

N<sup>o</sup> D'ORDRE

248.

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR

LE DOCTORAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR M. FRANÇOIS RAOULT,

PROFESSEUR DE PHYSIQUE AU LYCÉE IMPÉRIAL DE SENS.



1<sup>re</sup> THÈSE. — ÉTUDE DES FORCES ÉLECTROMOTRICES DES ÉLÉMENTS VOLTAÏQUES.

2<sup>e</sup> THÈSE. — PROPOSITIONS DE CHIMIE DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 19 Mai 1863, devant la Commission  
d'Examen.

MM. BALARD,

*Président.*

P. DESAINS,

H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE,

*Examineurs.*

PARIS,

MALLET-BACHELIER, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DE L'ÉCOLE IMPÉRIALE POLYTECHNIQUE, DU BUREAU DES LONGITUDES,

Quai des Augustins, 55.

1863.

# ACADÉMIE DE PARIS.

## FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

**DOYEN** ..... MILNE EDWARDS, Professeur. Zoologie, Anatomie,  
Physiologie.

**PROFESSEUR HONORAIRE**... PONCELET.

<b>PROFESSEURS</b> .....	DUMAS.....	Chimie.
	N.....	Physique.
	DELAFOSSÉ.....	Minéralogie.
	BALARD.....	Chimie.
	LEFÉBURE DE FOURCY...	Calcul différentiel et intégral.
	CHASLES.....	Géométrie supérieure.
	LE VERRIER.....	Astronomie.
	DUHAMEL.....	Algèbre supérieure.
	N.....	Anatomie, Physiologie comparée, Zoologie.
	LAMÉ.....	Calcul des probabilités, Physique mathématique.
	DELAUNAY.....	Mécanique physique.
	C. BERNARD.....	Physiologie générale.
	P. DESAINS.....	Physique.
	LIOUVILLE.....	Mécanique rationnelle.

<b>AGRÉGÉS</b> .....	BERTRAND.....	} Sciences mathématiques.
	J. VIEILLE.....	
	PELIGOT.....	} Sciences physiques.

**SECRETARE** ..... E. PREZ-REYNIER.

---

# PREMIÈRE THÈSE.

---

## ÉTUDE DES FORCES ÉLECTROMOTRICES DES ÉLÉMENTS VOLTAÏQUES.

---

### INTRODUCTION (1).

---

Quelle est l'origine de la chaleur et de l'électricité qui se manifestent dans toutes les actions chimiques; quelles sont les lois qui président à l'évolution de ces agents et à leur transmutation?

Ampère pense que la chaleur résulte de la combinaison des atmosphères électriques dont il suppose tous les atomes entourés; d'après lui, le mouvement électrique précède toujours la production de la chaleur et il en est la cause exclusive.

On sait avec quelle faveur cette hypothèse a été accueillie dès son apparition. « La théorie proposée par Ampère, dit M. Dumas (2), satisfait aux conséquences des phénomènes connus. L'électricité des atmosphères explique à la fois la production de chaleur et de lumière qui se manifeste dans toutes les combinaisons vives et le mouvement électrique qui les accompagne toujours. L'électricité des molécules mêmes explique à son tour la stabilité des combinaisons; enfin, les phénomènes de décomposition se conçoivent par la restitution des atmosphères électriques dont les molécules libres sont toujours enveloppées. »

L'hypothèse d'Ampère donne lieu à des objections sérieuses, et ce n'est pas sans raison que plusieurs physiciens refusent d'en admettre l'exacti-

---

(1) Dans cet ouvrage, les paragraphes traitant des sujets neufs sont marqués d'un double astérisque (\*\*); les paragraphes contenant des résultats nouveaux sur des questions déjà examinées sont marqués d'un astérisque simple (\*).

(2) *Chimie*, t. I<sup>er</sup>.

tude (1). Mais, si l'on songe qu'elle est encore partagée par des hommes éminents et dont les opinions font, à juste titre, autorité; que d'ailleurs toutes les hypothèses ingénieuses ou hardies qu'on a proposées pour la remplacer, sans être aussi claires, donnent lieu à plus de difficultés, on conviendra qu'elle mérite, même encore aujourd'hui, d'être prise en très-sérieuse considération, et que dans des recherches sur les phénomènes physiques qui accompagnent les combinaisons, elle peut être un excellent guide.

Pour ces raisons, je me suis, au début de mes recherches, placé autant que possible dans les idées d'Ampère; j'ai entrepris de soumettre à l'épreuve de l'expérience les propositions principales qui se rattachent à sa théorie, et pour cela j'ai fait des recherches galvanométriques et calorimétriques.

Les premières seules sont terminées, et ce sont elles que je sou mets ici à la Faculté sous le titre d'*Étude des forces électromotrices*.

On y trouvera plusieurs observations qui confirment la théorie d'Ampère et qui sont de nature à la faire considérer autrement que comme une ingénieuse fiction. Telles sont, par exemple, celles qui prouvent *que la recombinaison des électricités dégagées au moment de la combinaison est une condition nécessaire de l'action chimique, et que cette recombinaison des fluides, toujours difficile et quelquefois impossible d'une manière directe, se fait avec facilité par l'intermédiaire d'un métal* (2), principe qu'Ampère devait admettre pour expliquer le dégagement de l'électricité dans les actions chimiques, mais qui, jusqu'à présent, n'avait été appuyé d'aucun fait. Telles sont aussi les observations qui mettent pour la première fois en évidence une conséquence immédiate et nécessaire de l'hypothèse des atmosphères électriques, savoir : *qu'il existe une relation entre l'action électromotrice qu'exerce un composé et les actions électromotrices qu'exercent ses composants quand on les place dans les mêmes circonstances que lui* (3).

Il ne reste plus à démontrer que l'origine exclusivement électrique de la chaleur des combinaisons, pour que la théorie d'Ampère atteigne le plus haut degré de probabilité.

(1) M. Becquerel la repousse complètement comme incompatible avec les faits qu'il a observés. Il croit « qu'elle ne doit être conservée dans la science que comme un monument de la sagacité de son auteur. » (*Traité de Physique*, 1842.)

M. Grove ne lui est pas plus favorable : « ... D'autres veulent que la chaleur provienne de l'union des atmosphères d'électricité positive ou négative que l'on suppose entourer les atomes des corps; mais c'est entasser hypothèse sur hypothèse. » (*Corrélation des forces physiques*, 1856.)

(2) Chapitre IV de cet ouvrage. n° 88.

(3) Chapitre IV, n° 85.

M. Joule (1) est le premier, et jusqu'à présent le seul, qui ait cherché à démontrer par l'expérience directe que *la chaleur des combinaisons est entièrement d'origine électrique*. Après avoir établi que les quantités de chaleur dégagées par un courant électrique dans les différentes parties d'un circuit sont entre elles comme les résistances de ces parties, il mesure la chaleur produite dans le conducteur extérieur d'un couple de Smée; puis il calcule celle que le courant produit dans le couple même en raison de sa résistance. Additionnant ces quantités de chaleur, il trouve une somme égale à la chaleur produite lors de la décomposition de l'eau acidulée par le zinc, déduction faite toutefois de celle due à la combinaison de l'oxyde de zinc avec l'acide sulfurique; car il admet avec Faraday que cette combinaison ne donne lieu à aucun courant électrique, les électricités dégagées se recomposant sur place. Or ceci n'est pas exact, puisque la force électromotrice de l'élément de Smée dépend de la nature du liquide excitant; elle est très-différente, suivant que ce liquide est l'acide sulfurique étendu ou une dissolution de potasse. Au reste, M. Favre a démontré directement que, dans l'élément de Smée, la combinaison de l'oxyde de zinc et de l'acide sulfurique prend une part notable à la production du courant. D'après cela, on ne peut pas considérer les expériences de M. Joule comme démontrant le principe en question.

Si la chaleur des combinaisons est tout entière voltaïque, les forces électromotrices doivent être proportionnelles aux différences des équivalents calorifiques des composés formés et détruits dans les électromoteurs. Plusieurs physiciens ont cherché à vérifier cette conséquence.

