une électrode de zinc pur et une électrode de cuivre à grande surface formée par une lame ayant 3<sup>cm</sup> sur 18<sup>cm</sup>, enroulée en spirale et entourée d'une grande quantité d'oxyde de cuivre finement pulvérisé. Le liquide excitateur était une solution de potasse à 40 pour 100. La méthode employée pour les mesures était celle décrite précédemment sous le n° 1.

Dans ces conditions, si nous considérons un équivalent des différents

corps réagissants dans la pile, la formule de la réaction est la suivante



les corps solides y occupent les volumes suivants

$$\frac{32,5}{6,862} = 4,736 \quad \text{pour le zinc,}$$

$$\frac{39,75}{6,4} = 6,21 \quad \text{pour l'oxyde de cuivre}$$

et

$$\frac{31,75}{8,93} = 3,55 \quad \text{pour le cuivre.}$$

Quant à la variation de volume qu'éprouvent les corps à l'état de solution, je l'ai calculée de la façon suivante :

J'ai pris une dissolution de potasse caustique à 40 pour 100 dont j'ai déterminé la densité qui s'est trouvée être égale à 1,4123; puis, dans 100<sup>cc</sup> de cette solution, j'ai dissous 1<sup>er</sup> d'oxyde de zinc fraîchement calciné. J'avais donc ainsi un poids total de dissolution égal à 142<sup>gr</sup>,23; or la densité de cette solution potassique d'oxyde de zinc a été trouvée égale à 1,4152; donc le volume des 100<sup>cc</sup> de la dissolution de potasse, après la dissolution de l'oxyde de zinc, a été de

$$\frac{142,23}{1,4152} = 100,501;$$

il s'est donc produit, par le fait de la dissolution de 1<sup>er</sup> d'oxyde de zinc, une augmentation de 0<sup>cc</sup>,501, pour la dissolution de 1 équivalent de ce corps, soit 40<sup>gr</sup>,5; il y aura une augmentation de volume de

$$40,5 \times 0,501 = 20,29,$$

ce qui fait que la variation totale de volume, dans l'acte chimique, est égale à

$$v_1 - v_0 = 4,73 + 6,21 - (20,25 + 3,55) = -12,859.$$

Cette variation est, comme nous l'indique son signe, une augmentation; donc, lorsque la pression croît, la force électromotrice d'une pareille pile diminue; du reste, les valeurs de cette variation sont contenues dans le Tableau suivant :

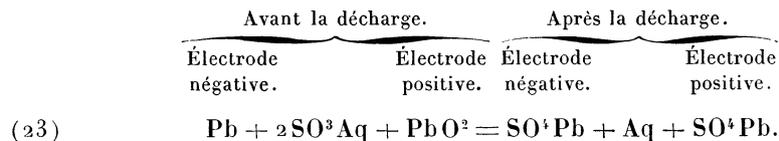
Tableau XII.

Pressions.	Diminution de la f. e. m. en $\frac{1}{10000}$	
	calculée.	observée.
1 à 100.....	13,5	10
100 200.....	»	10
200 300.....	»	9
300 400.....	»	9
400 500.....	»	9

## V. — Étude de l'accumulateur Planté.

L'accumulateur que j'ai construit pour cette étude était formé par deux lames de plomb étroites et longues, de façon à pouvoir être introduites dans l'appareil de compression. Ces lames étaient, comme le recommande M. Geo Hopkins (<sup>1</sup>), rendues rugueuses en les battant avec une lime et poreuses, comme l'avait déjà proposé Gaston Planté (<sup>2</sup>), en les laissant séjourner pendant vingt-quatre heures dans de l'acide azotique étendu de son volume d'eau. Après avoir monté ces plaques et avoir formé l'accumulateur par des charges alternantes répétées pendant plusieurs jours, je le chargeais une dernière fois et l'expérience était prête.

Or les travaux de MM. Gladstone et Tribe (<sup>3</sup>) sur la chimie des accumulateurs, les constatations de M. E. Frankland (<sup>4</sup>), les recherches de M. Reynier (<sup>5</sup>) et les travaux thermochimiques de M. Tscheltzow (<sup>6</sup>) conduisent à admettre que, dans les accumulateurs du genre de celui que j'ai employé, la réaction chimique correspondant à la décharge comporte une sulfatation des deux électrodes et peut être représentée par l'équation



(<sup>1</sup>) GEO HOPKINS, *Scientific American*; 1890.

(<sup>2</sup>) GASTON PLANTÉ, *Comptes rendus*, 28 août 1882.

(<sup>3</sup>) GLADSTONE et TRIBE, *Journal de Physique*, p. 449; 1884.

(<sup>4</sup>) FRANKLAND, *ibid.*

(<sup>5</sup>) REYNIER, *Les accumulateurs électriques*; 1885.

(<sup>6</sup>) TSCHELTZOW, *Comptes rendus*, p. 1458; 1885.

Dans ce cas, les volumes des corps solides réagissants sont

$$\frac{103,5}{11,254} = 9,20 \text{ pour le plomb,}$$

$$\frac{119,5}{9,392} = 12,65 \text{ pour PbO}^2$$

et

$$\frac{303}{6,3} = 48,08 \text{ pour } 2\text{SO}^4\text{Pb.}$$

Pour calculer la variation de volume due aux corps dissous, c'est-à-dire à l'acide sulfurique, je vais, suivant la méthode déjà indiquée pour les autres éléments, dissoudre, dans une même quantité d'eau, 80<sup>gr</sup> par exemple, des poids variables d'acide sulfurique anhydre; on obtient ainsi des volumes des solutions dont les valeurs sont contenues dans le Tableau suivant :

Tableau XIII.

Acide pour 100.	$d.$	$q.$	$V = \frac{80 + q}{d}.$
8 .....	1,067	6,956	81,4957
8,8.....	1,075	7,719	81,5990
9,7.....	1,083	8,593	81,8035

Les volumes  $V$  sont une certaine fonction de  $q$  qu'on peut représenter par

$$V = 80 + 0,7276q - 0,1308q^2 + 0,00821q^3.$$

La variation de volume  $dV$  qui accompagne la dissolution d'une quantité  $dq$  d'acide dans une liqueur de concentration  $q$  est donnée par la différentielle

$$dV = (0,727 - 0,2616q + 0,02463q^2) dq;$$

mais, si nous supposons que l'équation (23) s'accomplisse complètement,  $dq$  est alors égal à 1 équivalent, c'est-à-dire à 80, et

$$(24) \quad dV = (0,727 - 0,2616q + 0,02463q^2) \times 80.$$

Cela étant, calculons la variation de volume éprouvée par l'élément dans le cas de différentes concentrations :

1° Supposons que nous prenions une liqueur contenant 8,8 pour 100 d'acide, c'est-à-dire pour laquelle  $q = 7,719$ ; alors

$$dV = 0,1758 \times 80 = 14,064.$$

et la variation totale de volume est

$$v_1 - v_0 = 14,06 + 9,20 + 12,72 - 48,08 = -12,10.$$

Cette valeur, comme nous le savons, permet de calculer les valeurs du Tableau suivant, qui représentent les variations que subit la force électromotrice d'un pareil accumulateur avec la pression.

Tableau XIV.

