

(53.) H.F.u. f. 167 (1,22)

THÈSE

DE CHIMIE.

PROFESSEURS. MM. THIÉRY, de BLAINVILLE, COMTE PREVOST, DEMAS, AUGUSTE SAINT-HILAIRE, LIBRI, DESPÉRES.

SUR LES

DÉCOMPOSITIONS QU'ON OPÈRE PAR LA PILE,

PROFESSEURS. MM. THIÉRY, de BLAINVILLE, COMTE PREVOST, DEMAS, AUGUSTE SAINT-HILAIRE, LIBRI, DESPÉRES, GÉOPHROY SAINT-HILAIRE, MIRBEL, BOUILLÉ.

PAR N. A. G. MAUROCORDATOS (GREC),
Né au Fanar (Constantinople).



PARIS.

IMPRIMERIE DE FAIN ET THUNOT,
IMPRIMEURS DE L'UNIVERSITÉ ROYALE DE FRANCE,
Rue Racine, n° 4.

1839.



H. F. A. M. H. (1855)

THÈSE
DE CHIMIE.

PROFESSEURS.

MM. THENARD, doyen.
LACROIX.
BIOT.
POISSON.
FRANCEUR.
BEUDANT.
GEOFFROY SAINT-HILAIRE.
MIRBEL.
PONCELET.
POUILLET.

PROFESSEURS ADJOINTS.

MM. de BLAINVILLE.
comte PREVOST.
DUMAS.
AUGUSTE SAINT-HILAIRE.
LIBRI.
DESPRETZ.

SUPPLÉANTS.

MM. LEFÉBURE DE FOURCY.
DECHENNEL.
BALLARD.
MILNE EDWARDS.



PARIS

IMPRIMERIE DE PAIN ET THUROT

IMPRIMERIE DE L'UNIVERSITÉ ROYALE DE FRANCE

des Sciences, n. 4.

1855

278

H. R. 1911. 10. 20

A MON FRÈRE

GEORGES A. MAUROCORDATOS,

PROFESSEUR A L'UNIVERSITÉ D'ATHÈNES.

Témoignage d'estime et d'amitié.

THÈSE

SUR LES

DÉCOMPOSITIONS QU'ON OPÈRE PAR LA PILE.

1. La pile est, sans contredit, l'instrument le plus puissant que possède la physique actuelle, celui qui a conduit à la découverte des faits les plus importants et les plus curieux. On lui doit la connaissance des rapports qui lient le magnétisme à l'électricité, et la chimie n'est pas la science à qui elle ait rendu le moindre service; en effet, elle lui a révélé l'existence d'une foule de corps simples, et a contribué pour beaucoup à faire voir nettement le rôle que l'oxygène joue dans la plupart des phénomènes chimiques.

Si, en augmentant l'intensité de la pile, on augmente indéfiniment sa puissance de décomposition, l'expérience a fait voir qu'en diminuant suffisamment cette intensité, elle acquiert des propriétés toutes nouvelles en permettant d'obtenir à l'état cristallin des corps que l'on n'avait encore trouvés ainsi que dans la nature.

Nous nous proposons d'exposer les principales décompositions chimiques produites par la pile. Nous traiterons successivement de la décomposition de l'eau, des alcalis, des acides et des sels.

2. Nicholson et Carlisle se sont livrés les premiers à des recherches sur les actions chimiques de la pile. Dans le cours de leurs expériences, ils crurent avoir senti une odeur particulière; désirant savoir à quoi ils devaient l'attribuer, ils mirent entre les deux pôles un tube rempli d'eau, et ils placèrent les deux fils interpolaires en cuivre à une certaine distance l'un de l'autre. Ils observèrent alors un dégagement de bulles gazeuses qui apparurent à l'extrémité électro-négative. Quant à l'extrémité électro-positive, le fil se ternit peu à peu, et devint orangé foncé, puis noir. En recueillant le gaz

ainsi dégagé, ils constatèrent que c'était de l'hydrogène. L'eau donc avait été décomposée, et son oxygène avait terni le fil de cuivre au pôle positif. Carlisle répéta la même expérience en colorant l'eau avec la teinture bleue de tournesol, et observa que la liqueur se colorait en rouge jusqu'à la hauteur de l'extrémité électro-positive, et le reste conservait la couleur bleue. Il y avait donc eu transport d'un acide au pôle électro-positif. Il se forme encore d'autres produits accessoires pendant la décomposition de l'eau : de la soude, suivant quelques-uns ; suivant d'autres, du muriate de soude ; Desormes dit que l'eau distillée donne de l'ammoniaque à l'un des pôles et de l'acide muriatique à l'autre. Brougnatalli soutint qu'il y avait production d'un acide particulier, auquel il donna le nom d'acide électrique.

3. Voilà où en étaient les choses, lorsqu'en 1800 Davy annonça qu'en prenant deux tubes remplis d'eau, et communiquant entre eux par des substances végétales lorsque l'on plongeait dans chacun des verres un fil d'or, on obtenait du côté du pôle positif du chlorure de ce métal, mais il ne tarda pas à s'apercevoir que l'acide chlorhydrique devait être attribué à la plante, et qu'en établissant la communication de deux verres au moyen de fils de coton préalablement lavés par une faible dissolution d'acide nitrique, l'effet n'avait plus lieu. En opérant pendant longtemps dans le même vase, ce dernier paraissait corrodé, ce qui expliquait la présence de la soude dans la décomposition de l'eau ; il fut confirmé dans sa manière de voir par l'absence de la soude, lorsqu'on opérait dans des vases en or. Telle fut aussi l'opinion de MM. Biot, Wollaston et Thenard, qui s'étaient occupés de ce sujet.

4. Néanmoins comme cette opinion trouvait encore des contradicteurs, Davy se livra à une série de recherches sur ce sujet, et les communiqua à la Société royale en décembre 1806. Il prit deux coupes cylindriques d'agate de $\frac{1}{4}$ de pouce cube chacune, les fit bouillir pendant quelques heures dans l'eau distillée, puis les mit en communication par le moyen d'une mèche d'amiante blanche et transparente qui avait été traitée de même ; elles furent remplies d'eau distillée et exposées après cela par le moyen de deux fils de platine au courant de l'électricité d'une pile composée de cent cinquante paires de disques de cuivre et de zinc de 4 pouces carrés, et rendue active par une solution d'alun. Après quarante-huit heures on examina le

résultat : le papier teint avec le tournesol, étant plongé dans le tube qui contenait le fil positif, il rougit et il constata la présence de l'acide hydrochlorique. Le papier teint avec le curcuma, plongé dans l'autre tube, prit une couleur bien plus foncée; cette propriété subsistait encore après une forte ébullition, et paraissait devenir plus active à mesure que la liqueur était réduite par l'évaporation. Autant qu'il était possible d'en juger par la faible quantité recueillie, cette liqueur contenait de la soude. Ce fait l'étonna fortement, car il pensait avoir évité la présence du sel marin par l'emploi du quartz; mais en répétant plusieurs fois l'expérience sur les mêmes corps, il acquit la certitude que la présence d'une partie de l'alcali devait être attribuée à une petite quantité de sel marin qui se trouvait dans le quartz. Quant au reste de l'alcali, quelle substance pouvait le fournir, si ce n'est l'eau elle-même?

Pour s'en assurer, Davy prit deux cônes d'or creux contenant à peu près vingt-cinq grains d'eau chacun; ils furent remplis d'eau distillée, mis en communication avec une mèche d'amiante, et exposés à l'action d'une forte pile; la quantité d'acide augmenta continuellement pendant l'expérience, de manière qu'au bout de vingt-quatre heures l'eau du tube positif était très-acide au goût, ce qui paraissait tenir à la présence de l'acide nitreux mêlé avec du gaz nitreux. L'eau du tube négatif offrit des propriétés alcalines, mais qui demeurèrent à peu près constantes pendant tout le temps de l'expérience, et l'évaporation fit voir qu'il y avait encore de l'alcali fixe. Donc l'eau doit contenir en très-petite quantité une substance capable de produire l'alcali et qui est bientôt épuisée.