M. J. Reynauld (2) a calculé, d'après les données de MM. Favre et Silbermann (3), quelles quantités de chaleur se dégagent dans l'élément Daniell et dans l'élément de Grove pour la dissolution d'un équivalent de zinc, en admettant que les actions chimiques concourant à les produire sont exclusivement: dans l'élément Daniell, la sulfatation du zinc et la décomposition du sulfate du cuivre, et dans l'élément de Grove, la sulfatation du zinc et la décomposition de l'acide azotique. D'un autre côté, il a mesuré par sa méthode d'opposition les forces électromotrices de ces éléments *avant le courant*, et, par suite, *avant toute action chimique du côté des liquides réducteurs*; et il a trouvé pour le rapport des forces électromotrices un nombre très-peu différent du rapport des quantités de chaleur. Mais il faut remarquer qu'*avant*

(1) Bibliothèque universelle de Genève. — *Archives de l'Électricité*, t. II, 1842.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XLIV, 3<sup>e</sup> série; 1855.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXXVII, 3<sup>e</sup> série.

*le courant* la force électromotrice de l'élément de Grove ne correspond point à l'action chimique pour laquelle la quantité de chaleur a été calculée : avant le courant, en effet, il n'y a aucune décomposition de l'acide azotique. Quand cet acide est décomposé par le courant, la force électromotrice est beaucoup plus faible, surtout s'il est étendu comme dans l'expérience de M. J. Reygnauld : la force électromotrice peut diminuer d'un tiers ; dans ce cas, il y a disproportion complète entre les forces électromotrices et les quantités de chaleur.

M. E. Becquerel (1) a mesuré *avant la polarisation* les forces électromotrices d'un grand nombre de couples formés d'une lame de métal oxydable et d'une lame de platine, et excités par différents liquides. Il a calculé, d'après les données de MM. Favre et Silbermann, quelles quantités de chaleur produisent les actions chimiques le plus probablement accomplies dans ces couples, et il n'a pas trouvé que ces valeurs fussent proportionnelles aux forces électromotrices.

MM. Marié-Davy et Troost (2) ont fait quelques expériences sur des éléments où l'action chimique accomplie paraît bien connue. Une lame de zinc et une lame de platine étant séparées par une cloison poreuse, ils versent du côté du zinc une dissolution de potasse et du côté du platine différentes dissolutions acides ; puis ils mesurent les forces électromotrices des couples ainsi formés pendant que le courant est fort et que l'hydrogène se dégage en abondance sur le platine. Ils trouvent qu'en retranchant un même nombre, convenablement calculé, des forces électromotrices obtenues, les restes sont entre eux comme les équivalents calorifiques des acides employés. D'où ils concluent que les forces électromotrices résultant de la combinaison des différents acides avec une même base sont entre elles comme les équivalents calorifiques des acides.

Les expériences de ces physiciens portent sur des quantités trop peu différentes, eu égard aux erreurs possibles d'observation ; la polarisation par l'hydrogène, qui influe si considérablement sur la force électromotrice des couples, est, comme l'a démontré M. E. Becquerel, très-variable, suivant l'intensité du courant et l'étendue de la lame de platine ; on peut craindre d'ailleurs qu'elle ne soit pas exactement la même dans tous les acides. D'un autre côté, leurs conclusions sont en opposition avec celles que M. Becquerel (3) a trouvées d'une autre manière. En effet, ce savant a découvert que,

1. *Annales de Chimie et de Physique*, t. XLVIII, 3<sup>e</sup> série ; 1856.

2. *Annales de Chimie et de Physique*, août 1858.

3. *Traité de l'Électricité* en 3 volumes : 1856.

lors de la combinaison de la potasse avec l'acide azotique, il se produit une force électromotrice plus grande qu'avec l'acide sulfurique, et en général que les plus électronégatifs des acides sont les plus oxydants, et non pas ceux qui dégagent le plus de chaleur en s'unissant aux bases. En présence de ces faits, il n'est pas possible de se faire une conviction.

La proportionnalité entre les forces électromotrices et les équivalents calorifiques n'est donc pas prouvée; les expériences qui tendent à la réfuter ne sont pas non plus décisives.

M. E. Becquerel a reconnu que, dans certaines piles et dans les électrolytes, la force électromotrice peut varier beaucoup, lorsque cependant l'action chimique accomplie reste la même. Mais ces variations ont été observées pour des courants très-faibles, et l'on peut supposer que pour des courants intenses, accomplissant des actions chimiques nettes, ces variations n'existeraient plus.

M. J. Reynauld a constaté que la loi des modules, observée pour les équivalents calorifiques, n'est point applicable aux forces électromotrices. Mais ce physicien a toujours mesuré les forces électromotrices avant le courant, avant l'action chimique, et l'on peut croire que, prises dans ces circonstances, elles sont différentes de celles qui correspondent à un courant énergique. Personne, en effet, n'a démontré jusqu'à présent qu'il existe des éléments pour lesquels la force électromotrice est indépendante de l'intensité du courant, au point d'être la même pour un courant fort ou pour un courant nul.

Ainsi la connaissance des lois des forces électromotrices présente des lacunes importantes qu'il était urgent de combler.

Pour y parvenir, je ne pouvais employer les méthodes d'observation déjà connues et dont mes habiles devanciers ont tiré tout ce qu'elles pouvaient donner. J'avais besoin de méthodes plus générales, plus exactes, plus simples: j'ai été assez heureux pour les découvrir. C'est grâce à elles que je puis aujourd'hui formuler beaucoup de résultats nouveaux, et donner sur plusieurs points déjà examinés des détails plus précis que ceux que l'on possédait.

Mon *Étude des forces électromotrices* montre « qu'il y a pour les électrolytes un maximum de force électromotrice qui correspond à une action chimique intense; » elle montre aussi « que la force électromotrice des éléments ordinaires et des électrolytes est la même pendant la décomposition et immédiatement après, pendant une action chimique intense ou une action chimique nulle, pourvu que les corps en contact immédiat avec les

faces polaires ne changent pas. » Mais en même temps elle révèle un désaccord quelquefois très-grand entre ces forces et les quantités de chaleur trouvées par MM. Favre et Silbermann. Suivant moi, ce désaccord a son origine dans les circonstances différentes où les forces électromotrices et les quantités de chaleur ont été mesurées; les faits suivants que j'ai découverts viennent à l'appui de cette manière de voir.

« Lorsque deux liquides en contact sont réunis par l'intermédiaire d'un métal, il s'établit entre eux des réactions toutes spéciales, correspondant à des forces électromotrices quelquefois très-intenses, lors même que ces liquides n'exercent directement l'un sur l'autre aucune action chimique, » c'est-à-dire, à moins que je ne me trompe, que la disposition voltaïque des liquides met en activité des forces qui, dans le mélange de ces mêmes liquides, restent inertes. De là résulte nécessairement que la chaleur dégagée dans les piles à deux liquides doit être différente de celle qui correspond à la formation directe des combinaisons qu'on y trouve finalement accomplies.

Des actions locales, des courants locaux, se produisent dans toutes les piles sans exception, à l'une comme à l'autre face polaire. » Ces courants étant accompagnés d'un dégagement de chaleur, le courant général ne peut reproduire qu'une partie de la chaleur dégagée dans l'action chimique; on est donc toujours, plus ou moins, en dehors des conditions de proportionnalité entre les forces électromotrices et les quantités de chaleur.

Enfin, dans les piles et les électrolytes, les gaz mis en liberté par le courant sont dans un état allotropique spécial. Leurs affinités sont exaltées, et leurs pouvoirs électromoteurs ne peuvent être comparés qu'aux pouvoirs calorifiques qu'ils possèdent sous le même état. Malheureusement ceux-ci n'ont pas été mesurés; faute de données, nous comparons entre eux les pouvoirs électromoteurs et calorifiques des gaz de même nom, mais inégalement actifs; nous trouvons des différences, et cela n'a rien que de très-naturel.

Ainsi, les causes perturbatrices ne manquent pas; et ce qu'il faut le plus admirer, ce n'est pas le désaccord qu'elles produisent, mais bien plutôt la concordance qui, malgré elles, s'observe quelquefois dans des cas très-divers, entre les forces électromotrices et les quantités de chaleur.