Pressions.	Diminution de la f. e. m. en $\frac{1}{10000}$				
	calculée.	1 <sup>re</sup> méthode.	2 <sup>e</sup> méthode.	3 <sup>e</sup> méthode.	
				$dx$ .	$dy$ .
1 à 100.....	12,7	12	13	12	1
100 200.....	»	11	12	11	1
200 300.....	»	10	12	10	1
300 400.....	»	10	12	10	2

2<sup>o</sup> En employant, pour le montage de l'accumulateur, un liquide exciteur obtenu en ajoutant 8,4 de SO<sup>3</sup> à 80 d'eau, c'est-à-dire une solution pour laquelle  $q = 8,4$ , on a

$$dV = 0,2680 \times 80 = 21,44,$$

et la variation totale de volume est égale à

$$v_1 - v_0 = 4,72.$$

Le Tableau suivant contient les variations de la force électromotrice calculées dans ce cas au moyen de la formule (11), ainsi que les résultats de l'expérience :

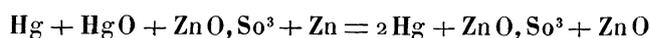
Tableau XV.

Pressions.	Diminution de la f. e. m. en $\frac{1}{10000}$	
	calculée.	observée.
1 à 100.....	4,95	5
100 200.....	4,95	4

résultats qui sont parfaitement d'accord les uns avec les autres.

VI. — *Étude de l'élément Gouy.*

L'élément Gouy se compose de mercure sur lequel surnage une légère couche de bioxyde de mercure préparé par voie humide. Au-dessus de ce mercure se trouve l'électrode négative formée par une baguette de zinc pur baignant dans une solution de sulfate de zinc. Le contact avec le mercure se fait par l'intermédiaire d'un fil de platine qui forme l'électrode positive. La réaction qui se produit dans une pareille pile lors de son fonctionnement est donnée par l'équation suivante :



ou



Or les volumes occupés par ces différents corps sont

$$\frac{108}{11,29} = 9,56 \quad \text{pour HgO,}$$

$$\frac{32,5}{6,862} = 4,736 \quad \text{pour le zinc,}$$

$$\frac{100}{13,6} = 7,35 \quad \text{pour le mercure,}$$

$$\frac{40,5}{6} = 6,75 \quad \text{pour le ZnO cristallisé,}$$

et la variation de volume qui se produit dans l'acte chimique se trouve être

$$v_1 - v_0 = (9,56 + 4,73) - (7,35 + 6,75) = +0,20,$$

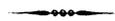
ce qui donne théoriquement, pour les variations de la force électromotrice avec la pression, des quantités excessivement faibles. Or l'expérience peut être considérée en accord avec ces faits : en effet, en opérant avec un seul élément Gouy par la première méthode et en s'entourant de toutes les précautions possibles pour éviter de faire fonctionner l'élément, ce qui serait une cause de variations très grandes, on n'aperçoit aucune modification dans la valeur de la force électromotrice lorsqu'on augmente la pression même de 500 atmosphères. J'ai également opéré, comme pour la pile Daniell, avec quatre éléments montés en tension, de façon à pouvoir amplifier

les variations. L'expérience faite dans ces conditions assigne aux variations avec la pression des valeurs excessivement petites, plus faibles même que celles données par la théorie. C'est ainsi que, jusqu'à 300 atmosphères, dans les conditions où je m'étais placé, je n'ai sensiblement rien observé; à 500 atmosphères seulement, il y a, pour les quatre éléments, une variation d'environ  $\frac{1}{10000}$  de volt, ce qui est à peu près le quart de la valeur assignée par la théorie. Il est bon, toutefois, de faire remarquer que les valeurs des densités qui nous ont servi à calculer les volumes, par exemple le volume de l'oxyde de zinc, laissent une petite incertitude qui permet d'expliquer grandement cette légère divergence entre la théorie et l'expérience.

Nous voyons, en résumé, d'après l'étude des différentes piles que nous venons d'entreprendre, que, pour les faibles pressions, il y a un accord parfait entre la théorie et l'expérience, mais que, dès qu'on atteint les pressions élevées, il se produit des divergences d'autant plus grandes, que les pressions elles-mêmes sont plus grandes, c'est-à-dire que les variations subies par la force électromotrice des piles avec la pression, au lieu d'être linéaires, sont représentées par la formule

$$E_0 - E = ap - bp^2.$$

Le terme  $b$ , très petit, peut être dû à des actions secondaires, dont je me réserve l'étude, mais dont la valeur est très faible et qui ne prennent d'importance qu'à cause des hautes pressions auxquelles on opère.



## TROISIÈME PARTIE.

### ÉTUDE DES PILES A ÉLÉMENTS GAZEUX.

---

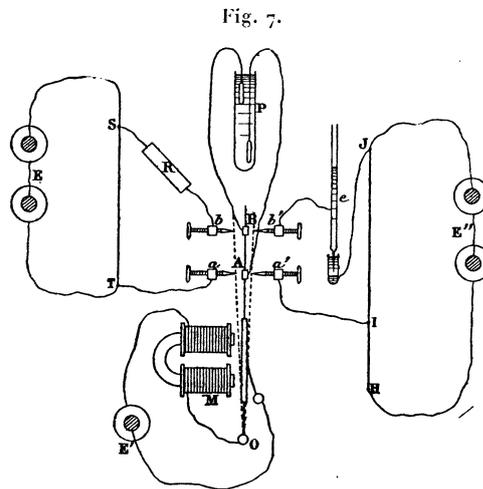
#### I. — *Méthode et disposition expérimentale.*

Dans l'étude que nous allons entreprendre, la grande difficulté que l'on rencontre, et la précaution constante que l'on doit avoir, est d'opérer sur des piles exemptes de polarisation. En effet, si l'on opérait sur des piles même légèrement polarisées, lors de la compression, il se produirait une dépolarisation due, soit à une action mécanique, soit à une dissolution du gaz qui lui donne lieu; mais le résultat certain, constant, de ce fait serait une variation accidentelle de la force électromotrice qui viendrait se superposer aux variations normales et les modifier, si ce n'est même les masquer complètement. En outre, comme nous avons eu déjà occasion de le dire, la théorie de M. Helmholtz, dont nous vérifions une des conséquences, ne s'applique qu'à des éléments réversibles, par conséquent qu'à des piles parfaitement dénuées de polarisation.

En opérant par la première méthode signalée lors de l'étude des piles à éléments solides ou liquides, on obtiendrait de bons résultats si l'isolement était parfait. C'est le cas qui se présente, comme nous le verrons plus tard, dans l'étude de l'élément Volta, pour des pressions comprises entre 1 et 3 atmosphères, où les appareils sont tout en verre, où la pile est parfaitement isolée et où le mode de mesure lui-même ne produit aucune polarisation. Mais, dans le cas des mesures relatives aux piles à dégagement gazeux aux hautes pressions, pour l'étude desquelles on est obligé d'employer l'appareil de compression de M. Cailletet, l'isolement des conducteurs qui traversent la douille de l'appareil et l'isolement de l'huile qui entoure la pile ne sont plus assez parfaits; en outre, les tâtonnements nécessaires aux mesures produisent des polarisations, et j'ai été obligé, dans ce cas, d'avoir recours à une méthode spéciale de mesure.

En principe, la méthode employée pour éviter la polarisation consiste à placer, avant toute mesure et pendant un temps excessivement court, la pile en expérience en opposition avec une autre pile plus forte qu'elle et

dont la force électromotrice, capable d'électrolyser l'eau acidulée, est de 1<sup>volt</sup>,80. Cette mise en opposition détruit la polarisation de l'élément d'étude dont on mesure alors immédiatement la force électromotrice. La mise en opposition, qui ne doit durer qu'un temps très court, et la mesure, qui doit se faire immédiatement après, sont réglées par un commutateur vibrant qui, ainsi que les parties essentielles employées, est représenté schématiquement par la *fig. 7*.