Il restait à savoir si cette substance avait été transportée par la distillation, ou si elle se formait par quelque autre cause durant l'opération. Pour éclaircir ce dernier point, il évapora lentement un litre de l'eau distillée dont il avait fait usage, et il trouva un résidu salin qui lui parut être un mélange d'azotate de soude et d'azotate de plomb; il est vraisemblable que le plomb provenait du tube condensateur de l'alambic. Or, en remplissant les deux cônes d'or avec de l'eau obtenue par cette seconde distillation, il n'y avait au bout de deux heures aucun effet produit sur le papier de curcuma par l'eau du tube négatif; cependant il y en avait un très-faible sur le papier de tournesol, mais qui disparaissait en le faisant chauffer fortement pendant deux ou trois minutes.

Donc, s'il y avait quelque substance alcaline, ce ne pouvait être que de l'ammoniaque.

Si, pendant l'expérience précédente, on introduit dans le tube négatif une très-petite portion de la substance obtenue par l'évaporation, son effet est évident; car, en moins de cinq minutes, la couleur du papier de curcuma est changée en un brun assez vif. Donc, la substance capable de produire l'alcali a été transportée par la distillation.

Dans toutes les expériences précédentes, il y a eu production d'un acide qui paraissait être de l'acide nitreux et d'un peu d'alcali volatil. Il était naturel d'expliquer la présence de ces corps par la combinaison de l'oxygène et de l'hydrogène, à l'état naissant, avec l'azote de l'atmosphère tenu en dissolution dans l'eau. Pour vérifier la justesse de cette explication, Davy introduisit sous le récipient de la machine pneumatique les deux cônes d'or remplis de l'eau obtenue par la seconde distillation; il épuisa l'air jusqu'à $\frac{1}{64}$ de la quantité primitive, et soumit pendant huit heures cette eau à l'action de la pile. L'eau du tube négatif ne produisit pas d'effet sur le tournesol faiblement rougi, mais celle du tube positif donna une teinte rouge à peine perceptible; la petite quantité d'azote restée paraissait suffisante pour expliquer la production observée. Il a répété l'expérience d'une manière plus décisive en faisant deux fois le vide, et en remplissant l'espace d'hydrogène; après vingt-quatre heures le liquide de l'un et l'autre tube n'altéra en aucune manière la teinture de tournesol. Sa manière de voir était donc vraie, et l'on voit que l'eau chimiquement pure ne contient que de l'hydrogène et de l'oxygène. Il sera donc facile maintenant de se rendre compte des produits que l'on obtient lorsqu'on opère dans des vases de natures diverses.

Un vase en cire donne de la soude et de la potasse, et l'acide qu'il fournit est un mélange de muriatique, nitrique et sulfurique. Si l'on prend des vases en sulfate de chaux cristallisée, en sulfate de baryte, de strontiane ou en fluat de chaux, et d'autres substances également cristallisées, on obtient au pôle positif l'acide, au pôle négatif la base qui entre dans la composition de ces substances. Il obtint des résultats analogues avec le basalte, l'azéolithe compacte, la lépidolithe et d'autres minéraux.

Décomposition des alcalis par la pile.

5. La pile s'était donc montrée à Davy comme un instrument de décomposition très-puissant. Il pensa alors qu'en soumettant les alcalis à son action, il parviendrait à isoler leurs radicaux. Et il fut ainsi conduit à une des plus grandes découvertes de l'époque moderne. Il prit d'abord les bases à l'état de dissolution dans l'eau ; mais il ne tarda pas à s'apercevoir que l'eau était un obstacle au phénomène. Il soumit alors la potasse en fusion ignée à l'action de la pile. Pendant toute la durée de l'expérience, on vit au fil négatif une lumière très-intense, et à son extrémité une colonne lumineuse qui paraissait due à la production d'une matière combustible. Mais dans cette expérience le fil de platine était fortement attaqué au pôle négatif, en sorte qu'il lui a été impossible de recueillir la matière combustible. En conséquence il dut employer l'électricité, et comme moyen de fusion et comme moyen de décomposition.

Pour y parvenir, il prit des morceaux de potasse solide qu'il humecta légèrement, afin de les rendre conducteurs, puis ils furent posés sur une plaque de platine qui communiquait avec le pôle positif d'une pile de deux cent cinquante paires, et le circuit fut fermé au moyen d'un fil de platine. Il y eut action très-vive, la potasse se fondit aux deux pôles. Au côté négatif il n'y eut pas dégagement de gaz, mais il y paraissait des globules métalliques très-brillants, qui brûlaient avec explosion et flamme au moment de leur formation ; ceux qui n'étaient pas brûlés se ternissaient rapidement et se transformaient en potasse. Ce principe inflammable était donc le radical de la potasse. La soude présenta les mêmes phénomènes ; mais il fallut une action voltaïque plus forte pour produire la décomposition. Ces substances décomposent l'eau, absorbent son oxygène, et possèdent toutes les propriétés des métaux, excepté pourtant la pesanteur spécifique, car ils sont moins denses que l'eau.

Quelque temps après, le docteur Seebeck trouva qu'ils pouvaient former les amalgames, ce qui permit à Davy de les obtenir en plus grande quantité. En opérant d'une manière analogue sur la baryte et la strontiane, il remarqua les mêmes effets ; néanmoins il ne put les obtenir isolés. En

soumettant de même l'acide barique à l'action de la pile, il vit paraître à l'extrémité négative une substance d'une couleur foncée qu'il prit pour le radical de cet acide.

Par des procédés divers, il essaya d'obtenir les radicaux des métaux terreux, mais il ne réussit pas complètement. Ils furent isolés pour la première fois en 1808, par MM. Berzélius et le docteur Pontin, en mettant les terres en contact avec le mercure et en électrisant la masse négativement. Ce procédé réussit bien pour la baryte, la chaux et la strontiane; mais avec la magnésie, l'amalgame a été plus difficile à obtenir. L'opération réussit mieux lorsqu'on emploie à la place de la magnésie son sulfate un peu humecté. La zircôme, l'alumine, la glucine et la silice, soumises au même mode de traitement, ne conduisirent Davy à aucun résultat. Mais, en faisant usage de l'affinité du potassium pour les métaux de ces derniers oxydes, il réussit à les obtenir (1).

De là il conclut que toutes les bases terreuses n'étaient que de véritables oxydes métalliques.

6. On voit d'après ce qui précède combien les découvertes et les idées de Davy contribuèrent à la connaissance parfaite et intime des corps, dont la composition était inconnue jusqu'alors. C'est à lui qu'on doit attribuer en grande partie l'état où se trouve la chimie moderne. Sans la connaissance de la composition des alcalis et des terres, il était impossible d'avoir des idées justes sur la constitution des sels et de toutes les substances où ces corps entraient.