Je ne crois pas qu'il soit possible d'avancer davantage la question avec le seul aide du galvanomètre; des déterminations calorimétriques spéciales me paraissent maintenant indispensables. Il faudra mesurer exactement, d'une part la chaleur totale dégagée dans les piles, d'autre part la chaleur produite

par le courant; s'il arrive que pour certains éléments, même pour un seul élément, ces quantités de chaleur soient égales, on pourra conclure d'une manière générale que la chaleur des combinaisons est d'origine entièrement électrique. Malgré la difficulté d'un tel travail, je l'ai entrepris; je ne sais s'il me sera donné de le conduire à bonne fin. Quoi qu'il en soit, j'ai la confiance que l'*Étude des forces électromotrices* que je donne ici fournira aux observateurs des indications utiles pour des expériences thermo-chimiques nouvelles, et j'espère que bientôt leurs résultats rapprochés des miens montreront enfin, entre les forces électromotrices et les quantités de chaleur produites *dans les mêmes réactions*, cette concordance annoncée par la théorie d'Ampère et qu'on s'est quelquefois trop hâté de déduire d'expériences incomplètes. Alors la théorie d'Ampère sera vérifiée dans ses conséquences comme dans son principe; la question que j'ai abordée sera en partie résolue; on saura quelque chose de la constitution intime de la matière et du secret des forces qu'elle recèle.

---

## CHAPITRE PREMIER.

### DES MÉTHODES EMPLOYÉES JUSQU'A PRÉSENT A LA MESURE DES FORCES ÉLECTROMOTRICES.

---

Définition de la force électromotrice. — Sa mesure par l'électromètre condensateur et par le galvanomètre. — Cas où on peut l'observer. — Description et critique des méthodes employées à son évaluation. — Ohm. — Wheatstone. — Fechner. — Poggendorff. — Gaugain. — J. Reynauld.

1. La *force électromotrice* d'une pile est la force qui y décompose l'électricité naturelle; elle détermine une manifestation d'électricité libre aux pôles quand le circuit est ouvert, et, quand le circuit est fermé, elle produit un courant électrique. Dans tous les cas, elle est proportionnelle à la grandeur de l'effet réalisé; elle peut être mesurée, ou par la tension électrique des pôles, ou par l'intensité du courant qu'elle produit dans l'unité de résistance.

2. Avant l'invention du galvanomètre, on ne pouvait comparer les forces électromotrices qu'à l'aide de l'électromètre condensateur de Volta. Cet instrument, peu précis et d'une manipulation difficile, n'a pas laissé de fournir des résultats intéressants: mais l'incertitude du procédé a fait que ces résultats, rarement d'accord d'ailleurs, ont inspiré peu de confiance;

quelques-uns cependant sont très-remarquables, et j'aurai soin de les rapprocher des miens dans le courant de cet ouvrage.

3. Aujourd'hui, l'électromètre est complètement abandonné pour cet usage et l'on emploie exclusivement le galvanomètre; ce dernier instrument permet d'arriver à une évaluation incomparablement plus exacte des forces électromotrices. Il semble, au premier abord, qu'il ne peut mesurer que les forces électromotrices des piles en activité, produisant effectivement un courant et par suite une action chimique; il n'en est rien cependant. Un élément de Daniell, par exemple, et une pile thermo-électrique étant réunis pôle à pôle, on peut toujours donner à celle-ci un nombre d'éléments tel, que l'effet produit sur un galvanomètre placé dans le circuit commun soit absolument nul. Alors l'élément Daniell ne produit plus ni courant ni action chimique, et cependant il est évident qu'il possède une force électromotrice égale à celle de la pile thermo-électrique. Si l'on retire cette dernière du circuit, l'intensité du courant qu'elle produira dans l'unité de résistance sera précisément celle qu'y produirait l'élément lui-même si, pendant le courant, sa force électromotrice pouvait rester la même qu'avant le courant; elle mesurera, par conséquent, la force électromotrice de l'élément Daniell avant le courant, avant l'action chimique.

4. Ainsi, l'on peut, à l'aide du galvanomètre, évaluer les forces électromotrices des piles avant le courant et pendant le courant, avant l'action chimique et pendant une action chimique plus ou moins intense. Bien plus, on peut, comme je le démontrerai, comparer entre elles les forces électromotrices qu'une même pile possède dans ces différents cas; je suis le premier qui aie donné le moyen de le faire et qui l'aie fait.

Les expérimentateurs qui m'ont précédé ont toujours opéré dans des cas particuliers; je vais exposer rapidement leurs méthodes d'observation.

#### *Méthode de Ohm.*

5. Cette méthode consiste à déterminer l'intensité du courant dans deux résistances inégales, et à prendre pour mesure de la force électromotrice le rapport entre le produit et la différence des intensités observées.

Soit  $t$  l'intensité du courant lorsqu'il n'a à traverser que la pile et le fil du galvanomètre,  $t'$  l'intensité du courant quand on ajoute au circuit un fil de longueur  $l$ ; la force électromotrice  $F$  est donnée par la formule

$$F = \frac{tt'}{t - t'} l.$$

Si donc on emploie le même fil additionnel  $l$  dans toutes les expériences, les forces électromotrices sont proportionnelles au rapport  $\frac{t'}{t-t'}$ . Cela suppose toutefois que ce fil conserve toujours la même conductibilité et par conséquent que sa température ne change pas; or, il ne peut en être ainsi, puisque le fil s'échauffe en raison de l'intensité du courant. Cette formule suppose encore que la résistance de la pile reste constante tout le temps de l'expérience, et c'est ce qui n'a jamais lieu lorsqu'il y a un dégagement de gaz.

La méthode de Ohm ne peut donc pas fournir de résultats certains; de plus, elle est impropre à mesurer les forces électromotrices avant la polarisation.

#### *Méthode de Wheatstone.*

6. M. Wheatstone (1) a inventé une méthode exempte d'une partie des défauts de la précédente. La force électromotrice y est encore donnée par la formule  $F = \frac{t'}{t-t'} l$ ; seulement, ici, les intensités  $t$  et  $t'$  sont constantes et c'est le fil additionnel  $l$  qui est variable. Le terme  $\frac{t'}{t-t'}$  étant fixe, « les forces électromotrices sont proportionnelles aux longueurs de fil qu'il faut ajouter au circuit, pour diminuer d'une quantité constante des courants de même intensité. » Ces longueurs se mesurent au moyen du rhéostat dû à l'auteur du procédé.

Comme on ramène les courants à avoir la même intensité, le fil du rhéostat s'échauffe toujours autant, et conserve par conséquent la même conductibilité.

Pour obtenir des résultats exacts, il faut que la résistance de la pile reste la même tout le temps d'une détermination, ce qui est rare. Cette méthode n'est donc propre qu'à mesurer les forces électromotrices des piles à courant constant. Elle s'applique difficilement aux expériences sur la polarisation, et il est tout à fait impossible de l'employer à la mesure des forces électromotrices avant la polarisation.

#### *Méthode de Fechner.*

7. Fechner, en 1831 (2), a indiqué deux méthodes comme pouvant servir

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. X: 1843.

(2) *Journal de Féussac*, t. IX et XV: 1828 et 1831.

à mesurer les forces électromotrices, mais il n'en est qu'une d'exacte, c'est la méthode du galvanomètre à long fil; c'est elle seule que je désigne sous le nom de méthode de Fechner.

Elle consiste à mesurer l'intensité  $I$  des courants au moyen d'un galvanomètre dont le fil, très-long et très-fin, a une résistance considérable. La résistance  $R$  de la pile étant négligeable par rapport à la résistance  $L$  du galvanomètre, le rapport  $I = \frac{F}{R+L}$  se réduit à  $I = \frac{F}{L}$ ; de sorte que les forces électromotrices  $F$  sont proportionnelles aux intensités des courants produits dans le galvanomètre.