Sur cette figure, nous voyons en MOAB un électro-aimant et son armature montée comme celle d'une sonnerie électrique, de façon à former un interrupteur vibrant. L'armature mobile de cet électro-aimant est munie d'une tige d'ivoire AB portant deux pièces d'argent A et B, émergeant de part et d'autre de leur monture et destinées à former des contacts avec quatre vis placées vis-à-vis et terminées également par des contacts d'argent. Les deux pièces A et B, qui sont d'ailleurs, par suite de la construction, parfaitement isolées l'une de l'autre, sont mises, par l'intermédiaire de fils de cuivre très fins et très flexibles, en communication respectivement avec les pôles de la pile en expérience.

Supposons que, lors d'une vibration, l'armature de l'électro-aimant s'infléchisse à droite et que les contacts A et B soient en communication avec les vis *a'*, *b'*, alors, comme nous le montre la figure, la pile P fait partie du circuit CIJ, qui comprend un électromètre capillaire de M. Lippmann, et une portion IJ, prise sur une boîte de résistance faisant partie d'un autre circuit comprenant deux piles E'' et fonctionnant comme rhéostat. C'est-

à-dire que nous retrouvons là les éléments nécessaires à la mesure d'une force électromotrice par la méthode d'opposition de Poggendorff. D'autre part, si nous supposons que la lame AB, continuant à vibrer, vienne se mettre au contact des vis  $a$  et  $b$ , les pôles de la pile P sont, dans ce cas, mis en communication avec les points S et T d'un circuit dans lequel sont placés deux éléments Daniell, de façon qu'entre ces deux points existe la force électromotrice de 1<sup>volt</sup>,8, nécessaire à la dépolarisation. Dans le circuit dérivé  $SbaT$  est placée une boîte de résistance R, que l'on règle de façon à éviter une action trop énergique et une polarisation en sens inverse.

Nous voyons donc que, pendant la moitié du temps d'une vibration du commutateur, la pile est mise en opposition avec une force électromotrice suffisante pour la dépolariser, puis que, immédiatement ensuite, pendant l'autre moitié de la vibration, elle est placée dans un circuit tel qu'on puisse en mesurer la force électromotrice. Il est à remarquer que, pendant la dépolarisation de la pile, lorsque AB est au contact de  $ab$ , il ne peut passer aucun courant dans l'électromètre, même lorsque la mesure n'est pas faite. On peut donc, après avoir mis le commutateur en marche, enlever le contact de l'électromètre et déplacer le point I sur la boîte de résistance, jusqu'à ce que l'électromètre revienne au zéro, c'est-à-dire reste à la même place, soit qu'on mette, soit qu'on enlève le contact qui existe entre les deux mercures. En faisant les mesures de cette façon, on remarque que, dans les mêmes conditions, la force électromotrice de la pile d'étude P augmente d'abord pour passer par un maximum, puis diminue; c'est cette valeur maxima qui est la force électromotrice vraie et qu'il faut saisir, soit sous la pression ordinaire, soit pour les différentes pressions sous lesquelles on opère.

Il est bien évident, et il est à peine besoin de le dire ici, qu'il faut que les contacts entre les vis  $ab$ ,  $a'b'$  et les pièces A et B soient parfaits, autrement aucune mesure ne serait possible. On s'assure de ce point en branchant sur les vis  $ab$  et  $a'b'$  deux circuits, contenant chacun un galvanomètre, et en plaçant à la place de P, mais avec les mêmes connexions, une pile constante, un daniell, par exemple : si les contacts sont bons quand on fait vibrer la lame OAB dans ces conditions, on voit les deux galvanomètres dévier de mêmes quantités et garder une position constante.

Dans les Chapitres suivants, nous allons mettre à profit les méthodes que nous venons de décrire, en les appliquant à la mesure de la variation de la

force électromotrice des piles dont la réaction est accompagnée d'un dégagement ou d'une absorption de gaz.

## II. — *Étude de l'élément Volta.*

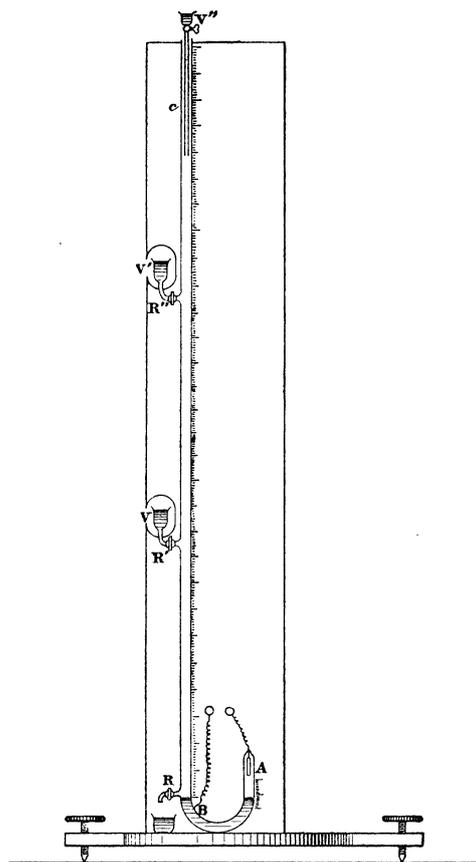
Si la théorie de M. von Helmholtz est exacte, pour une même variation de la pression, la variation correspondante de la force électromotrice est beaucoup plus grande dans le voisinage de la pression atmosphérique que pour une forte pression. Il en résulte que, si l'étude des variations aux hautes pressions offre un intérêt, elle en offre un aussi grand dans le voisinage de la pression atmosphérique, puisque, pour une variation de la pression relativement très petite, on peut avoir des variations de la force électromotrice assez grandes pour être mesurées exactement. J'ai donc commencé par faire des expériences dans le voisinage de la pression ordinaire.

1° *Expériences dans le vide.* — Les expériences dans le vide, que je ne fais que mentionner, ne m'ont donné aucun résultat satisfaisant; la variation observée dans la force électromotrice lorsque la pression varie dépend, en effet, d'une foule de circonstances, par exemple, du sens dans lequel la pression a varié. En outre, dès qu'un vide partiel est fait au-dessus de la pile, il se dégage des bulles gazeuses sur le zinc qui modifient complètement le fonctionnement de l'élément.

2° *Expériences faites entre 1 et 3 atmosphères.* — Pour ces expériences, j'ai employé un appareil tout en verre, ressemblant assez à un tube de Mariotte (*fig.* 8). La grande branche, qui était placée verticalement vis-à-vis d'une règle divisée, avait 2<sup>m</sup>, 10 de long; la petite branche, également verticale, n'avait que 0<sup>m</sup>, 15. Sur la grande branche et latéralement étaient soudés trois petites cuvettes munies de robinets de verre. La petite branche, avant le montage de l'appareil, est terminée en A par une pointe effilée; d'autre part, le morceau de zinc pur amalgamé qui doit devenir le pôle négatif de cette pile est soudé à un fil de platine long et fin qui est lui-même, sur une partie de sa longueur, entouré d'un petit tube de verre qu'on y fait adhérer en le fondant; puis la soudure du fil de platine et du zinc, étant recouverte d'une forte couche de vernis à la gomme laque, on introduit cet ensemble en A dans la petite branche du tube de Mariotte, en s'arrangeant de façon à faire sortir le fil de platine en dehors, en le faisant passer par la pointe effilée. J'introduisais alors en A de l'eau acidulée par de l'acide sulfurique au  $\frac{1}{10}$  et bouillie dans le vide, puis du mercure, jusqu'à ce que l'eau

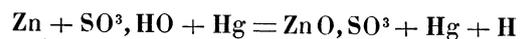
acidulée affleurât au voisinage de la pointe effilée ; alors, avec un peu de précaution, je donnais un trait de chalumeau à cette pointe, de façon à fondre et à fermer l'appareil sur le verre qui entoure le fil de platine. Il ne

Fig. 8.