Les autres oxydes métalliques présentent des phénomènes analogues. L'alcool, que l'on regarde comme une base organique, étant soumise à l'action de la pile lorsqu'il contient $\frac{1}{500}$ de potasse caustique, il y a déga-

(1) L'expérience a été disposée de la manière suivante : il mit dans un creuset de platine un mélange d'une partie de silice et de six parties de potasse qu'il maintint en ignition, et établit ensuite la communication avec la grande pile ; le creuset fut mis en rapport avec le pôle positif et le menstrue alcalin avec le pôle négatif, au moyen d'une tige de platine ; il se fit aussitôt une effervescence, et des globules brillants s'élevèrent à la surface. Il se forma ainsi des écailles métalliques autour du fil négatif ; elles blanchissaient au contact de l'air et faisaient effervescence avec l'eau. Quelques gouttes d'acide hydrochlorique précipitèrent sur-le-champ de la silice.

gement de gaz seulement au pôle négatif. On s'est assuré que ce gaz était un mélange d'hydrogène pur et d'un peu d'air atmosphérique qui se trouvait à l'état de dissolution dans l'alcool. Si on opère sur de l'alcool qui n'a pas subi l'effet du contact de l'air, alors on peut obtenir de l'hydrogène pur. C'est donc l'eau qui est décomposée. L'hydrogène se porte au pôle négatif, et l'oxygène au pôle positif, où il produit des phénomènes secondaires, et en effet, on observa que la liqueur devient rougeâtre, ce qui doit être attribué à la formation d'un peu de résine. On obtient les mêmes résultats en substituant à la potasse du chlorure de calcium, du nitrate de chaux et de l'iodure de potassium. Si on veut opérer sur de l'alcool pur, il faut se servir d'une pile suffisamment forte, à cause du peu de conductibilité de l'alcool.

L'éther sulfurique a été soumis aux mêmes actions, mais on n'a pu obtenir que des résultats négatifs; soit seul, soit tenant en dissolution de la potasse, du sublimé corrosif, de l'acide chromique ou du chlorure de platine, il n'a jamais donné aucun résultat. On pourrait conclure de là qu'il n'y a pas d'eau toute formée dans l'éther, car, s'il y en avait, il est probable qu'elle aurait été décomposée de la même manière qu'elle l'est dans l'alcool.

Action de la pile sur les acides.

7. Il est facile de concevoir, d'après ce qui précède, le genre d'action que la pile exerce sur les acides. L'acide nitrique concentré, qui est bon conducteur, est décomposé avec dégagement d'oxygène au pôle positif et formation d'oxyde d'azote et d'acide nitreux au pôle négatif; ce dernier se manifeste par la coloration qu'il donne à l'acide nitrique. En étendant l'acide d'une fois son volume d'eau, on observe un dégagement d'hydrogène sur la lame négative, provenant de la décomposition de l'eau.

Une dissolution d'acide sulfureux donne lieu à une décomposition d'eau, par conséquent à un dégagement d'oxygène et d'hydrogène, mais l'oxygène, en arrivant au pôle positif, se combine avec l'acide sulfureux et le transforme en acide sulfurique, tandis que l'hydrogène réduit au pôle négatif l'acide sulfureux avec formation d'eau et dépôt de soufre. Un phénomène analogue arrive lorsqu'on opère sur l'acide sulfurique.

L'acide hydro-chlorique donne du chlore au pôle positif, qui, réagissant sur la lame de platine qui s'y trouve, la transforme en chlorure. Les acides hydriodique et hydrobromique même action que l'acide chlorhydrique. L'acide fluorhydrique n'éprouve aucune action; il n'y a que l'eau qui soit décomposée. L'acide acétique ne se décompose pas lorsqu'il est seul; en ajoutant un peu d'acide sulfurique, afin de le rendre conducteur, il développe une certaine quantité déterminée d'hydrogène du côté négatif, tandis qu'au côté positif on recueille un mélange d'un peu d'oxygène et d'oxyde de carbone avec de l'acide carbonique. De plus, il paraît qu'une portion de l'acide est décomposée par l'oxygène au pôle positif, et produit des réactions secondaires. Les acides ferro-cyanique et sulfo-cyanique donnent lieu à un dégagement de cyanogène. Les autres acides donnent aussi lieu à des réactions analogues.

Décomposition des sels par la pile.

8. Dans la décomposition des sels par la pile, l'acide est transporté au pôle positif et la base au pôle négatif. Tel est le principe général qui se modifie dans certains cas, mais d'une manière toujours facile à expliquer. Lorsqu'on soumet un nitrate à l'action de la pile, celui de potasse ou d'ammoniaque, par exemple, il y a formation de différents produits, suivant la concentration des liqueurs.

Les chlorures donnent du chlore au pôle positif, la base et l'hydrogène au négatif. Les bromures, les iodures et les fluorures produisent des effets analogues. Le cyanure de potassium fondu donne du cyanogène du côté positif; il en est de même des autres cyanures sulfo-cyanures et ferro-cyanides. Les acétates donnent lieu à des résultats secondaires, à cause de l'acide acétique. Ainsi, par exemple, l'acétate de soude se décompose premièrement en soude et acide acétique. L'acide est décomposé comme nous l'avons indiqué précédemment. Si l'on soumet une dissolution de sulfure alcalin à l'action d'une faible pile dans une des branches d'un tube en U, dont l'autre renferme de l'eau dans laquelle plonge le pôle négatif, le sulfure et l'eau sont tous les deux décomposés, le soufre et l'oxygène se transportent au pôle positif, la potasse et l'hydrogène au pôle négatif, mais le

soufre et l'oxygène forment au pôle positif de l'acide hypo-sulfureux, sulfureux et sulfurique, et ce dernier donne lieu à du sulfate de potasse, qui se décomposerait à son tour, si l'action était soutenue et forte. Les persulfures éprouvent la même action, si ce n'est un dépôt de cristaux de soufre, qui a lieu vers la lame positive.

Si nous prenons des dissolutions des sels de manganèse, de fer, d'étain, de zinc, d'arsenic, d'antimoine, de plomb, de mercure, d'argent, d'or, de platine, la lame négative se couvre de pellicules métalliques; la base est donc elle-même décomposée. Si on soumettait à l'expérience des solutions de titane, de nickel, de cobalt, d'urane, de chrome, etc...., il n'y aurait pas de réduction sensible. En soumettant à l'action d'une pile qui n'a pas besoin d'être forte une dissolution de sulfate ou de chlorure de fer, le métal est réduit et se dépose sur la lame négative en couches ou en cristaux. Cet effet est complexe et provient de l'action de la pile sur le sel et de la réduction de son oxyde par l'hydrogène de l'eau décomposée. L'oxyde de zirconium peut être réduit par des moyens analogues, et on obtient le métal cristallisé. Même remarque à l'égard du glucinium, de l'yttrium et du titane. On fait usage dans ces expériences d'une pile de trente paires, ou de deux ayant le même nombre d'éléments, ce qui prouve qu'avec des forces électriques peu intenses, aidées des affinités chimiques convenablement choisies, on peut produire les plus grands effets possibles de décomposition.

En indiquant tous ces procédés, nous ne voulons point dire que ce sont ceux qu'on emploie pour l'extraction des métaux mentionnés. La chimie nous a donné depuis des moyens plus commodes et qui les fournissent en plus grande quantité; mais c'est par ces moyens qu'ils furent découverts. A raison de cette circonstance, nous les avons rapportés ici, et en même temps comme présentant une belle application de la pile.

9. La décomposition des sels solubles donne des phénomènes de transport très-curieux; pour les constater, Davy mettait les dissolutions salines dans des coupes de quartz réunies par des fils d'amiante et en communication avec les pôles en platine de la pile. En opérant sur des sels neutres qui pouvaient coexister, les acides furent transportés dans la capsule positive, et les bases dans la négative. La séparation devenait complète par la continuation de l'opération pendant un temps suffisant.

En se servant d'une capsule de sulfate de chaux, et d'une d'agate remplie d'eau pure, et communiquant, la première avec le fil positif, et la seconde avec le négatif, la chaux fut transportée dans la capsule négative, et l'acide sulfurique resta dans celle de sulfate de chaux. La communication des deux capsules par un tube rempli d'eau pure, donna lieu aux mêmes phénomènes.