Le courant qui traverse le galvanomètre est toujours excessivement faible et incapable d'en élever la température; cette méthode est donc à l'abri du reproche fait à celle de Ohm; son degré de précision est d'ailleurs très-grand, puisqu'elle donne la force électromotrice sans calcul et par une seule observation dont rien ne limite l'exactitude, et qu'elle n'exige pas comme les précédentes que la résistance de la pile reste constante tout le temps de l'expérience. C'est la plus exacte, la plus simple et la plus rapide de toutes celles connues. Il faut dire, cependant, qu'elle ne convient point à l'étude de la polarisation, parce qu'elle ne laisse passer dans les électrolytes que des courants beaucoup trop faibles pour obtenir un dégagement suffisant de gaz.

#### *Méthodes de Poggendorff.*

8. M. Poggendorff (1) est le premier qui ait cherché à déterminer les forces électromotrices en leur faisant équilibre par d'autres forces faciles à mesurer.

Il dirige en même temps et en sens contraires dans un galvanomètre le courant de la source  $B$  dont il veut connaître la force électromotrice et celui d'une pile constante  $A$  de force supérieure, puis il réunit les pôles de la pile  $A$  par un fil de dérivation  $l$ . Au moyen d'un rhéostat, il donne à ce fil une longueur telle, que le courant partiel produit par la pile  $A$  dans le galvanomètre soit exactement égal à celui qu'y produit la source  $B$ .

Alors il calcule la force électromotrice de l'élément  $B$  par l'une des deux formules suivantes :

$$(a) \quad f = \frac{l}{R+l} F,$$

$$(b) \quad f = lT,$$

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. VII, 3<sup>e</sup> série; 1843.

dans lesquelles

$f$  est la force électromotrice inconnue de l'élément B;

F celle de la pile compensatrice A;

$l$  la résistance du fil de dérivation;

T l'intensité du courant dans ce fil;

R la résistance de la pile compensatrice A.

De là deux méthodes.

9. La première, fondée sur la formule  $f = \frac{l}{R+l} F$ , exige la connaissance rigoureuse de trois quantités. Parmi ces trois quantités, l'une au moins, la résistance R de la pile compensatrice, ne peut être donnée que par le calcul; sa détermination est laborieuse et incertaine. La résistance  $l$  du fil de dérivation peut se trouver directement, mais il n'est pas possible de la connaître avec une grande exactitude, parce que la conductibilité du métal varie avec l'intensité du courant. Quant à la force électromotrice F, sa détermination comporte aussi quelque erreur. Le calcul appliqué à ces valeurs entachées d'inexactitude ne saurait fournir un résultat certain.

Cette première méthode manque donc de précision.

10. La seconde méthode, fondée sur la formule  $f = IT$ , est plus simple: elle n'exige en effet que deux déterminations. L'intensité T du courant dérivé se mesure avec une boussole de sinus, et peut, entre certaines limites, être obtenue avec une grande approximation; mais la résistance  $l$  du fil de dérivation ne peut jamais être connue avec exactitude. Elle se compose, en effet, de la résistance du fil du galvanomètre et de celle du rhéostat; la première ne peut être obtenue que par le calcul, et sa détermination comporte un peu d'incertitude; la seconde s'obtient directement, mais sans beaucoup de précision, des erreurs assez considérables pouvant résulter de l'imperfection des contacts et du défaut d'homogénéité du fil du rhéostat. Enfin, en supposant que la résistance de ces fils puisse être évaluée sans erreur à une certaine température, elle ne saurait encore être introduite avec confiance dans les calculs, parce qu'elle est essentiellement variable et dépendante de l'intensité du courant. Il faut ajouter que l'erreur relative du produit  $Tl$  est la somme des erreurs relatives des facteurs, et que si T ou  $l$  est petit, ce qui arrive forcément dans certains cas, on est exposé à se tromper considérablement sur la valeur de la force électromotrice cherchée.

Ces méthodes ne peuvent donc rien donner de précis.

11. Un grand avantage des procédés en question est de pouvoir mesurer les forces électromotrices d'éléments dont la résistance est quelconque, très-

grande ou très-variable, et celle des courants instantanés. Ces propriétés précieuses sont communes à toutes les méthodes d'opposition.

12. Les méthodes de Poggendorff sont décrites en français dans les *Annales de Chimie et de Physique*, t. VII, et dans le *Cours de Physique* de M. Jamin; on en trouvera une théorie fort simple dans ce dernier ouvrage (1).

*Méthode de M. Gaugain.*

13. M. Gaugain (2) emploie une méthode d'opposition beaucoup plus exacte que celles de M. Poggendorff. Il équilibre la force électromotrice inconnue par celle d'un certain nombre d'éléments thermo-électriques (bismuth-cuivre). Chaque soudure plonge dans un vase séparé : les soudures paires dans la glace, et les soudures impaires dans l'eau bouillante. Ces éléments sont au nombre de plusieurs centaines. Il reconnaît que la force électromotrice cherchée est égale à celle de la pile thermo-électrique, quand un rhéoscope très-sensible placé dans le circuit marque zéro. Alors le nombre des éléments thermo-électriques employés mesure la force électromotrice.

Ce procédé peut fournir des résultats très-précis, mais il a l'inconvénient excessivement grave d'être incommode et très-dispendieux.

*Méthode de M. J. Reynauld.*

14. M. J. Reynauld (3) a créé un procédé plus simple que le précédent en adjoignant à la pile thermo-électrique un nombre convenable de couples hydro-électriques à courant constant. Les couples dont il a fait usage sont formés en mettant, de part et d'autre d'une cloison poreuse, une lame de zinc dans du sulfate de zinc et une lame de cadmium dans du sulfate de cadmium. La force électromotrice d'un de ces éléments est égale à 55 éléments bismuth-cuivre ( $0^{\circ} - 100^{\circ}$ ); on peut donc réduire à 55 le nombre de ces derniers.

L'avantage de cette disposition sur celle de M. Gaugain est d'être moins embarrassante et moins coûteuse. Cependant, si l'on songe que chaque fois que l'on veut commencer une série d'expériences, il faut porter les soudures de 55 éléments bismuth-cuivre, les unes à la température zéro, les autres

(1) JAMIN, *Cours de Physique de l'École Polytechnique*, t. III; Paris, 1861.

(2) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XXXVIII.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XLIV; 1855.

à la température de  $100^{\circ}$ , on verra que ce procédé exige encore beaucoup trop de préparation et de dépense pour être appliqué à une longue suite de recherches.

## CHAPITRE II.

### MÉTHODES NOUVELLES EMPLOYÉES PAR L'AUTEUR.

*Méthode d'opposition.* — Sa démonstration fondée sur un principe nouveau. — Mesure de la résistance d'une pile. — Boussole de sinus à long fil, son installation. — Vérification de la boussole. — Influence de la température sur la boussole, correction. — Force électromotrice avant la polarisation. — *Méthode modifiée de Ohm.* — *Méthode modifiée de Fechner.* — *Méthode des circuits alternés;* commutateur à grande vitesse. — Les résultats de ces diverses méthodes sont comparables.

#### *Méthode d'opposition (1).*

15°. Je dirige en même temps et en sens contraires, dans un galvanomètre, le courant de l'élément B dont je veux connaître la force électromotrice, et celui d'une pile de Daniell A de force supérieure. Puis je réunis les pôles de la pile A par un fil de dérivation  $l$  dont on peut à volonté faire varier la longueur au moyen d'un rhéostat. Le courant partiel de la pile A diminue, et, en donnant au fil de dérivation une longueur convenable, j'arrive, comme Poggendorff (n° 8), à neutraliser exactement le courant de l'élément B en expérience (*fig. 1*).

Cela fait, je retire l'élément B du circuit, et, sans rien changer au fil de dérivation  $l$ , je mesure par la méthode de Fechner la force électromotrice du système compensateur AMN (n° 16); cette force électromotrice est égale à la force cherchée.

On voit que ma méthode donne, par une seule observation qui peut être fort exacte, la force électromotrice d'un élément de résistance quelconque.

16°. Une pile A et un fil  $l$  qui en réunit les pôles M et N (*fig. 2*) constituent un système électromoteur MAN doué d'une force électromotrice propre, différente de celle de A; l'intensité du courant que ce système produit dans un conducteur L est, comme pour les électromoteurs simples ordinaires, en raison inverse de la résistance du conducteur L augmentée d'une quantité constante qui est la résistance du système.

(1) Communiquée à l'Académie des Sciences le 21 février 1859.