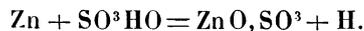


reste ainsi dans l'appareil qu'une bulle d'air insignifiante et n'ayant aucun contact avec le zinc. Quant au mercure versé dans l'appareil, il est en contact avec un fil de platine B soudé dans le verre et constitue le pôle positif de la pile.

Lorsqu'une telle pile fonctionne, le zinc est dissous par l'acide sulfurique et donne du sulfate de zinc et de l'hydrogène, comme l'indique l'équation suivante



ou



Dans l'évaluation des volumes des différents corps indiqués par cette formule, nous pouvons négliger la variation de volume due aux corps solides, c'est-à-dire à la transformation du zinc en sulfate de zinc, vis-à-vis du dégagement gazeux d'hydrogène, qui est considérable. En effet, à la pression normale de 760<sup>mm</sup>, lors de la dissolution de 1<sup>er</sup> de zinc, il se dégage 1<sup>er</sup> d'hydrogène auquel correspond un volume de

$$\frac{1}{0,0000892} = 11230^{\text{cc}},$$

vis-à-vis duquel la variation de volume des corps solides est négligeable. Si nous remplaçons dans la formule (13) le volume  $(v - v_0)$  par 11230, nous avons, pour la variation de la force électromotrice avec la pression,

$$E_0 - E = \frac{11230}{q} \alpha (p - p_0) + \frac{11230}{q} \beta \xi \frac{p}{p_0}.$$

En partant des résultats de M. Amagat (1) sur la compressibilité des gaz, je suis arrivé, pour les valeurs des constantes, aux nombres suivants :

$$\begin{aligned} \beta &= 0,99934, \\ \alpha &= 0,0006662, \end{aligned}$$

en supposant  $v = 1$ . Donc finalement

$$(25) \quad E_0 - E = 0,0000083741 (p - p_0) + 0,012561 \xi \frac{p}{p_0}.$$

Or, lors de la première série d'expériences, faite avec le tube décrit précédemment, la pression extérieure était de 768<sup>mm</sup> et la différence de niveau entre les mercures des deux branches de l'appareil de 4<sup>mm</sup>; donc la pression initiale dans la branche A, c'est-à-dire dans la pile, était de 772<sup>mm</sup>.

J'ai alors ajouté successivement, dans la grande branche *c*, du mercure, de façon à élever le niveau de celui-ci de 100<sup>mm</sup> en 100<sup>mm</sup>; mais il est nécessaire ici de prendre quelques précautions, de façon à éviter les trépidations. A cet effet, au début des mesures, lorsque le niveau est encore en B, le nouveau mercure qu'on doit ajouter pour augmenter la pression est placé

---

(1) AMAGAT, *Annales de Chimie et de Physique*, t. XIX, p. 345; t. XXII, p. 353.

dans la cuvette V, en ouvrant le robinet R', on règle son arrivée et on le laisse pénétrer jusqu'à ce qu'il affleure au trait voulu, on fait la mesure et on recommence de la même façon, jusqu'à ce que le robinet R' soit devenu inutile, par suite de l'élévation du mercure. On se sert, de même, de la cuvette V' et du robinet R''. Enfin on finit de remplir le tube au moyen d'un petit réservoir V'' muni d'un long tube capillaire qui verse le mercure en filet très fin et sans le moindre choc. De même, en faisant l'expérience inverse et en suivant la marche des pressions décroissantes, on a le soin de vider les cuvettes V'' et V et, en ouvrant les robinets R'', R', puis R, on enlève les quantités de mercure voulues.

Par le fait de l'addition de ces différentes quantités de mercure, les pressions ont été en augmentant régulièrement et sont devenues 872, 972, ...; en plaçant ces quantités dans la formule (25), on calcule les diminutions suivantes, pour la force électromotrice :

Tableau I.

Pressions.	Variations de la f. e. m.	Différence.
atm		15,31
100.....	15,31	13,6
200.....	28,95	12,3
300.....	41,25	11,2
400.....	52,47	10,3
500.....	62,76	9,5
600.....	72,28	8,8
700.....	81,12	8,2
800.....	89,38	7,7
900.....	97,34	7,2
1000.....	104,54	6,8
1100.....	111,34	6,5
1200.....	117,88	6,2
1300.....	124,10	5,9
1400.....	130,02	5,6
1500.....	135,68	5,4
1600.....	141,10	5,2
1700.....	146,27	5
1800.....	151,27	4,8
1900.....	156,06	4,6
2000.....	160,64	

La dernière colonne de ce Tableau contient les différences entre deux nombres consécutifs de la deuxième colonne et représente, par conséquent, en  $\frac{1}{10000}$  de volt la variation qu'éprouve la force électromotrice de la pile à

un moment donné lorsqu'on augmente sa pression de  $100^{\text{mm}}$ . Ce sont précisément ces quantités que j'ai mesurées ou du moins dont j'ai vérifié l'exactitude. J'ai, en effet, dans ces expériences, opéré par la première méthode signalée à l'occasion des piles à éléments solides; mais, afin d'éviter toute polarisation, après avoir amené l'électromètre au zéro, la pile étant à la pression de  $772^{\text{mm}}$ , je relevais le commutateur, de façon à isoler la pile. J'augmentais alors sa pression de  $100^{\text{mm}}$ , puis je modifiais les résistances, de façon que, si la théorie était vraie, l'électromètre restât au zéro. Or il s'est toujours trouvé que, en abaissant le commutateur après ce réglage, l'électromètre restait invariable, alors que, en modifiant les résistances autrement que l'indique la théorie, l'électromètre ne restait pas à sa position d'équilibre. La vérification se fait ainsi très facilement au  $\frac{1}{10000}$  de volt et montre, par conséquent, dans toute l'étendue de ces pressions, une concordance parfaite de la théorie et de l'expérience.

3° *Étude de l'élément Volta aux hautes pressions.* — Comme je l'ai déjà dit, j'ai entrepris l'étude de l'élément Volta aux hautes pressions en employant la méthode du commutateur vibrant que j'ai décrit (p. 45) et en me servant des appareils de M. Cailletet. J'ai fait plusieurs séries d'expériences, soit en suivant la marche des pressions ascendantes, soit en suivant celle des pressions descendantes; j'ai toujours, dans les différents cas et dans les différentes déterminations, trouvé des nombres assez concordants dont les moyennes sont consignées dans le Tableau suivant, vis-à-vis des valeurs indiquées par le calcul :

Tableau II.

Pressions.	Variation de la f. e. m. en $\frac{1}{10000}$ de volt	
	calculée.	observée.
atm		
25.....	406	410
50.....	496	505
75.....	548	560
100.....	586	600
150.....	641	655
200.....	682	700
300.....	741	770
400.....	786	835
500.....	822	900

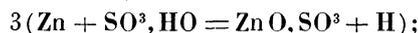
Il se produit encore ici une légère divergence aux hautes pressions, comme

si l'hydrogène était, dans les conditions de l'expérience, encore moins compressible que ne l'indiquent les expériences de M. Amagat.

### III. — Étude de l'élément Bunsen.

Les éléments Grove ou Bunsen, étant données les faibles diminutions imposées aux piles mises en étude, n'eussent pas été trop commodes à réaliser; j'ai préféré, pour ces mesures, m'adresser à la pile de Henry Harris, dont le dépolarisant est une solution d'azotate de soude. Un petit tube de verre contenant une lame de zinc pur amalgamé plongeait dans une solution étendue d'acide sulfurique; au fond de ce tube étaient une assez grande quantité de petits cristaux d'azotate de soude, qui entouraient un fil de platine constituant le pôle positif. Il résulte de ce dispositif que la solution de soude se fait dans de l'eau acidulée, ce qui facilite la dépolarisation; en outre, lorsque la pile vient d'être montée, la dissolution saline, plus dense que le restant de la liqueur, reste à la partie inférieure et ne modifie en rien les réactions de la pile.