Davy fit encore l'expérience suivante : il prit trois capsules, remplit les deux extrêmes de muriate de soude et celle intermédiaire de sulfate d'argent. En établissant le circuit, il observa que la soude se rassemblait au pôle négatif et l'acide chlorhydrique au positif; de plus, l'acide en traversant la dissolution argentique, formait un précipité de chlorure d'argent, et la soude en forme un d'oxyde, de là il a conclu que, lorsque les éléments du sel décomposé traversaient une dissolution susceptible de donner un sel insoluble, ce sel se formait. Il remarqua néanmoins que la combinaison insoluble ne se formait plus lorsque le courant était trop rapide.

Dans toutes ces expériences, pour que la décomposition et le transport s'effectuent, il faut que la matière qui doit être transportée puisse former, soit avec l'eau, soit avec les matières qui s'y trouvent, un composé soluble. En effet, prenons deux tubes, faisons-les communiquer par de l'argile humectée, plaçons dans l'un de l'eau rendue préalablement conductrice, et dans l'autre une dissolution de nitrate de cuivre. Plongeons dans le dernier le pôle positif d'une pile, et dans le premier le négatif, le nitrate ne sera pas décomposé, l'oxyde de cuivre ne pouvant être transporté au pôle négatif à cause de son insolubilité dans l'eau, mais si on change les pôles du vase, il y aura alors décomposition du sel, l'acide nitrique pouvant se combiner avec l'eau et être transporté à l'autre pôle. Il y a d'autres circonstances qui empêchent la décomposition d'avoir lieu. Ainsi, par exemple, si on verse dans un tube communiquant avec le pôle négatif une dissolution de sulfate de cuivre, et dans l'autre une de nitrate de potasse, l'eau est décomposée, et l'acide nitrique du nitrate est mis à nu. La potasse du salpêtre en arrivant au pôle négatif, réagit sur le sulfate qui s'y trouve, il y a formation d'un sulfate double de potasse et de cuivre. Tant qu'il y a assez de sulfate et une quantité suffisante de nitrate dans le tube positif, les choses continuent à se passer ainsi; mais aussitôt que l'une de ces substances

est épuisée, la décomposition du sulfate double commence, et l'action se prolonge jusqu'à ce que tous les acides soient transportés au pôle positif, et les oxydes au négatif. Si l'on continuait à faire agir la pile d'une façon soutenue et intense, une partie de l'oxyde de cuivre se décomposerait, et il y aurait dépôt de cuivre métallique par l'action simultanée de l'hydrogène et de la pile.

On voit, d'après ce qui précède, que les divers sels sont décomposés à des époques différentes, et que les actions de la pile s'exercent de préférence sur les sels les plus solubles.

10. Telles sont en résumé les principales décompositions chimiques qui s'opèrent par la pile. On voit que les services qu'elle a rendus à la chimie sont immenses; c'est à elle qu'est due la connaissance des métaux alcalins et terreux, celle de la composition de l'eau et d'un grand nombre d'acides, d'oxydes et de sels.

Vu et approuvé par le doyen de la Faculté des Sciences,

BARON THENARD.

Le 1^{er} juin 1839.

Permis d'imprimer,

*L'inspecteur-général des études chargé de l'administration
de l'Académie de Paris.*

ROUSSELLE.

25 (54.)
THÈSE H. P. u. f. 167 (1, 23).

DE PHYSIQUE.

**SUR LES CAUSES
DE LA PRODUCTION DE L'ÉLECTRICITÉ
DANS LA PILE,**

PAR N. A. G. MAUROCORDATOS (GREC),
Né au Fanar (Constantinople).



PARIS.

IMPRIMERIE DE FAIN ET THUNOT,
IMPRIMEURS DE L'UNIVERSITÉ ROYALE DE FRANCE,
Rue Racine, n° 4.

—
1839.



PROFESSEURS.

MM. THENARD , doyen.
LACROIX.
BIOT.
POISSON.
FRANCŒUR.
BEUDANT.
GEOFFROY SAINT-HILAIRE.
MIRBEL.
PONCELET.
POUILLET.

PROFESSEURS ADJOINTS.

MM. de BLAINVILLE.
comte PREVOST.
DUMAS.
AUGUSTE SAINT-HILAIRE.
LIBRI.
DESPRETZ.

SUPPLÉANTS.

MM. LEFÉBURE DE FOURCY.
DECHENNEL.
BALLARD.
MILNE EDWARDS.



PARIS

IMPRIMERIE DE PAUL ET THÉOPHILE

MEMBRONS DE L'UNIVERSITÉ ROYALE DE FRANCE

1830

1830

118

A MON PÈRE

ET

A MA MÈRE.

Témoignage d'un profond respect et d'une éternelle reconnaissance.

THÈSE

SUR LES CAUSES

DE LA PRODUCTION DE L'ÉLECTRICITÉ

DANS LA PILE.

1. Quoique la pile ait rendu de très-grands services, de plus grands services peut-être qu'aucun autre instrument de physique, sa théorie est loin d'être établie d'une manière incontestable. Presque dès l'origine on a émis deux opinions sur la cause des phénomènes électriques qui se passent dans la pile ; d'abord l'opinion de l'illustre inventeur, puis celle qui consiste à regarder ces phénomènes comme le résultat d'actions chimiques. Dans ces derniers temps, la théorie chimique semble avoir prédominé ; un grand nombre de travaux ont été faits dans le but d'en démontrer la vérité, et cependant il ne paraît pas que la question soit tout à fait vidée.

L'une ou l'autre de ces deux théories est-elle la véritable ? ou bien chacune d'elles n'exprime-t-elle qu'une partie du phénomène ? c'est ce que nous nous proposons d'examiner. Cette thèse sera donc divisée en trois parties : dans la première, nous exposerons les idées de Volta ; dans la deuxième, la théorie chimique ; et dans la troisième, nous dirons à quoi nous attribuons le développement de l'électricité dans la pile.

PREMIÈRE PARTIE.

2. Coutugno rapporte qu'un élève en médecine, en disséquant une souris, sentit une commotion électrique lorsqu'il vint à toucher les nerfs avec un scalpel. Cette observation, qui date de 1786, passa sans qu'on y attachât

aucune importance jusqu'en 1790, époque où Galvani, professeur à l'université de Bologne, reconnut qu'une grenouille convenablement préparée éprouve de vives commotions lorsqu'on met ses muscles et ses nerfs lombaires en communication au moyen d'un arc métallique. Galvani pressentit tout de suite l'importance de ce fait. Dès lors, il s'attacha à l'étudier sous toutes les faces. Il vit que les contractions étaient moins vives chez les animaux vivants que chez les animaux tués récemment; que les animaux vieux, ayant les muscles blancs, sont plus propres à ces expériences que les animaux jeunes. L'électricité statique, l'électricité des nuages, produisant des contractions analogues, il crut devoir conclure que dans les expériences précédentes elles étaient dues à la réunion d'une électricité animale existant dans les muscles et les nerfs; il considéra ces deux parties du corps comme les deux armatures d'une bouteille de Leyde; en les réunissant au moyen d'un bon conducteur, tel qu'un arc métallique, il y avait donc recomposition des deux fluides; il trouva en même temps qu'un arc composé de deux métaux était meilleur conducteur qu'un arc formé d'un seul métal.