Ce principe curieux, inconnu jusqu'à présent, est la base de ma méthode d'opposition. Je l'ai vérifié par expérience; voici comment on peut le démontrer par le calcul.

Si l'on désigne par  $R$  la résistance de la pile A,

» par  $F$  sa force électromotrice,

» par  $l$  la résistance du fil qui en réunit les pôles, l'intensité  $I$

du courant produit par le système électromoteur  $M\Lambda N$  dans un conducteur de résistance  $L$  sera (1)

$$(a) \quad I = \frac{Fl}{Rl + L(l + R)},$$

l'intensité  $I'$  du courant produit dans un conducteur de résistance  $L'$  sera pareillement

$$I' = \frac{Fl}{Rl + L'(l + R)};$$

d'où

$$\frac{I}{I'} = \frac{Rl + L'(l + R)}{Rl + L(l + R)},$$

et

$$\frac{I}{I'} = \frac{\frac{Rl}{R+l} + L'}{\frac{Rl}{R+l} + L}.$$

Ainsi, comme nous l'avons dit, les intensités, dans des conducteurs dont les résistances sont  $L$  et  $L'$ , sont en raison inverse de ces résistances, augmentées d'une quantité constante  $\frac{Rl}{l+R}$ ; et cette constante est précisément l'expression de la résistance du système  $M\Lambda N$  formé par la pile A et par le fil  $l$ .

Le système électromoteur  $M\Lambda N$  se comporte donc absolument comme un électromoteur simple ordinaire, et ce que j'appelle *sa force électromotrice*, c'est la force électromotrice d'un électromoteur simple de même résistance que lui et qui, dans le même conducteur, produirait le même effet. Elle s'obtient, d'après cela, en multipliant l'intensité  $I$  du courant qu'elle produit, par la résistance totale du circuit; celle-ci se compose de la résistance extra-polaire  $L$  et de la résistance intra-polaire  $\frac{Rl}{l+R}$ ; on a donc pour la

---

(1) Voir, pour la démonstration de cette formule, la *Physique* de M. Jamin, t. III.

( 17 )

force électromotrice  $f$  du système  $MZAN$  :

$$f = I \left( L + \frac{Rl}{R+l} \right).$$

Remplaçant dans cette expression  $I$  par sa valeur ( $\alpha$ ), il vient :

$$f = \frac{F l \left( L + \frac{Rl}{l+R} \right)}{Rl + L(l+R)},$$

et après réductions

(b) 
$$f = \frac{F l}{l+R}.$$

17°. Cela dit, la théorie de ma méthode devient fort simple.

Puisque l'élément expérimenté  $B$  et le système compensateur  $MZAN$ , agissant en sens opposés dans le même circuit, n'y produisent aucun mouvement électrique, c'est que leurs forces électromotrices sont égales; donc il suffit de mesurer la force électromotrice du système compensateur pour obtenir la valeur de celle de l'élément  $B$  en expérience.

On peut mesurer la force électromotrice du système compensateur par l'un quelconque des procédés connus, mais j'emploie toujours la méthode de Fechner (n° 7), qui en donne la valeur exacte immédiatement et sans calcul.

18°. Pour que la méthode de Fechner donne des résultats exacts, il est nécessaire que la résistance  $R$  de la pile  $A$  soit négligeable par rapport à la résistance  $L$  du galvanomètre. Il est donc bon de s'assurer d'abord que cette condition est remplie.

Pour cela, on réunit les pôles de la pile compensatrice par un fil de dérivation de résistance  $l$  négligeable par rapport à celle du galvanomètre. Le courant partiel  $I$  diminue, mais s'il reste supérieur à la moitié du courant primitif  $P$ , la résistance de la pile est inférieure à celle du fil de dérivation, et par conséquent négligeable.

On a en effet, d'après la théorie des courants dérivés,

$$\frac{I}{P} = \frac{R + L}{R + L \left( 1 + \frac{R}{l} \right)},$$

d'où

$$R = \frac{l \left( \frac{P}{I} - 1 \right)}{1 - \frac{l}{L} \left( \frac{P}{I} - 1 \right)}.$$

Par où l'on voit que si  $I > \frac{P}{2}$ , on a

$$\frac{P}{I} < 2 \quad \text{et par suite} \quad \frac{P}{I} - 1 < 1.$$

$\frac{l}{L}$  étant négligeable,  $\frac{l}{L} \left( \frac{P}{I} - 1 \right)$  l'est à plus forte raison : on a donc

$$R < l.$$

C. Q. F. D.

19°. Si on fait la dérivation au moyen d'un rhéostat, on peut toujours prendre  $l$  de façon qu'on ait  $I = \frac{P}{2}$ . Alors

$$R = \frac{l}{1 - \frac{l}{L}},$$

et, si  $\frac{l}{L}$  est négligeable,

$$R = l.$$

Donc, si le courant primitif d'une pile, dans un circuit de très-grande résistance, est réduit de moitié quand on réunit les pôles par un fil de résistance relativement très-faible, la résistance de la pile est égale à celle de ce fil.

Ces propositions ne sont vraies que pour les piles dont la force électromotrice ne dépend pas de l'intensité du courant; elles s'appliquent bien aux piles de Daniell.

20°. Le galvanomètre dont je me sers est une boussole de sinus de forme particulière, où le cercle vertical est remplacé par un rectangle en bois dont la base placée horizontalement a 14 centimètres et dont la hauteur est de 4 centimètres. Au milieu est une planchette horizontale sur laquelle se place une boîte à couvercle de verre renfermant une aiguille aimantée posée sur un pivot. Cette boîte peut glisser dans une coulisse perpendiculaire au circuit galvanométrique; on la rapproche ou on l'éloigne du cadre, suivant qu'on veut plus ou moins de sensibilité (*fig.* 5).

Lorsqu'on ne veut pas faire varier la sensibilité dans des limites très-étendues, on laisse l'aiguille au milieu du cadre et on se borne à changer l'angle sous lequel elle reçoit l'action du courant.

21. Le fil a  $\frac{1}{10}$  de millimètre de diamètre; il est recouvert d'une double enveloppe de soie et de caoutchouc; sa longueur est de 3600 mètres environ et il fait 11 700 tours. Le faisceau est enveloppé de planchettes de

bois verni destinées à le soustraire aux changements brusques de température.

J'ai trouvé qu'un élément Daniell, dont le courant traverse le fil du galvanomètre, ne réduit au plus que 8 milligrammes de cuivre en 24 heures, ce qui correspond à une production de chaleur inférieure à 6 calories. Le faisceau des fils pèse 500 grammes environ; en supposant toute cette chaleur employée à en élever la température, elle ne ferait que l'échauffer de  $\frac{1}{100}$  de degré, ce qui est insuffisant pour modifier sa conductibilité d'une manière appréciable (26, 27).

La résistance d'un élément Daniell ordinaire, étant, en général, inférieure à deux mètres de ce fil, est tout à fait négligeable par rapport à celle du galvanomètre.

22'. L'instrument est assez loin des corps magnétiques pour que, dans ses mouvements, l'aiguille subisse toujours leur influence au même degré. On reconnaît qu'il en est ainsi, à ce qu'en plaçant l'aiguille au bout de la planchette et tournant progressivement le circuit d'une circonférence entière, on voit que l'angle fait par l'aiguille avec sa première position est, à chaque instant, égal à celui dont on a déplacé le circuit.

23. J'ai vérifié simultanément l'exactitude de cette boussole et l'exactitude de ma méthode d'opposition, par un procédé déjà employé par M. E. Becquerel, et qui consiste à examiner si la force électromotrice d'une pile est bien égale à la somme des forces électromotrices des éléments qui la composent.

1° L'aiguille étant en dehors du cadre, la force électromotrice de la pile compensatrice est mesurée par le sinus de l'angle dont il faut tourner le circuit pour ramener l'aiguille à lui être parallèle.

L'aiguille étant à 8 centimètres du milieu du cadre, on a

	Déplacement du circuit.	Sinus ou force électromotrice
Élément A. ....	13. 8'	22722
Élément B. ....	13. 25	23203
Élément C. ....	12. 50	22211
Élément D. ....	13. 2	22552
Pile des éléments A + B + C + D...	64. 54	90561

Le calcul donne 90 688; la différence est 127. Ainsi les trois premiers chiffres sont exacts.