Dans une pareille pile, lors du fonctionnement, le zinc se dissout en donnant de l'hydrogène, comme l'indique l'équation



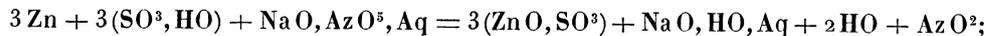
cet hydrogène se porte au pôle positif et, y rencontrant de l'azotate de soude, le réduit, comme nous l'indiquons ici,



mais l'acide hypoazotique, en présence de la grande quantité d'eau avec laquelle il se rencontre, se décompose spontanément en



En ajoutant membre à membre les trois équations précédentes, on obtient la formule, rendant compte de la réaction complète,



dans une telle réaction, nous pouvons, au point de vue de la variation de volume subie, négliger les éléments solides et liquides et ne considérer que les éléments gazeux. Or, dans ces conditions, nous voyons qu'à 1 équivalent

de zinc dissous dans la pile correspond un dégagement de  $\frac{1}{3}$  d'équivalent de bioxyde d'azote, soit 10<sup>gr</sup>, dont le volume est égal à

$$\frac{10}{1,343} = 7446^{\text{cc}}.$$

En supposant que le bioxyde d'azote suive, dans l'ensemble des pressions employées, la loi de Mariotte, nous pouvons lui appliquer la formule (12), ce qui nous donne, pour la variation de la force électromotrice qu'éprouve un tel élément avec la pression

$$E_0 - E = 0,00833 \xi \frac{P}{P_0}.$$

Les mesures effectuées sur ces éléments ont été faites par la première méthode indiquée page 16 et s'appliquant aux piles exemptes de polarisation; ici, en effet, l'azotate de soude agit comme dépolarisant, et cette méthode peut parfaitement être suivie, à condition toutefois de l'employer avec précaution afin de ne pas fatiguer les éléments, car alors il se produirait une légère polarisation qui modifierait complètement les résultats, rendrait les variations sensiblement nulles.

Les moyennes d'un certain nombre d'expériences faites avec des éléments parfaitement dépolarisés sont consignées dans le Tableau suivant, vis-à-vis des variations indiquées par le calcul :

Tableau III.

Pressions.	Diminution de la f. e. m. en $\frac{1}{10000}$	
	calculée.	observée.
50 <sup>atm</sup> .....	325	330
100.....	383	405
200.....	441	460
300.....	475	500

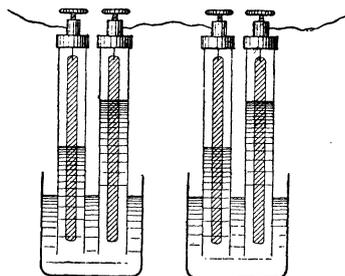
Ces résultats sont analogues à ceux donnés par l'élément Volta.

## IV. — Piles à gaz.

La décomposition de l'eau acidulée a été opérée pour la première fois par Carlisle et Nicholson <sup>(1)</sup> en 1800, et le transport aux deux pôles de la pile des éléments séparés dans les décompositions électrolytiques démontré dès 1803; mais ce n'est qu'en 1824 seulement que de la Rive <sup>(2)</sup> signala la polarité secondaire des lames de platine ayant servi à l'électrolyse de l'eau.

Rilter <sup>(3)</sup> construisit bientôt après sa pile secondaire, basée sur la polarité secondaire des métaux attaquables par les produits de la décomposition et qui est devenue, grâce aux travaux de Gaston Planté <sup>(4)</sup>, l'accumulateur actuel que nous avons étudié précédemment. Presque en même temps que Rilter, Grove <sup>(5)</sup> reprit l'idée de de la Rive et forma sa batterie voltaïque à gaz en mettant à profit la polarité secondaire des lames inattaquables. Cette pile, telle qu'elle était, existe encore aujourd'hui : c'est, en principe, un voltamètre dont les deux électrodes sont constituées par deux grandes lames de platine placées, comme le représente la *fig. 9*, dans toute la lon-

Fig. 9.



gueur de deux grandes éprouvettes fixes et complètement remplies d'eau acidulée. En mettant chaque lame de platine en communication avec les pôles d'une pile, on décompose l'eau en ses éléments gazeux qui, en s'accumulant sous les éprouvettes, polarisent les lames de platine et leur communiquent une différence de potentiel.

(1) CARLISLE, *Nicholson's Journal of natural Philosophy*, t. IV.

(2) DE LA RIVE, *Traité d'électricité de Becquerel*, t. III.

(3) RILTER, *Vogt's Neues Magazine*, t. VI; 1803.

(4) GASTON PLANTÉ, *Recherches sur l'électricité*; 1885.

(5) GROVE, *Phil. Mag.*, 3<sup>e</sup> série, t. XIV, p. 129; 1839; t. XXI, p. 417; 1842.

Ce sont ces batteries non utilisées encore qui doivent nous occuper maintenant. A cette étude est attachée une certaine importance; car, si la pression ne diminue pas leur force électromotrice et que, au contraire, elle l'augmente, comme le fait prévoir la théorie, ces batteries pourront, comme l'avait déjà proposé John Smith (1), être employées sous pression et devenir ainsi, pour un même espace, des réservoirs beaucoup plus grands de gaz et, par conséquent, d'énergie électrique. Dans ces nouvelles conditions, elles peuvent lutter avec les accumulateurs à lames de plomb et devenir, par suite, d'un intérêt pratique des plus grands.

L'étude de la polarisation des lames de platine à différentes pressions fut entreprise d'abord par Becquerel (2), puis par M. Crova (3), qui trouvèrent des variations de la polarisation à peu près nulles avec la pression. Plus récemment, M. Morley (4) reprit cette étude, mais fut conduit à des résultats trop faibles, qui sont inhérents à sa méthode expérimentale qui, comme celle de ses prédécesseurs, n'est pas exempte de critique. Le problème inverse, c'est-à-dire l'étude de la variation de la force électromotrice d'électrolyse de l'eau sous diverses pressions, fut entrepris par M. von Helmholtz (5) lui-même dès 1888. Ce savant, opérant dans un vide de 10<sup>mm</sup> d'eau, puis sous la pression ordinaire, a trouvé, dans ces conditions, que la force électromotrice minima de décomposition a une valeur répondant bien à celle que lui assigne le calcul.

Mes expériences sont également venues fournir une nouvelle vérification dont je vais soumettre ici les éléments.

La pile à gaz que j'ai employée se compose (*fig. 10*) de deux petits tubes de verre étroits, fermés à l'une de leurs extrémités et contenant chacun une petite lame de platine terminée par un fil de même substance soudé à la partie supérieure des tubes.

L'ensemble de ces deux tubes, complètement remplis d'eau acidulée, plongeait dans une éprouvette également remplie de ce liquide et était placé dans le bloc de compression, d'où n'émergeait que les fils conducteurs. La méthode, suivie pour les mesures, était, à quelques modifications, celle de

(1) JOHN SMITH, *Phil. Mag.*; 1883.

(2) BECQUEREL, *Annales de Chimie et de Physique*, t. XLVIII, p. 230.

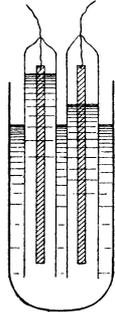
(3) CROVA, *Thèse présentée à la Faculté de Montpellier*; 1862.