3. Cette dernière circonstance, qui ne fixa pas beaucoup l'attention de Galvani, est néanmoins très-importante; car elle suggéra à Volta une explication de ces phénomènes tout à fait différente de celle de Galvani, puisque les convulsions ne se manifestent que très-rarement avec un arc d'un seul métal, tandis qu'on les reproduit à coup sûr et beaucoup plus longtemps avec un arc composé de métaux différents; il en conclut que le principe d'excitation résidait dans les métaux. Ce principe est de nature électrique, puisque les corps mauvais conducteurs arrêtent sa transmission. Volta conclut alors que le contact des métaux différents produit une faible électricité, qui, se transmettant à travers les organes de la grenouille, détermine les commotions observées. Galvani soutenait que cette manière de voir n'était pas la véritable, puisque les commotions sont produites par la réunion des nerfs et des muscles au moyen d'un arc composé d'un seul métal, ou bien en jetant une grenouille récemment disséquée sur un bain de mercure pur. Volta lui répondit que les métaux employés n'étaient jamais complètement purs, et que d'ailleurs les instruments tranchants dont on se sert pour la dissection de l'animal laissaient des traces métalliques

suffisantes pour produire les commotions observées. Galvani ne se rendit pas, il poussa la précaution jusqu'à préparer les organes de la grenouille avec des lames en verre affilées en couteau; il obtint encore des convulsions, mais seulement dans le cas où l'irritabilité est extrêmement vive. Enfin, après avoir préparé la grenouille avec ces précautions, il réussit à produire des contractions par le seul contact des muscles et des nerfs de l'animal même. Mais Volta lui répondit que s'il se développe de l'électricité par le seul contact de deux métaux, il est également possible qu'il s'en développe par le contact de deux substances quelconques, comme les muscles et les nerfs. Le principe serait toujours le même; seulement la quantité d'électricité développée varierait avec les substances mises en contact.

Le nouveau fait de Galvani n'a donc conduit qu'à une généralisation de l'idée de Volta.

4. Wels, de son côté, remarqua qu'en prenant un métal pur, s'il n'y avait aucune action, en frottant l'un des bouts sur un autre métal, les particules qui s'attachaient à ce métal produisaient une masse d'électricité assez considérable pour manifester les contractions. Toutes ces expériences étaient donc favorables aux idées de Volta; de son côté, il travaillait également à justifier son explication.

D'après lui, si l'on prend deux disques de nature différente polis, non vernis, et isolés par un manche en verre, qu'on les mette en contact et qu'on les sépare à diverses reprises, et en faisant communiquer à chaque fois l'un des disques, et toujours le même, avec le plateau collecteur de l'électromètre condensateur, on observe des signes d'électricité sur l'électromètre. Il faut, pour que cette expérience réussisse, que le disque avec lequel on touche le plateau soit de même nature que lui; car, sans cela, l'effet produit par le nouveau contact compliquera les résultats.

On a objecté à Volta que l'électricité dégagée dans l'expérience précédente était due à la pression ou au frottement; pour détruire cette objection, il procéda de la manière suivante: En soudant ensemble deux morceaux, l'un de zinc et l'autre de cuivre, on a un système qui doit être dans un état électrique permanent, et, s'il ne donne pas des signes sensibles d'électricité, cela doit être attribué à la faible tension qu'a ce fluide lors de l'équilibre du système. Mais si l'on tient la partie zinc à la main, tandis

qu'on touche le plateau cuivre d'un condensateur avec la partie cuivre, alors l'espèce d'électricité qui se trouve sur le zinc s'en va dans le sol, tandis que la portion développée sur le cuivre s'accumule par l'action connue de cet instrument, et on voit s'écarter les deux pailles de l'électromètre. Or, dans cette manière d'opérer, on ne peut attribuer le dégagement de l'électricité ni à la pression ni au frottement. Mais si on touchait le plateau cuivre avec la partie zinc en tenant le côté cuivre à la main, il n'y aurait aucun effet. Cela doit être attribué à ce qu'aux deux extrémités du barreau zinc, il tend à se développer de l'électricité qui, étant de la même nature, se repousse, et, par cela même, il y a nullité d'effet. Il n'est pas nécessaire que les deux soudures soient égales en surface; une lame de zinc en contact par l'une de ses extrémités avec une lame de cuivre, et par l'autre avec un simple fil du même métal, n'a produit aucun effet. Si on touche le plateau avec un métal seulement, il y aura, par la même raison, production d'électricité. Tous les métaux soumis au même mode d'expérimentation ont conduit à des résultats analogues.

Les métaux ne sont pas les seuls corps qui développent ainsi de l'électricité. Il résulte d'un grand nombre d'expériences que deux substances quelconques, mises en contact, donnent également lieu à un dégagement d'électricité. Sans nous engager dans le détail de ces expériences, celles que nous avons rapportées justifient suffisamment la manière de voir de Volta.

5. La quantité d'électricité développée varie avec la nature des substances mises en contact, et Volta admettait que les dégagements produits par des substances non métalliques étaient assez faibles pour pouvoir être négligés dans tous les cas; en conséquence, il considéra deux classes de corps, les uns électromoteurs et les autres simples conducteurs.

Il appelait électromoteurs ceux qui, par le simple contact, possèdent la propriété de décomposer une partie du fluide naturel, et de le maintenir séparé par ce qu'il appelait la force électromotrice. Les corps simplement conducteurs sont ceux qui possèdent, à un degré très-faible, la force électromotrice, mais qui peuvent transmettre l'électricité développée par la première cause.

En second lieu, il admettait qu'en représentant par $+1$ l'électricité positive développée sur l'un des métaux, et par -1 celle négative dé-

veloppée sur l'autre, la différence $+ 2$ entre ces deux quantités d'électricité était la mesure de la force électromotrice ; de manière que si l'on vient à changer ce système d'une certaine quantité d'électricité positive $+ 2a$, cette quantité se partagerait également entre les deux plaques. Il y aura $a + 1$ d'électricité sur l'une et $a - 1$ sur l'autre, et la différence entre ces deux quantités sera encore égale à $+ 2$.

6. Voilà les idées qui conduisirent Volta à la découverte de la pile dont nous allons actuellement donner la théorie :

La pile est composée d'une suite d'éléments renfermant chacun deux métaux d'un pouvoir électro-moteur assez grand, et d'un corps simplement conducteur ; ces éléments sont disposés les uns au-dessus des autres et forment une espèce de colonne. Supposons que les deux métaux employés soient du cuivre et du zinc, et désignons par c, z, h , ces deux métaux et la substance conductrice. Prenons un couple cz et faisons communiquer c avec le sol, il se développera par le contact des deux métaux une certaine quantité d'électricité, la négative s'en ira dans le sol, et la positive restera sur le zinc en quantité suffisante pour faire équilibre à la force électromotrice ; soit a cette quantité, si on place sur le couple le conducteur h , il enlèvera par communication une partie d'électricité au zinc, l'équilibre ne sera établi qu'au moment où ce conducteur aura la même tension que le premier zinc ; si on place sur h un nouveau couple $c'z'$, ce nouveau système, considéré comme simplement conducteur, se chargera d'une quantité d'électricité a ; mais par l'effet du nouveau contact, il se développera une nouvelle quantité d'électricité, de manière que la différence entre c' et z' soit encore égal à a ; donc, en définitive, le dernier cuivre contiendra une quantité d'électricité égale à $2a$. Si on continue de raisonner de la manière que nous venons d'indiquer, on voit sans peine que s'il y a n couples placés ainsi, le $n^{\text{ième}}$ zinc sera chargé d'une quantité d'électricité libre qui sera représentée par na ; ainsi, les différentes parties de la pile seront chargées comme il suit :

$z, z', z'', z''' \dots z^{(n)}$	$a, 2a, 3a \dots na$
$c, c', c'', c''' \dots c^{(n)}$	$0, a, 2a \dots (n-1)a$
$h, h', h'', h''' \dots h^{(n-1)}$	$a, 2a, 3a \dots na$

Si on renversait la pile de façon que le zinc communiquât avec le sol, et

que le cuivre fût à l'extrémité, il serait chargé d'électricité négative, et les relations précédentes subsisteraient toujours. Si je conserve la notation indiquée, en calculant la quantité d'électricité dont la pile est chargée, on trouvera que les plaques successives de zinc contiennent $a, 2a, 3a, \dots, na$ d'électricité, et que les plaques en cuivre contiendront $0, a, 2a, \dots, (n-1)a$.

7. En supposant les rondelles assez minces pour pouvoir être négligées, et en faisant la somme des termes de ces deux progressions arithmétiques, on aura la quantité totale d'électricité contenue dans l'appareil.