L'aiguille étant à 5 centimètres du milieu du cadre, on a

	Déplacement du circuit.	Sinus ou force électromotrice.
Element A.....	29. 20'	48989
Élément B.....	29. 2	48532
Pile des éléments A + B.....	79. 7	97482

Le calcul donne 97 521; différence 39. Les trois premiers chiffres sont encore exacts.

2° L'aiguille étant au milieu du cadre, la force électromotrice est mesurée par le sinus de l'angle dont il faut tourner le circuit pour qu'il fasse avec l'aiguille un angle constant. L'angle de l'aiguille au repère et du cadre étant 65°, on a eu :

	Déplacement du circuit.	Sinus ou force électromotrice.
Élément A.....	22. 10'	37730
Élément B.....	22. 7	37649
Pile des éléments A + B.....	48. 56	75395

Le calcul donne 75 379; différence, 16. Les trois premiers chiffres sont toujours exacts.

*Nota.* — Tous les éléments employés dans ces expériences sont des éléments Daniell ordinaires.

La durée totale des onze expériences a été d'une heure. On obtient donc avec une rapidité suffisante des indications très-étendues, à un millième près de leur valeur.

24. Appliqués à une boussole des sinus ordinaire de M. Pouillet, où l'on aurait enroulé un long fil sur le cercle vertical, les procédés précédents ne pourraient en changer la sensibilité que d'une manière très-insuffisante; la sensibilité d'une telle boussole serait d'ailleurs trop faible.

25. Dans l'application de ma méthode d'opposition (15), la boussole des sinus ne me sert qu'à mesurer les forces électromotrices. Un rhéoscope compensé, également à long fil, sert à reconnaître à quel moment le courant de l'élément B en expérience est exactement neutralisé par le courant partiel de la pile A. Par ce moyen, on arrive facilement à une grande précision.

A la rigueur, on peut se passer de ce dernier galvanomètre et employer aussi la boussole des sinus à vérifier l'égalité des courants opposés; alors l'application de ma méthode exige seulement deux instruments: une boussole des sinus à long fil et un petit rhéostat.

26. Si on mesure, à diverses températures de la boussole, la force électromotrice d'un élément constant, on trouve des nombres différents et d'autant plus petits que la température est plus élevée. Les indications de la boussole étant indépendantes de l'intensité magnétique de l'aiguille, leurs variations proviennent uniquement des changements que la température apporte dans la conductibilité du fil couvert.

Si l'on désigne par  $C_t$  la conductibilité à  $t^\circ$ , par  $C_0$  la conductibilité à zéro, et par  $\delta$  un coefficient constant, on a  $C_t = C_0(1 - \delta t)$ . Et puisque ici l'intensité est proportionnelle à la conductibilité du fil, on a, en désignant par  $I_t$  et  $I_0$  les intensités à  $t^\circ$  et à  $0^\circ$ ,

$$I_t = I_0(1 - \delta t).$$

27. M. Becquerel a trouvé  $\delta = 0,004097$ ; mais pensant que la valeur de ce coefficient peut varier avec la qualité du fil de cuivre, j'ai tenu à la déterminer directement sur l'instrument même.

Pour cela, après avoir constaté que la force électromotrice de l'élément Daniell ne dépend pas de la température (47), j'ai fait dans le laboratoire un feu régulier et soutenu, jusqu'à ce qu'un thermomètre, plongé dans les liquides de divers flacons voisins de la boussole, marquât le même degré. En ce moment, la température des liquides se trouva être  $19^\circ,5$  et l'intensité du courant d'un élément Daniell  $871$ . J'ai éteint le feu; au bout de douze heures, les liquides des flacons voisins et vraisemblablement l'instrument lui-même étaient descendus à  $2^\circ$ ; l'intensité du même élément était  $919$ . Calculant ensuite  $\delta$  d'après la formule  $\frac{871}{919} = \frac{1 - \delta \times 19,5}{1 - \delta \times 2}$ , j'ai trouvé  $\delta = 0,003$ .

28. Si maintenant on pouvait connaître à chaque instant la température du fil de la boussole, il serait facile de corriger les résultats et de les ramener à zéro. Ne pouvant l'obtenir directement, j'ai mis un thermomètre au milieu d'une bobine de fil couvert, enveloppée elle-même de planchettes de bois verni et placée à côté de la boussole. Le thermomètre étant ainsi à peu près dans les mêmes conditions que logé au milieu du faisceau galvanométrique, j'ai pris sa température pour celle de ce faisceau. Ce moyen offre assez d'exactitude, car, ayant ainsi ramené à zéro un grand nombre de résultats obtenus entre zéro et  $20^\circ$ , j'ai constamment trouvé la même intensité à trois millièmes près.

Malgré cela, j'ai toujours rapporté les forces électromotrices à celle d'un élément Daniell, mesurée par ma méthode d'opposition, au commencement de chaque série d'expériences (40). Je n'ai employé la correction par le calcul que pour de faibles différences de température.

29. Mon procédé d'opposition est spécialement propre à mesurer les forces électromotrices avant la polarisation des lames par le courant. En prenant soin de ne fermer le circuit que pendant des instants très-courts et juste suffisants pour juger du sens du courant, on arrive souvent à l'équilibre avant que les lames se soient sensiblement polarisées, même dans les cas les plus défavorables. Toutefois, il est nécessaire de les dépolari- ser et de voir si, après la dépolari- sation, l'équilibre subsiste encore; s'il subsiste, on mesure la force électromotrice de la pile compensatrice (15) et l'on obtient ainsi, avant la polarisation, la force électromotrice de l'élément expérimenté.

Pour dépolari- ser les lames de platine, je les lave d'abord avec un filet d'eau, puis, pendant quelques minutes, je les fais servir d'électrode positif dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique; ensuite je les lave encore à l'eau distillée, et enfin je les porte au rouge dans la flamme d'une lampe à alcool. Ce moyen de dépolari- sation s'applique aussi à l'or. Il a l'avantage de ne dégager aucune vapeur acide, et d'enlever, d'une manière sûre, tous les corps étrangers dont le courant revêt les électrodes [n° 63, (c) et (d)].

S'il s'agit de métaux oxydables, on les dépolari- se d'une autre manière : on les lave avec un filet d'eau, on les essuie avec du papier joseph et on avive leur surface avec du papier de verre.

30. La méthode d'opposition donne les forces électromotrices pour une action chimique *nulle*; la méthode de Fechner les donne pour une action chimique *extrêmement faible*; il faut maintenant une méthode qui les donne pour une action chimique *intense*, c'est-à-dire qui permette d'observer l'effet produit par un élément dans la boussole à long fil, pendant qu'il est traversé par un fort courant.

#### *Méthode modifiée de Ohm.*

31. Les pôles de la pile dont on veut connaître la force électromotrice communiquant avec la boussole à long fil, je les réunis par un fil de dérivation de résistance  $l$ . La résistance de la boussole étant  $L$ , on a, pour l'intensité  $I$  du courant qui s'y produit [n° 16, (a)],

$$(m) \quad I = \frac{\frac{F}{L}}{\frac{R}{L} + 1 + \frac{R}{l}}$$

Je remplace le fil de dérivation  $l$  par un autre de résistance  $l'$ , l'intensité  $I'$

dans la boussole est

$$(n) \quad I' = \frac{\frac{F}{L}}{\frac{R}{L} + 1 + \frac{R}{l'}}$$

Je supprime le rapport  $\frac{R}{L}$  qui est négligeable, j'élimine R entre ces formules et j'obtiens, toutes réductions faites, pour la force électromotrice  $\frac{F}{L}$  de la pile

$$\frac{F}{L} = \frac{II' \left( \frac{l}{l'} - 1 \right)}{I' \frac{l}{l'} - I}$$

Dans toutes mes expériences, j'ai pris  $l = 2l'$ ; alors

$$\frac{F}{L} = \frac{II'}{2I' - I}$$

Cette méthode ne donne pas des résultats rigoureusement exacts, parce que le rapport  $\frac{l}{l'}$  change un peu par suite de l'échauffement inégal des deux fils de dérivation; toutefois, elle est d'une précision bien suffisante dans beaucoup de cas. Elle a d'ailleurs été inventée dans le but spécial de comparer les forces électromotrices *avant le courant et pendant le courant*, pour une action chimique nulle ou pour une action chimique intense; et, sous ce rapport, elle est parfaitement convenable. Elle est la première qui permette de faire cette comparaison.