(4) MORLEY, *Phil. Mag.*, 5<sup>e</sup> série, t. V, p. 272; 1878.

(5) HELMHOLTZ, *Wiedemann's Annalen*, 1888; *Journal de Physique*, 1889.

crite page 45 ; seulement, pour le cas présent, la force électromotrice comprise entre les deux points S et T est de 2 volts, et c'est elle qui sert à polariser

Fig. 10.



la pile à gaz; en outre, la résistance R (*fig. 7*) est ou supprimée ou très petite : en P était la pile à gaz que nous venons de signaler, et le reste était semblable à ce que nous avons déjà décrit. De cette façon, on mesure la force électromotrice de la pile, soit à la pression ordinaire, soit sous d'autres pressions toujours immédiatement après la polarisation, c'est-à-dire dans des conditions normales. On remarque, à ce propos, que, lorsqu'on comprime une pile polarisée par la méthode que nous venons d'indiquer, sa force électromotrice met à croître un certain temps nécessaire à la nouvelle polarisation normale des lames métalliques sous la pression à laquelle on opère, et que, si l'on ne suivait pas la méthode précédente, on observerait, lors de la compression, comme nous le dirons plus tard et comme l'avaient trouvé M. Morley et les autres expérimentateurs que nous avons signalés plus haut en opérant de cette façon, que la variation de la force électromotrice est très faible; il n'y a pas lieu de s'étonner de ce fait, qui est dû à une partielle dissolution du gaz adhérent aux électrodes, c'est-à-dire à une dépolarisation absolument anormale.

En opérant par la méthode que nous venons d'indiquer, on obtient des résultats très concordants avec ceux donnés par la formule

$$E_0 - E = 0,018868 \zeta \frac{P}{P_0}$$

et dont les valeurs suivent :

Tableau IV.

Pressions.	Augmentation de la f. e. m.	
	calculée.	observée.
atm		
50.....	735	720
100.....	865	845
200.....	997	970
300.....	1072	1040

J'ai, en outre, trouvé, pour la force électromotrice des piles à gaz à la pression ordinaire, des valeurs comprises entre 1<sup>volt</sup>,771 et 1<sup>volt</sup>,778, c'est-à-dire absolument ce qu'avait trouvé M. von Helmholtz pour la force électromotrice minima de décomposition de l'eau à cette pression. Je crois, du reste, que, si l'on construit la pile secondaire, comme je l'ai fait, avec du platine exempt de gaz et recouvert d'un enduit de platine électrolytique et que, en outre, l'eau acidulée soit parfaitement bouillie dans le vide, on retrouve toujours des valeurs comprises entre les nombres donnés précédemment, les écarts observés dans certaines expériences tiennent surtout à la présence de gaz étrangers.

En résumé, l'étude des piles à dégagement gazeux que nous venons de faire nous montre que, pour les faibles pressions, il y a un accord parfait entre la théorie et l'expérience, mais que, aux fortes pressions, les variations de la force électromotrice, au lieu d'être proportionnelles au logarithme népérien de la pression, sont données par l'expression

$$E_0 - E = A \rho + c\rho;$$

le coefficient  $c$  est très petit et tient encore ici probablement à une action secondaire très faible, qui ne prend de l'importance qu'à cause des hautes pressions employées.



## QUATRIÈME PARTIE.

---

### I. — *Étude des piles polarisées.*

Jusqu'ici, nous ne nous sommes occupés que des piles réversibles auxquelles seules la théorie de M. von Helmholtz est applicable. Je me propose de terminer ce travail par l'étude des variations que subit la force électromotrice des piles polarisées, non réversibles par conséquent, sous l'influence de la pression.

Les piles étudiées furent des éléments Volta, à pôle positif formé de cuivre, de plomb, d'étain et de bismuth, et la pile à gaz de Grove incomplètement polarisée. Je me suis servi, pour les mesures relatives à l'élément Volta, du commutateur vibrant décrit page 45. La méthode employée est celle décrite précédemment; il suffit, en se reportant à la *fig.* 8, de supposer simplement les deux vis *a* et *b* réunies l'une à l'autre par une résistance très faible pour avoir schématiquement la représentation des appareils employés. Cette méthode avait pour but, une pile étant polarisée, de la maintenir à son degré de polarisation, même pendant la mesure de la force électromotrice. J'ai, en effet, remarqué que, lorsque la force électromotrice d'une pile est, à cause de la polarisation, voisine de sa valeur minima, si l'on vient à ouvrir le circuit de cette pile, même uniquement pendant le temps nécessaire à l'exécution d'une mesure, on voit la force électromotrice augmenter, et cela d'une façon assez notable. En opérant comme nous l'avons indiqué précédemment, la mesure se fait un temps très court après que la pile a cessé de fonctionner, et, pendant la mesure elle-même, la pile est la moitié du temps en court circuit, c'est-à-dire qu'on est dans les conditions les plus favorables au maintien de la polarisation. Il faudra, en outre, dans ces expériences, conduire les pressions avec beaucoup de soin, de façon à éviter, par des variations trop brusques, des dépolarisations par suite du dégagement partiel des bulles gazeuses situées à la surface du pôle positif.

1° *Pile de Volta à pôle positif de cuivre.* — Nous allons nous occuper d'abord des résultats donnés par une pile Volta montée avec zinc et cuivre immergés dans de l'eau acidulée par l'acide sulfurique.

Les variations obtenues par une telle pile, exempte de polarisation et dont la force électromotrice est, par conséquent, voisine de 1 volt, ont déjà été données, mais je les rappelle ici ; elles sont :

*Tableau I.*

Pressions.	Variations.
100.....	600
200.....	700
300.....	770

Fermons maintenant la pile sur elle-même de façon à la polariser. Lorsque sa force électromotrice est tombée à 0<sup>volt</sup>,42, effectuons la mesure des variations de la force électromotrice avec la pression, suivant la méthode précédemment indiquée, nous trouvons :

*Tableau II.*

Pressions.	Variations.
100.....	60
200.....	78
300.....	90
400.....	100

Continuons à polariser la pile et effectuons une nouvelle série de mesures ; lorsque sa force électromotrice est tombée à 0<sup>volt</sup>,370, nous obtenons :

*Tableau III.*

Pressions.	Variations.
100.....	30
200.....	36
300.....	40

Enfin, si l'on opère plusieurs jours après, lorsque la polarisation est complète et que la force électromotrice de l'élément est tombée à 0<sup>volt</sup>,276, on trouve des variations très faibles indiquées par le Tableau suivant :

*Tableau IV.*

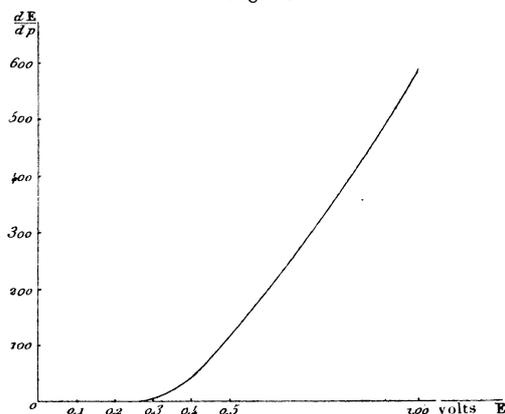
Pressions.	Variations.
100.....	5
200.....	6
300.....	6

Il résulte de la considération de ces Tableaux que :

*Lorsqu'une pile est polarisée, la variation de sa force électromotrice avec la pression est plus faible que celle observée sur cette même pile avant polarisation.*

En outre, si, pour une même pression, 100 atmosphères par exemple, nous construisons une courbe en prenant pour abscisses les valeurs de la force électromotrice de la pile polarisée et pour ordonnées les valeurs de la variation subie par cette pile lorsqu'on la comprime, nous obtenons la courbe ci-dessous (*fig. 11*) :

Fig. 11.