Cette quantité sera représentée par

$$\frac{n(n+1)a}{2} + \frac{n(n-1)a}{2} = n^2a.$$

Ainsi la charge totale sera proportionnelle au carré du nombre des paires.

Si la pile, au lieu de communiquer avec le sol, était isolée, alors l'une des moitiés serait chargée d'électricité positive, et l'autre d'électricité négative. Les deux conditions auxquelles elle devrait satisfaire sont :

1° Que la somme de l'électricité développée soit nulle ;

2° Que la différence entre l'état électrique des deux plaques métalliques de deux couples successifs quelconques soit égale à une quantité constante a .

Si, d'après ces principes, on calcule la tension de l'électricité à l'extrémité de la pile, on trouvera qu'elle est moitié de ce qu'elle eût été, si la pile eût communiqué avec le sol. Les principes précédents en rendent parfaitement compte.

8. Néanmoins, lorsqu'on a voulu vérifier par l'expérience les conséquences mathématiques de cette théorie, on a trouvé un désaccord tel qu'il exige de toute nécessité que les principes sur lesquels nous nous sommes fondés soient modifiés.

Nous avons admis :

1° Que la différence de l'état électrique des deux métaux d'un même couple est constante, quelle que soit leur position dans la pile. Ce principe n'a pas été démontré par Volta, et la plupart des physiciens le regardent comme inexact. Nous devons néanmoins ajouter que M. Biot assure avoir ouï dire à Coulomb que ses expériences le confirmaient.

2° Les liquides en contact avec les métaux ne sont pas simplement

conducteurs , comme nous l'avons supposé. En effet , si on en prend une pile composée d'éléments fer et zinc, et ayant pour liquide conducteur de l'acide sulfurique , on trouve que les pôles changent lorsqu'on substitue le sulfure de potassium à l'acide.

3° Les conducteurs employés ne sont pas parfaits , et opposent à la propagation du fluide une résistance dont il fallait tenir compte.

4° Nous avons négligé l'influence du milieu dans lequel la pile fonctionne. Pepys assure pourtant que la présence de l'oxygène est nécessaire à la production de l'électricité au point qu'il y a nullité d'effet dans le gaz azote. Ces conclusions doivent être un peu modifiées d'après les expériences de MM. Biot et F. Cuvier; ils ont reconnu que la pile fonctionne dans l'azote , mais avec une intensité bien moins grande que dans l'air et surtout dans l'oxygène.

De tout cela il résulte que les principes énoncés par Volta sont trop absolus et qu'il a négligé plusieurs circonstances importantes du phénomène.

La plus importante de toutes celles qui lui ont échappé est l'action chimique. L'examen de cette action formera la seconde partie de la dissertation.

DEUXIÈME PARTIE.

9. Crève de Mayence est le premier qui attribua à des actions chimiques le développement de l'électricité dans la pile; il pensait que dans l'expérience de la grenouille l'eau en contact avec les métaux était décomposée à cause de la plus grande affinité de l'oxygène pour le métal que pour l'hydrogène. Valli remarqua que, dans la même expérience , les effets cessent au bout d'un certain temps, et qu'ils recommencent aussitôt qu'on change l'armature de place. Enfin , Fabroni , en 1792, présenta à l'académie de Florence, un travail dans lequel il traite de l'action des métaux entre eux, et il tira de là une théorie des phénomènes galvaniques.

10. Nous allons décrire les faits importants qu'il a remarqués. Il observa d'abord que le mercure pur conservait son éclat métallique, tandis que ses alliages s'oxydaient tous rapidement. L'étain et ses alliages ont présenté des effets analogues. En visitant le musée de Cortone, il remarqua

des inscriptions étrusques gravées sur des lames de plomb pur et qui étaient restées intactes, tandis que les médailles en plomb de Florence, quoique très-soigneusement conservées, avaient été réduites en poussière blanche à cause d'un peu d'étain et d'arsenic qu'elles contenaient. Il admit alors le principe que les métaux avaient une action chimique les uns sur les autres ; il comparait les deux métaux à deux réactifs chimiques, et si dans la plupart des cas ils paraissaient indifférents, cela devait être attribué, d'après lui, à la faiblesse des actions chimiques et à la grande force de cohésion. Cette cohésion, disait-il, devenant plus faible par le contact des deux métaux, l'oxygène de l'air, a alors une action sur l'un d'eux. C'est à cause de cela, dit-il, qu'il y a besoin de feu pour former les alliages, et ce feu ne sert qu'à vaincre la cohésion.

11. Se fondant sur ces faits, il admit qu'il y avait action chimique sur l'arc galvanique, lorsque se manifestaient les contractions de la grenouille ; d'ailleurs il y avait de l'électricité produite, donc le dégagement de l'électricité était dû à l'action chimique. Quant à la production de l'électricité au moyen de deux plateaux, il expliquait ce phénomène par de faibles actions chimiques capables néanmoins de produire de très-grands dégagements d'électricité.

12. Nous ne pouvons pas révoquer en doute l'existence des actions chimiques dans la pile, mais il nous reste à démontrer que ces actions développent de l'électricité. Nous allons examiner successivement les différents cas qui peuvent se présenter. Pour constater le dégagement de l'électricité, on fera usage d'un galvanomètre très-sensible ; aux deux extrémités de son fil en cuivre, on met des pinces en platine ou des cuillères du même métal selon l'état de la substance dont on veut essayer l'action.

1^o Action de l'eau.

13. Considérons en premier lieu les actions de l'eau sur les alcalis, les acides et les sels. Lorsque l'acide est solide on en met un morceau entre les pinces en platine, et on le plonge dans l'eau pure renfermée dans la cuillère du même métal. Si l'acide est liquide, on y plonge une éponge de platine qu'on retire pour la replonger dans l'eau distillée qui se trouve

dans la cuillère. Il y a alors courant allant de l'eau à l'acide et augmentant à mesure que l'eau se charge de plus en plus d'acide, le courant arrivera à un maximum, puis diminuera, et enfin sera nul lorsque la dissolution sera complètement effectuée. Même procédé d'expérimentation pour les alcalis; l'eau prend l'électricité positive et l'alcali la négative. Tout cela est conforme à ce que nous savions sur le rôle que joue l'eau dans ces combinaisons.

Si nous considérons son action sur les dissolutions salines, nous remarquerons que si elles sont acides ou basiques, l'eau joue le même rôle que s'il s'agissait simplement d'acides ou de bases. Enfin l'action que l'eau exerce sur les sels neutres est très-faible; nous avons jugé à propos de traiter de l'action de l'eau en premier lieu par la raison qu'il est impossible d'éviter sa présence dans un grand nombre de cas; il fallait donc étudier comment elle intervenait dans les résultats observés.

2° *Action des acides sur les diverses substances.*

14. Nous allons commencer par celles qu'ils exercent sur les métaux. Plongeons dans de l'acide nitrique, l'un après l'autre, les bouts en cuivre du galvanomètre, il y a un courant qui indique que le bout plongé le premier prend l'électricité positive. Ce courant est-il dû à l'action chimique ou bien à l'inégalité de température produite par elle, à cause de la différence de son intensité? Pour résoudre cette question, je plonge dans un bon conducteur de l'acide nitrique, par exemple, les deux bouts d'un fil en or ou platine, dont la température soit inégale, et qui communiquent avec les extrémités des fils du multiplicateur; il y aura courant, allant du bout froid au bout chaud. Si on compare le résultat de cette expérience avec celui de la précédente, on verra que si la chaleur était la cause du développement de l'électricité dans la première, le courant aurait été en sens contraire. Ainsi, la différence de température aux deux extrémités du fil s'opposerait à la production du courant tel qu'on l'observe, au lieu de la favoriser. Ce courant est donc dû à l'action de l'acide sur le métal, et cela se voit mieux encore par l'expérience suivante.