Appliquant cette méthode et la méthode d'opposition à un même élément Daniell, on trouve

	Force électromotrice.
Méthode d'opposition, courant nul . . . . .	99
Méthode modifiée de Ohm, courant intense . . . . .	98

Cet accord est très-remarquable (n° 42).

#### *Méthode modifiée de Fechner.*

32°. On peut, par la méthode précédente, connaître la résistance d'un élément. On a

$$\frac{R}{l} = \frac{I - I'}{\frac{I'l}{l'} - I}$$

Je suppose que l'on prenne des fils de dérivation assez grands pour que la différence  $I - I'$  soit nulle ou très-petite; dans ce cas,  $\frac{R}{I}$  et  $\frac{R}{I'}$ , dans les formules (m) et (n), sont négligeables comme  $\frac{R}{L}$  et la force électromotrice  $\frac{F}{L}$  qu'on en tire est donnée par la formule

$$\frac{F}{L} = I.$$

Je considère  $\frac{R}{I}$  comme négligeable dès qu'il est inférieur à  $\frac{1}{50}$ ; alors l'action chimique accomplie dans l'élément est beaucoup plus vive que s'il n'y avait pas de dérivation, et l'on a encore la force électromotrice à  $\frac{1}{50}$  près de sa valeur. Appliquant cette méthode à un élément Daniell et prenant  $\frac{R}{I} = \frac{1}{100}$ , on trouve 98,5 pour la force électromotrice (n° 42).

On peut déjà conclure de là que la force électromotrice d'un élément Daniell est, *avant l'action chimique*, un peu plus forte que *pendant l'action*, mais que la différence est très-faible.

Les procédés que je viens de décrire sous les noms de *Méthode modifiée de Ohm*, *Méthode modifiée de Fechner*, donnent la force électromotrice d'un élément *pendant l'action chimique*; le suivant donne la force électromotrice *immédiatement après l'action chimique*.

#### *Méthode des circuits alternés (1).*

33. Cette méthode n'est, au fond, qu'un perfectionnement de celle qu'a employée M. Gauguain pour mesurer la force électromotrice du courant secondaire d'un voltamètre (2).

Après que le voltamètre a subi l'action d'un courant électrique pendant un temps plus ou moins long, ce physicien interrompt le courant, et aussitôt, à l'aide d'un commutateur, il introduit l'électrolyte dans le circuit d'un galvanomètre. Il équilibre alors le courant secondaire qui s'y produit par celui d'une pile thermo-électrique dont la force électromotrice s'évalue aisément (n° 13).

Ce procédé ne peut donner des résultats très-exacts, parce qu'il ne permet pas de saisir le courant secondaire au premier instant de sa production, et

(1) Communiqué à l'Académie des Sciences le 21 février 1859.

(2) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, année 1855, p. 1166.

parce que le peu de durée qu'on accorde à ce courant ne le laisse point agir suffisamment sur l'aiguille aimantée.

34\*. Ma méthode des circuits alternés est fondée sur l'emploi combiné de ma méthode d'opposition et d'un commutateur à grande vitesse qui place l'électrolyte alternativement dans deux circuits, l'un renfermant la pile décomposante, l'autre la pile compensatrice et le galvanomètre.

Un pôle H de l'électrolyte B est mis en communication permanente avec un fil de platine *a* (*fig. 3*); l'autre pôle O communique par un conducteur avec le pôle de même nom de la pile compensatrice A, et par un autre conducteur avec un pôle convenablement choisi de la pile décomposante P. Ces deux piles n'ont, par conséquent, chacune qu'un rhéophore libre, et ces rhéophores aboutissent à deux fils d'or *b* et *c* séparés par un intervalle de 1 millimètre, et placés de part et d'autre du fil de platine *a* sans le toucher.

Quand on fait vibrer le fil de platine *a*, il touche alternativement l'un et l'autre fil d'or, et l'électrolyte est ainsi mis en communication tour à tour avec la pile compensatrice et avec la pile décomposante. Un galvanomètre sensible G, placé dans le circuit de la pile compensatrice, sert à reconnaître à quel moment le courant partiel de celle-ci est égal au courant secondaire de l'électrolyte. L'opération se fait, du reste, comme il a été dit n° 15, et l'on a la force électromotrice de l'électrolyte par celle de la pile compensatrice.

35\*. Si l'on veut connaître l'action électromotrice particulière de l'un des électrodes, c'est-à-dire la force électromotrice du couple qu'il forme avec une lame de platine dépolarisée (n° 29), on dispose les communications de la pile compensatrice de manière qu'un pôle communique avec l'un des fils d'or du commutateur, et un autre pôle avec une lame de platine dépolarisée placée dans l'électrolyte, et on opère comme à l'ordinaire (n° 15).

Je suppose, par exemple, qu'on décompose l'eau acidulée entre deux électrodes en platine, et qu'on veuille obtenir l'action électromotrice particulière à l'électrode négatif, ou, comme on a coutume de le dire, la polarisation par l'hydrogène.

Le pôle positif d'une pile de 4 éléments de Bunsen P communique directement avec une lame O du voltamètre B (*fig. 4*); le pôle négatif communique avec le conducteur fixe C du commutateur, tandis que le conducteur mobile *a* communique avec l'autre lame H du voltamètre; ainsi cette dernière, à chaque contact de *a* et de *c*, est mise en rapport avec le pôle négatif de la pile de Bunsen, et le circuit de cette pile est fermé par le voltamètre.

Une lame de platine B, maintenue constamment dépolarisée (n° 29), est placée dans le voltamètre B sans toucher aucun des deux électrodes, dont

elle est séparée par un diaphragme poreux. Elle communique directement avec le pôle positif de la pile compensatrice A. Quant au pôle négatif de celle-ci, il communique par l'intermédiaire d'un galvanomètre G avec le conducteur fixe  $b$ , resté libre, du commutateur; de sorte qu'à chaque contact de  $a$  et de  $b$ , le pôle négatif H de l'électrolyte est mis en rapport avec le pôle de même nom de la pile compensatrice.

Lorsqu'on donne à la tige mobile  $a$  un mouvement rapide d'oscillation, l'eau du voltamètre est décomposée, les gaz se dégagent sur les électrodes O et H, comme si le courant de la pile décomposante était parfaitement continu. La lame H est donc maintenue constamment polarisée par l'hydrogène et la lame D constamment dépolarisée, puisqu'elle n'est aucunement soumise à l'action de la pile décomposante; elles constituent donc un couple dont la force électromotrice se mesure, absolument comme celle d'un couple ordinaire, par la méthode d'opposition.

Un procédé tout semblable donnerait l'action électromotrice de l'électrode positif ou la polarisation par l'oxygène.

36°. On fait vibrer le fil de platine au moyen d'un excentrique E placé sur un axe pouvant faire plus de 200 tours à la seconde (*fig. 6*). La durée de chaque contact est donc moindre que  $\frac{1}{400}$  de seconde, et l'intervalle qui sépare deux contacts consécutifs avec le même fil moindre que  $\frac{1}{200}$  de seconde; tout se passe comme si le courant dans chaque circuit était continu.

Ce procédé permet de saisir la force électromotrice du courant secondaire au premier instant de sa production, et de la mesurer exactement, parce que les effets produits sur le galvanomètre à chaque contact s'ajoutent et déterminent une déviation de l'aiguille toujours suffisante.

37°. Il faut s'assurer si le mouvement rapide du fil de platine n'introduit pas dans le galvanomètre des courants d'induction produits dans la partie commune aux deux circuits, et si la pile décomposante P est sans action sur le galvanomètre. Pour cela, on remplace l'électrolyte et la pile compensatrice par de simples conducteurs en cuivre, et on fait mouvoir le commutateur; il ne doit se produire aucun effet sur l'aiguille aimantée.