Nous voyons, d'après cette courbe, que :

*Pour une pile polarisée, les variations de la force électromotrice avec la pression sont d'autant plus petites que la force électromotrice primitive est elle-même plus petite, et ces variations sont une certaine fonction parabolique de cette force électromotrice primitive.*

En outre, si nous considérons les résultats donnés à différentes pressions par une pile dont la polarisation est constante, nous observons que :

*Lorsqu'une pile est polarisée, la variation de sa force électromotrice avec la pression a lieu plus rapidement que les logarithmes népériens, et cette variation peut être représentée par une expression de la forme*

$$E_0 - E = A \xi \frac{P}{p_0} + a(p - p_0),$$

c'est-à-dire que la loi des variations est analogue à celle observée sur les

piles non polarisées qui s'écartent, aux hautes pressions, de la forme népérienne.

2° *Pile Volta à pôle positif de plomb.* — En opérant de la même façon avec une pile formée par une lame de zinc et une de plomb plongeant dans de l'eau acidulée par l'acide sulfurique, j'ai trouvé, lorsque la force électromotrice était de 0<sup>volt</sup>,462, les variations suivantes :

Tableau V.

Pressions.	Variations.
100.....	145
200.....	190
300.....	215

Pour une polarisation plus complète et une force électromotrice primitive de 0<sup>volt</sup>,32, j'ai trouvé :

Tableau VI.

Pressions.	Variations.
100.....	70
200.....	90
300.....	105

Enfin, pour une polarisation complète obtenue au bout de plusieurs jours, lorsque la force électromotrice était tombée à 0<sup>volt</sup>,148, les variations devenues très faibles étaient :

Tableau VII.

Pressions.	Variations.
100.....	4
200.....	5
300.....	5

Cette dernière étude, ainsi que les recherches semblables sur les piles de Volta formées avec des pôles positifs en étain et en bismuth, que je ne fais que mentionner, mais qui m'ont donné des résultats analogues, ne font que confirmer les quelques lois que nous avons énoncées relativement aux éléments polarisés.

3° *Pile à gaz de Grove incomplètement polarisée.* — Les remarques que nous venons de faire sur les piles de Volta polarisées s'appliquent aux piles à gaz incomplètement polarisées qui, elles aussi, ne sont pas réversibles.

Ainsi, par exemple, si, après avoir polarisé incomplètement une pile à gaz en ne mettant en liberté que quelques bulles des gaz hydrogène et oxygène, on comprime un tel élément, les variations observées sont très faibles. En outre, les résultats obtenus ne sont pas absolument constants et dépendent de la polarisation initiale; malgré cela, les nombres suivants, qui résultent d'une expérience faite après une polarisation très courte, nous montrent l'ordre de grandeur des variations.

Tableau VIII.

Pressions.	Variations.
100.....	30
200.....	45
300.....	55

Il résulte de là la nécessité absolue d'opérer, pour les mesures relatives aux éléments réversibles, par la méthode du commutateur vibrant, méthode que nous avons indiquée précédemment. Ces résultats expliquent, en outre, comment certains observateurs ont trouvé, pour ces variations, des nombres plus petits que ceux que j'ai trouvés moi-même.

## II. — *Étude des réactions chimiques sous pression.*

L'influence de la pression sur les réactions chimiques ou, en d'autres termes, l'équilibre possible entre une pression et une affinité chimique, sont des faits fort controversés et encore en suspens.

Je me propose ici non de traiter la question au complet, mais de signaler seulement les expériences faites relativement à l'action de l'acide sulfurique sur le zinc à différentes pressions et de dire, dans ce cas, les conséquences auxquelles me portent les expériences décrites dans le paragraphe précédent.

Babinet (1), qui est le premier à avoir étudié l'action de l'acide sulfurique sur le zinc, dit à cet égard : « Si l'on opère en vase clos, lorsque le gaz acquiert une force élastique suffisante, l'action chimique s'arrête; elle est suspendue jusqu'au moment où l'on donne issue aux gaz comprimés dont la force fait, en quelque sorte, équilibre à l'action chimique qui tend à le

---

(1) BABINET, *Annales de Chimie et de Physique*, 2<sup>e</sup> série, t. XXXVII, p. 183.

dégager. » Et ces pressions limites, auxquelles l'acide sulfurique n'a plus d'action sur le zinc, sont, d'après le même auteur, de

33 atmosphères à 25°,

13 atmosphères à 10°.

Beketoff qui, d'une façon analogue, avait essayé de faire éclater des tubes préalablement chargés avec du zinc et de l'acide sulfurique et qui n'était arrivé qu'à des résultats négatifs, posait les mêmes conclusions que Babinet.

Mais, comme le fait remarquer Favre (1), ces observateurs supposaient le phénomène arrêté bien avant qu'il le soit réellement, et cela probablement parce qu'ils faisaient réagir sur le zinc des quantités d'acide sulfurique insuffisantes.

Plus récemment, M. Cailletet (2) a repris cette étude et s'est servi d'un appareil semblable à celui qui lui servait pour liquéfier les gaz et composé d'une pompe hydraulique puissante, mise en communication avec un réservoir en fonte de fer; à celui-ci est adapté un tube de cuivre capillaire, d'une longueur quelconque, qui peut être réuni à un tube de verre fermé, à l'une de ses extrémités, au moyen d'un ajustage à vis. C'est dans ce tube-laboratoire que les expériences sont exécutées. Il est possible, en effet, grâce à la flexibilité du tube de cuivre, de manœuvrer en tous sens l'appareil laboratoire, de s'en servir, en un mot, comme s'il était entièrement libre. Dans ces conditions, M. Cailletet fait réagir l'acide chlorhydrique sur le zinc et constate un ralentissement énorme de la réaction avec la pression.

A côté de ces observations, il en est d'autres qui, au contraire, portent à croire que la pression a peu d'action sur les réactions chimiques. De ce nombre sont les observations de Gmelin (3), de Favre (4) dont les travaux, qui méritent une mention spéciale pour le soin avec lequel ils ont été faits, vont nous arrêter quelques instants.

Favre employait, pour ses expériences, des ampoules en verre à parois très épaisses dans lesquelles il plaçait des cylindres de zinc et de l'acide

---

(1) FAVRE, *Comptes rendus*, t. LI, p. 1028.

(2) CAILLETET, *Comptes rendus*, t. LXVIII, p. 395.

(3) GMELIN, *Handbuch der Chemie*, 4<sup>e</sup> édition, t. I, p. 126.

(4) FAVRE, *loc. cit.*

sulfurique en excès. Voici, du reste, comment il rapporte lui-même une de ses expériences :

« Après avoir introduit des cylindres en zinc, pesés préalablement dans l'ampoule générateur des gaz qui contenait déjà 27<sup>cc</sup> d'acide sulfurique étendu de neuf fois son volume d'eau, on notait le volume d'hydrogène recueilli sur l'eau à la pression atmosphérique, ainsi que la durée de chaque opération. Le gaz dégagé occupait

720 <sup>cc</sup> après	17 <sup>m</sup> ,
908 <sup>cc</sup> après	46 <sup>m</sup> ,
935 <sup>cc</sup> après	1 <sup>h</sup> 45 <sup>m</sup> ;

à ce moment, le dégagement avait presque cessé et le zinc avait perdu 2<sup>gr</sup>, 634 de son poids.