Si on plonge les deux fils d'or à la même température dans l'acide ni-

trique, il n'y a pas de courant; mais si on verse deux gouttes d'acide hydro-chlorique à côté de la partie du fil immergé, il y a production d'électricité, le bout attaqué s'électrise négativement, et l'acide positivement. Cependant, dans les expériences précédentes, la présence du sel formé peut influencer sur les résultats obtenus.

On évite cet inconvénient en opérant comme il suit : dans deux capsules on verse une dissolution de nitrate de cuivre et on plonge dans chacune d'elles une lame de cuivre dont les extrémités communiquent avec les fils du galvanomètre : dans cet état, il n'y a pas d'action; mais si l'on verse quelques gouttes d'acide nitrique dans l'une des capsules, il y a courant qui doit être attribué à l'action de l'acide sur du métal, et qui va du métal dans le liquide. Les mêmes faits se passent avec les autres métaux en choisissant convenablement leurs dissolutions. Les sulfates néanmoins présentent une anomalie quant à la direction du courant avec des métaux qui décomposent l'eau. On peut aussi, au moyen de procédés analogues, démontrer l'existence d'un courant lors de l'action d'un acide sur deux métaux différents, et s'assurer que le métal le plus attaqué s'électrise négativement. Afin d'éviter complètement le contact immédiat de deux métaux, on peut envelopper le métal qui sera attaqué dans du papier joseph et le tenir par une pince de platine.

15. Voyons maintenant l'action des acides sur les alcalis.

On peut démontrer en ce cas la production d'un courant électrique, soit en remplissant deux capsules, l'une d'une dissolution acide et l'autre d'une dissolution alcaline, en établissant la communication entre elles et en plongeant dans chacune de ces capsules un fil en platine qui communique avec le galvanomètre, ou bien en mettant dans une cuillère en platine l'une des dissolutions, et en y plongeant une lame de platine mouillée préalablement avec l'autre; la lame communiquerait avec l'un des bouts du galvanomètre et la cuillère avec l'autre bout. Il faut dans toutes ces expériences laver bien les vases et surtout les lames de platine.

Nous ajouterons, qu'en examinant l'action des acides les uns sur les autres, on trouve qu'ils jouent les uns par rapport aux autres le rôle de bases ou d'acides. Ainsi, par exemple, l'acide phosphorique est le plus

électro-positif de tous les liquides. On ne peut néanmoins établir aucune règle générale à cet égard.

3° *Action des dissolutions salines entre elles.*

16. Les dissolutions des sels neutres ne produisent aucun effet, et leurs doubles décompositions s'opèrent sans dégagement d'électricité; on peut facilement démontrer ce fait en prenant deux capsules, mettant dans l'une du nitrate de baryte et dans l'autre du sulfate de potasse, réunissant les deux capsules au moyen d'une mèche de coton, et faisant plonger dans chacune un des bouts du galvanomètre. Ces résultats pouvaient être prévus, car M. Faraday a démontré que dans la décomposition les corps prennent un état électrique inverse de celui qu'ils avaient dans la combinaison; donc lorsque les sels se décomposeront, chacun dans leurs éléments prendra une certaine quantité de l'une des électricités, tandis que par l'effet de la nouvelle combinaison, chacun des mêmes éléments se chargera d'une certaine quantité d'électricité précisément égale et contraire.

17. Dans toutes ces actions, nous avons vu les corps qui jouent le rôle d'acide, prendre l'électricité positive, et celui qui joue le rôle de base la négative. Cela se vérifie encore dans les autres phénomènes chimiques, par exemple celui de la combustion.

Dans cette action, l'oxygène prend l'électricité positive, et le combustible la négative. Pour constater ce dégagement d'électricité, M. Pouillet opère de la manière suivante: il prend un gros charbon qu'il place à quelques centimètres au-dessous du plateau inférieur de l'électromètre condensateur, le fait communiquer par sa partie inférieure avec le sol, et l'enflamme à sa partie supérieure. L'acide carbonique, ainsi dégagé, venant toucher la surface du plateau inférieur, dépose son électricité, et la condensation s'opère; on obtient ainsi l'électricité positive. Si on voulait obtenir l'électricité négative, il faudrait faire toucher au charbon, par sa partie inférieure, le plateau supérieur, et activer la combustion par un courant d'oxygène, afin que la séparation du charbon et de l'acide carbonique eût lieu très-promptement.

M. Pouillet examina ensuite les effets électriques produits par la com-

bustion de l'hydrogène. En la faisant arriver par un tube, et l'enflammant à son extrémité, puis entourant la flamme d'une spirale en platine qui ne la touchât pas, et faisant communiquer cette spirale avec l'électromètre, il y a eu développement d'électricité positive. En prenant une spirale beaucoup plus petite, et en la mettant tout entière dans la flamme, on obtint des signes d'électricité négative.

Ainsi, dans la combustion, le combustible s'électrise négativement, et le comburant positivement.

La combustion de l'alcool produit des effets analogues. Néanmoins, il faut bien remarquer que l'effet est ici complexe, et que l'électricité est due en grande partie aux phénomènes thermoélectriques. Pour rendre ce fait évident, il suffira de chauffer la spirale dans l'intérieur de la flamme, de la retirer, puis de la mettre en communication avec un tube de verre assez chaud pour être conducteur, et on verra qu'il y aura encore des signes électriques qui se manifesteront sur l'électromètre condensateur. M. Pouillet a prouvé également qu'il y avait dégagement d'électricité dans le phénomène de l'évaporation de l'eau lorsqu'elle contenait en dissolution des substances acides basiques ou salines. Ces phénomènes doivent être attribués, soit à la décomposition de ces substances, soit à la séparation de l'eau qui se trouve en combinaison avec elle. Pour ne pas être induit en erreur en faisant ces expériences, il faut tenir compte de l'espèce d'électricité que doit prendre chacun des éléments eu égard à la décomposition qui a lieu, et prendre également en considération la nature du vase qui, en opérant la décomposition de l'eau, peut faire varier les résultats comme Saussure l'a fait voir par une série d'expériences que nous nous abstiendrons de citer ici.

18. Il y a aussi dégagement d'électricité dans les décompositions que subit l'eau oxygénée, lorsqu'on y projette certains corps. Ces actions sont de deux espèces, les unes chimiques et les autres dues à la simple présence des corps. Pour constater le dégagement de l'électricité dans ces cas, on peut opérer à la manière ordinaire, qui consiste à attacher à l'une des extrémités du galvanomètre une cuillère en platine, y verser de l'eau oxygénée, puis attacher à l'autre extrémité une éponge de platine et la plonger dans la cuillère. Il y a sur-le-champ courant allant de l'éponge dans l'eau

oxygénée ; s'il était dû à la simple élévation de température, le courant devrait avoir lieu en sens inverse ; car l'éponge de platine s'échauffe plus. L'expérience se fait de la même manière pour l'or en éponge, ou bien en mettant le métal très-divisé sur une lame et en y projetant de l'eau oxygénée.

Dans tous ces faits, le dégagement de l'électricité est dû à deux causes, qui sont, 1° l'oxydation du métal ; 2° la décomposition du bioxyde. Le courant observé est égal à la somme ou à la différence de ces deux courants. Les effets électriques produits par l'action du bioxyde d'hydrogène sur les alcalis et les oxydes s'expliquent d'une manière tout à fait analogue.

19. D'après ce qui précède, il est établi d'une manière irrécusable que, dans toute action chimique, il y a dégagement d'électricité.

Wollaston fut un des premiers qui soutinrent l'action chimique ; il vit que l'électricité ordinaire produit les mêmes effets. Il alla même jusqu'à soutenir que l'électricité due au frottement devait être attribuée aussi à des actions chimiques. Ce dernier fait a été reconnu inexact par les expériences de M. Pécelet. Wollaston attribuait également à des actions chimiques très-faibles le développement de l'électricité dans les expériences des deux plateaux métalliques de Volta.

20. Les actions chimiques ne peuvent être révoquées en doute dans la pile. En partant de ce point de vue, on pourrait donner la théorie de cet instrument de la manière suivante : ici encore il y a un fait et un principe à admettre ; le fait consiste en ce qu'il y a dégagement d'électricité dans les actions chimiques, et le principe, c'est que, une fois que l'électricité est séparée, elle éprouve une résistance inégale à traverser les deux milieux différents dans lesquels elle se trouve, et à former de nouveau de l'électricité naturelle. Si cette résistance n'existait pas, ou si elle était égale, les effets électriques ne pourraient être appréciés.

Cela étant établi, considérons une pile à auges, afin de nous rendre plus clairs ; dans chaque case, le zinc sera attaqué, et, par cette action chimique, il se développera de l'électricité ; la négative ira dans le zinc et la positive dans l'acide. Il y aura autant de sources d'électricité qu'il y a de plaques de zinc. L'électricité positive, conduite par l'acide et par le cuivre, ira composer du fluide naturel avec l'électricité négative dégagée sur la

lame de zinc de la case voisine. Il y aura donc de l'électricité libre dans les cases extrêmes, et il s'en accumulera jusqu'à ce que la résistance que lui offre la pile soit vaincue par l'attraction que les deux fluides exercent l'un sur l'autre. Et alors les tensions extrêmes acquerront une limite qu'elles ne dépasseront pas, et il y aura ainsi constamment du fluide qui traversera la pile soit en partie, soit en totalité, pour former du fluide naturel. Il y aura donc du fluide qui sera répandu dans toute la pile, et la quantité qu'il y aura sera de plus en plus petite en partant de l'extrémité. Si la pile était isolée, chaque moitié serait chargée d'électricité d'une nature différente.

Si elle communiquait au sol par une de ses extrémités, elle serait chargée par le fluide accumulé à l'autre extrémité, et il y en aurait sur chaque paire une certaine quantité proportionnelle à la résistance qu'il éprouve pour traverser les autres paires et pour s'écouler dans le sol. On conçoit maintenant pourquoi la tension aux pôles de la pile augmente avec le nombre des paires, et pourquoi l'effet produit est variable avec ce nombre et l'intensité de l'action chimique.

TROISIÈME PARTIE.

21. Après les nombreuses expériences que nous venons de citer, tant en faveur du contact que des actions chimiques, nous croyons nécessaire de résumer tous ces faits et d'indiquer en même temps notre manière de voir.

Nous commencerons par dire qu'on peut expliquer par les actions chimiques soit fortes et visibles, soit très-faibles, et par cela même difficiles à constater, le développement de l'électricité dans toutes les expériences que nous avons citées. Mais dans les sciences exactes, on doit éviter de rapporter à des actions occultes, mal définies et indéterminées, des faits qui peuvent se rattacher à un seul principe fondamental et susceptible d'une définition bien nette, dont l'étendue et les conséquences peuvent être exprimées mathématiquement. Ainsi, nous admettons que les actions chimiques dégagent d'énormes quantités d'électricité. Mais nous croyons que le contact en dégage aussi, et que la force électromotrice n'a pas seulement existé dans l'imagination de Volta et de ses adhérents. Comment, en effet, pourrions-nous admettre que les substances minérales, telles que le platine, l'or,

le fer oligiste, le peroxyde de manganèse, le cobalt arsenical, et tant d'autres qui existent depuis si longtemps à la surface de la terre, et qui ont résisté aux intempéries des saisons et à la destruction des siècles, aient pu subir des altérations chimiques, qui, quelque faibles qu'elles fussent, auraient dû néanmoins, à cause de leur continuité, finir par devenir sensibles. On a soutenu que l'expérience de Volta, constatant le dégagement de l'électricité, au moyen de deux plateaux métalliques et isolés, ne se vérifiait pas toujours; cette assertion n'est pas vraie, pourvu qu'on opère convenablement. M. Pécelet l'a prouvé dans ces derniers temps, en employant un électromètre plus sensible que ceux employés jusqu'à présent. Avec de pareils instruments, le peroxyde de manganèse et l'or donnent toujours une déviation très-sensible; il en est de même du platine et de l'or.

Afin que l'expérience soit à l'abri de toute objection, on opérera de la manière suivante : on prendra un disque de zinc recouvert de plusieurs couches de vernis de gomme-laque, excepté en deux points, à l'un desquels on soude une tige de platine, et dont l'autre est recouvert exactement d'un disque de verre, afin que l'air ne touche nulle part directement au plateau. L'appareil est placé ainsi dans une cage de verre contenant des substances desséchantes, par exemple, de la chaux vive. Si maintenant on touche avec le doigt mouillé le plateau inférieur du condensateur qui est en or, et avec l'autre doigt la tige de platine, on trouvera que l'appareil est chargé d'électricité négative et le zinc d'électricité positive.

Dans cette expérience, les plaques ne peuvent pas subir l'influence de l'atmosphère, excepté pourtant si on soutenait que l'action de l'air est encore sensible à travers les couches de la gomme-laque; cette dernière objection a été faite par M. Delarive, et il s'appuyait sur ce que l'effet est nul lorsque la couche a acquis une épaisseur suffisante. Mais ce résultat était facile à prévoir; car si la couche du vernis est trop forte, il est évident que l'action par influence doit être nulle. Cette objection est donc tout à fait inadmissible. M. Pfaff a fait également une expérience décisive; il prit un condensateur formé d'un disque de zinc et d'un autre de laiton, enduits tous les deux d'une couche mince de vernis de succin, et dont l'un était vissé sur l'électroscope à feuilles d'or. En établissant un contact métallique entre les deux disques, il trouva après la séparation que celui de zinc était chargé

d'électricité positive, et celui de laiton d'électricité négative. Il observa que le résultat était le même en opérant dans le vide, dans l'air bien desséché, dans l'azote, l'hydrogène et d'autres gaz qui ne peuvent exercer aucune action chimique sur le zinc. M. Delarive lui répondit que peut-être l'effet était dû à la faible pression exercée par le plateau supérieur sur le vernis de l'inférieur, et que, de plus, on ne pouvait jamais avoir la certitude qu'un gaz est complètement sec, et qu'alors l'action chimique pouvait être attribuée à une faible quantité de vapeur qui y est contenue. La même remarque peut être faite par rapport au vide. Toutes ces objections de M. Delarive, quoique très-ingénieuses, ne doivent pas être admises.

Et puis, d'où proviendrait cette répugnance à admettre le développement de l'électricité par le seul contact? les phénomènes thermo-électriques ne sont-ils pas dus à une différence dans l'état moléculaire de deux parties d'un même corps? Si donc cette différence dans l'état des molécules de la même nature suffit pour produire de l'électricité, pourquoi ne pourrait-on pas admettre que le contact de corps différents en produit aussi? Les faits que nous venons de citer en dernier lieu nous paraissent prouver jusqu'à l'évidence qu'il y a dégagement d'électricité par l'effet seul du contact. D'ailleurs nous reconnaissons que cette cause est la moins influente des deux dans le dégagement de l'électricité de la pile; néanmoins elle est susceptible d'une définition plus rigoureuse, et partant on pourrait en tirer plus facilement des conséquences mathématiques.

Vu et approuvé par le doyen de la Faculté des Sciences,

BARON THENARD.

Le 4^{er} juin 1839.

Permis d'imprimer,

*L'inspecteur-général des études chargé de l'administration
de l'Académie de Paris,*

ROUSSELLE.

PARIS.—IMPRIMERIE DE FAIN ET THUNOT,

IMPRIMEURS DE L'UNIVERSITÉ ROYALE DE FRANCE,

Rue Racine, 4, près de l'Odéon.