» Dans une seconde série d'expériences, on plaçait la même ampoule, préparée dans les mêmes conditions, entre les deux disques d'un appareil destiné à fermer complètement les ampoules, afin que l'hydrogène dégagé restât confiné dans un espace hermétiquement clos. Dans ce cas, le volume de gaz qui correspondait au poids du zinc dépensé aurait occupé, à la pression atmosphérique,

(I)	608 <sup>cc</sup> après 0 <sup>h</sup> 17 <sup>m</sup> ,
(II)	789 <sup>cc</sup> après 0 <sup>h</sup> 46 <sup>m</sup> ,
(III)	908 <sup>cc</sup> après 1 <sup>h</sup> 45 <sup>m</sup> .

» L'espace, occupé par l'hydrogène ainsi confiné, était mesuré avec soin dans chaque opération, et il était facile de connaître la pression que le gaz exerçait sur le liquide soumis à l'électrolyse. Cet espace était de 7<sup>cc</sup> dans l'opération (I) et de 18 pour les deux autres; d'où il suit que la pression a été de 86<sup>atm</sup> dans la première expérience, de 43 dans la seconde et enfin de 50 dans la dernière. »

Ces expériences montrent une influence de la pression relativement faible, en tout cas beaucoup plus petite que celle signalée par les observateurs cités précédemment.

Enfin, dernièrement, M. Berthelot (1), au sujet des expériences de M. Cailletet, rappelle des résultats auxquels il était arrivé douze ans aupa-

---

(1) BERTHELOT, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXVIII, p. 536.

ravant en opérant d'une façon analogue à Favre. Il résulte de ses expériences, faites jusqu'à  $180^{\text{atm}}$ , que « la pression seule ne paraît pas susceptible d'empêcher le dégagement de l'hydrogène par la dissolution du zinc dans l'acide sulfurique étendu, pas plus qu'elle n'empêche le déplacement du cuivre par le zinc dans le sulfate de cuivre dissous. »

Ces idées sont conformes à celles que nous font naître les résultats que nous avons obtenus dans l'étude des piles polarisées. Supposons, en effet, comme on l'admet en général, que, dans l'attaque du zinc ordinaire par l'acide sulfurique, il se forme entre le zinc pur et les impuretés métalliques qu'il contient, des couples locaux auxquels est dû le dégagement gazeux. Dans ces conditions, lorsqu'un morceau de zinc est attaqué par l'acide sulfurique, nous sommes en présence d'une infinité de petits couples voltaïques polarisés engendrant de l'électricité dont le passage à travers l'eau acidulée pour aller d'un pôle à l'autre est nécessaire au dégagement de l'hydrogène. Il en résulte, dans cette hypothèse, que ce dégagement gazeux est intimement lié à l'intensité des phénomènes électriques. Or nous avons vu que, lorsque la pression augmente, même de grandes quantités, la force électromotrice d'une pile voltaïque polarisée diminue très peu et d'autant moins qu'elle est plus polarisée.

De ce fait il résulte, au premier abord, que l'attaque du zinc par l'acide sulfurique ne doit pas être sensiblement diminuée par une augmentation de pression. Seulement, jusqu'ici, nous avons négligé un fait très important, qui est le dégagement gazeux lui-même.

Lorsqu'on met en présence du zinc pur ou amalgamé et de l'acide sulfurique dans le vide, on observe, comme l'a fait M. Ch. d'Almeida <sup>(1)</sup>, un dégagement gazeux très abondant; à la pression ordinaire, au contraire, il se forme une pellicule gazeuse adhérent au zinc qui n'est pas attaqué. Il est permis d'admettre, dans un même ordre d'idées, que, dans les expériences sous pression faites avec le zinc ordinaire, les bulles gazeuses se dégagent très difficilement, restent à la surface du métal et, constituant une résistance électrique très grande, s'opposent au passage de l'électricité et, par suite, d'un abondant dégagement gazeux. En outre, entre une molécule de zinc et celle d'un autre métal, que nous avons supposées former un couple, existe de l'eau acidulée qui, à haute pression, va devenir une solution très riche

---

(1) CH. D'ALMEIDA, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXVIII, p. 442.

en hydrogène; or il peut se faire que cette solution conduise mal l'électricité et devienne encore une cause de diminution du dégagement gazeux.

En résumé, je crois qu'on peut dire que l'existence de bulles gazeuses ou une autre cause diminuant l'intensité des courants particuliers diminue également l'intensité du dégagement gazeux, mais ne peut l'annuler complètement, à cause de l'existence presque intacte de la force électromotrice des petits éléments.

### *Résumé.*

Les résultats signalés dans les Chapitres précédents nous montrent que, d'une façon générale, pour toutes les piles réversibles mises en observation, les variations de la force électromotrice observées pour des pressions modérées sont parfaitement en accord avec les valeurs données par la théorie de M. H. von Helmholtz.

Aux hautes pressions, il se produit entre les valeurs observées et calculées des écarts d'autant plus grands que les pressions sont plus grandes; c'est ainsi que les variations qui, pour les piles à éléments solides ou liquides, devraient être linéaires, sont représentées par une formule parabolique

$$E_0 - E = ap - bp^2;$$

que, pour les piles à dégagement gazeux, au lieu d'avoir une variation donnée par un logarithme népérien, elle est donnée par une expression de la forme

$$E_0 - E = A \mathcal{L} p + cp;$$

naturellement les coefficients  $b$  et  $c$  sont très petits et ne donnent aux termes additionnels une valeur notable qu'aux hautes pressions. Je crois qu'il est permis de mettre ces divergences qui naissent aux hautes pressions sur le compte d'actions secondaires sur la nature desquelles je ne me prononce pas et dont je me réserve l'étude pour une prochaine Note, mais qui, en tout cas, n'entachent en aucune façon l'exactitude de la théorie de M. von Helmholtz, ni la vérification, dans certains cas étonnante, que lui fournissent aujourd'hui mes expériences.

Dans le cas des piles polarisées, non réversibles, j'ai trouvé des variations de la force électromotrice beaucoup plus faibles que pour les piles précédentes; mais ces variations, dans leur ensemble, obéissent encore à des lois

simples analogues, quant à la forme, à celles signalées pour les éléments non polarisés.

Enfin, appliquant les résultats précédents à l'étude des réactions chimiques sous pression, je crois pouvoir conclure, avec M. Berthelot, qu'une pression ne saurait entraver une réaction et, par conséquent, faire équilibre à l'affinité chimique, qu'elle peut uniquement en diminuer l'intensité.



---

# TABLE DES MATIÈRES

DU MÉMOIRE DE M. H. GILBAULT.



	Pages.
INTRODUCTION .....	5
PREMIÈRE PARTIE. — EXPOSÉ THÉORIQUE GÉNÉRAL .....	6
DEUXIÈME PARTIE. — ÉTUDE DES PILES A ÉLÉMENTS SOLIDES ET LIQUIDES.....	17
I. — Méthodes et dispositions expérimentales.....	17
II. — Étude de l'élément Daniell.....	24
III. — Étude de l'élément Warren de la Rue et Müller.....	33
IV. — Étude de l'élément Lalande et Chaperon .....	36
V. — Étude de l'accumulateur Planté.....	38
VI. — Étude de l'élément Gouy.....	41
TROISIÈME PARTIE. — ÉTUDE DES PILES A ÉLÉMENTS GAZEUX.....	43
I. — Méthode et disposition expérimentale .....	43
II. — Élément Volta .....	46
III. — Élément Bunsen.....	51
IV. — Piles à gaz.....	53
QUATRIÈME PARTIE.....	57
I. — Étude des piles polarisées.....	57
II. — Étude des réactions chimiques sous pression.....	61
RÉSUMÉ.....	65