Si on remplace l'électrolyte par un fil de fer, on observe un courant dirigé dans ce fil en sens inverse de celui de la pile décomposante P. Il faut donc, dans cet appareil, éviter avec soin l'emploi de conducteurs magnétiques; il faut également éviter les conducteurs en spirale serrée.

38°. Si on expérimente sur un voltamètre à eau acidulée et à lames de platine, et qu'on détermine les forces électromotrices correspondant à des vitesses graduellement croissantes du commutateur, on trouve qu'elles aug-

mentent avec la vitesse, mais seulement jusqu'à une certaine limite au delà de laquelle il n'y a plus de variation. Cette limite correspond à peu près à une durée d'oscillation de  $\frac{1}{180}$  de seconde; je l'ai toujours dépassée dans mes expériences.

39°. Appliquée à un élément Daniell faisant partie d'une pile de 10 éléments et traversée par un courant extrêmement fort, la méthode des circuits alternés a donné pour la force électromotrice de cet élément 97. Appliquée à un élément fonctionnant seul, elle a donné 98 (n° 42).

On verra plus loin que *la force électromotrice du courant secondaire d'un électrolyte est, au premier instant, égale à celle que possède l'électrolyte pendant qu'il est soumis à l'action de la pile*. Ainsi, la méthode des circuits alternés donne *directement et sans erreur* la force électromotrice des électrolytes et des éléments voltaïques ordinaires, pour une action chimique d'intensité quelconque.

39 bis. En résumé, je dispose de quatre méthodes nouvelles qui permettent de mesurer les forces électromotrices dans tous les cas :

La *méthode d'opposition*, qui donne la force électromotrice d'une pile *avant* le courant;

Les *méthodes modifiées de Ohm et de Fechner*, qui donnent la force électromotrice d'une pile *pendant* qu'elle est traversée par un courant plus ou moins fort;

La *méthode des circuits alternés*, qui donne la force électromotrice d'une pile *immédiatement après* qu'elle a subi l'action d'un courant.

Chacune d'elles mesure la force électromotrice par l'intensité du courant que cette force pourrait produire dans un même galvanomètre dont la résistance est prise pour unité, et *leurs indications sont toutes comparables*. C'est là un immense avantage sur les méthodes connues avant moi; elles ont aussi celui d'être plus simples et plus exactes.



## CHAPITRE III.

## ÉTUDE DE L'ÉLÉMENT DANIELL ET DE SES ANALOGUES.

La force électromotrice de l'élément Daniell est prise pour unité. — Étude des circonstances qui peuvent modifier la force électromotrice de cet élément — Dimension des plaques. — Concentration des liquides. — Diaphragme. — Température. — Résistance de l'élément. — Impureté des liquides. — Qualité des métaux. — Amalgamation du zinc. — Liquides interposés entre les dissolutions salines. — La loi de Volta s'applique aux liquides. — Résultats de MM. Pécelet, Becquerel, Wild. — Expériences de M. Wheatstone sur la loi de Volta. — Expériences de l'auteur.

40. Quelle que soit la méthode que l'on emploie à la mesure des forces électromotrices, il est toujours nécessaire, tant pour rendre les résultats comparables que pour les corriger de l'influence de la température, de les rapporter à une force électromotrice prise pour unité.

J'ai pris pour terme de comparaison la force électromotrice de l'élément Daniell : *zinc dans sulfate de zinc — cuivre dans sulfate de cuivre*. Elle est, comme on le verra, indépendante de la température, du degré de concentration des liquides et de l'intensité du courant, dans des limites très-étendues ; elle est facile à mesurer par toutes les méthodes. Pour éviter les décimales, je la suppose égale à 100.

41. L'élément qui me sert de type est formé de deux verres communiquant entre eux par un tube en U renversé, plein de sulfate de zinc dissous et fermé aux deux bouts par de la vessie. Ce tube porte à sa partie courbe une tubulure par où s'introduit le liquide conducteur. Dans un verre est une dissolution de sulfate de zinc et une lame de zinc ; dans l'autre, une dissolution de sulfate de cuivre et une lame de cuivre galvanique (*fig. 7*).

La force électromotrice est mesurée par la méthode d'opposition (n° 15).

Après chaque détermination, on enlève le tube en U, on le vide et on le conserve dans l'eau pour l'usage.

Par cette disposition, on évite le contact des métaux et des diaphragmes, ainsi que le mélange des dissolutions ; la force électromotrice est d'une constance parfaite.

D'après M. J. Reygnauld, la force électromotrice d'un élément Daniell, mesurée par une méthode d'opposition, vaut 175 fois celle d'un élément thermo-électrique bismuth-cuivre, dont les soudures sont maintenues l'une à zéro, l'autre à 100°.

42. L'élément Daniell que je vais examiner est formé en mettant de

part et d'autre d'une cloison poreuse une lame de zinc dans une dissolution de sulfate de zinc et une lame de cuivre dans une dissolution de sulfate de cuivre.

*Influence de l'intensité du courant sur la force électromotrice.*

42<sup>bis</sup>. J'applique successivement différentes méthodes à la mesure de la force électromotrice d'un même élément Daniell. Je trouve :

Méthode employée.	Intensité. de l'action chimique.	Force électromotrice ou intensité dans la résistance totale L.
Opposition (n° 15).....	Nulle.....	100
Fechner (n° 7).....	Extrêmement faible.	99,4
Fechner-modification (n° 32).	Faible.....	99
Ohm-modification (n° 31)....	Faible.....	99
Id.....	Très-vive.....	98
Circuits alternés (n° 34).....	Lente.....	99
Id.....	Très-vive.....	98,4

( Dans tous les cas le cuivre réduit est rose; il n'y a point de dégagement de gaz.)

Il résulte de là que *la force électromotrice d'un élément Daniell diminue un peu quand l'intensité du courant augmente*. Toutefois, la variation est si faible, qu'on peut la considérer comme nulle, même pour des intensités très-différentes du courant.

*Nota.* — Les forces électromotrices avant et pendant le courant sont ici comparées pour la première fois.

*Influence de la dimension des plaques.*

43. Pour savoir à quel métal se rapporte la variation observée, j'ai successivement réduit les dimensions de l'un et de l'autre.

Dimension des plaques.	Méthode.	Force électromotrice.
Zinc grand, cuivre très-petit.	Opposition.....	100
Zinc grand, cuivre très-petit.	Circuits alternés...	96,5
(Le cuivre réduit est rouge brun; il ne s'y dégage point d'hydrogène.)		
Zinc très-petit, cuivre grand.	Opposition.....	100
Zinc très-petit, cuivre grand.	Circuits alternés..	97,6

( Le cuivre réduit est rose.)

Il faut conclure de là que la cause de la variation est relative au cuivre plutôt qu'au zinc.

*Influence du degré de concentration des liquides.*

44\*. Le cuivre est placé dans un vase poreux en terre de pipe; le zinc est en dehors :

	Force électromotrice.	
	Courant nul.	Courant fort.
Sulfates de cuivre et de zinc concentrés à 8° . . .	100	98,9
Sulfate de cuivre concentré. — Sulfate de zinc étendu de 50 volumes d'eau . . . . .	100,6	98,7
Sulfate de zinc concentré. — Sulfate de cuivre étendu de 50 volumes d'eau . . . . .	98,7	95,2

M. J. Reynauld (n° 14) ayant appliqué sa méthode d'opposition à des expériences analogues, est arrivé aux mêmes résultats que ceux consignés dans la première colonne du tableau précédent.

Ces résultats démontrent que la force électromotrice mesurée par la méthode d'opposition est, dans des limites très-étendues, indépendante du degré de concentration des liqueurs.

45\*. Les variations qu'éprouve la force électromotrice, par suite du changement de concentration des liquides, expliquent en partie celles qu'on observe lorsqu'on fait varier l'étendue de la lame de cuivre, ou qu'on applique différentes méthodes à la mesure d'un même élément. On conçoit, en effet, que par suite de la réduction du sulfate de cuivre, la lame de cuivre se trouve baignée par une dissolution moins concentrée de ce sel; une augmentation dans l'intensité du courant, ou une diminution dans l'étendue de la lame de cuivre, détermine une raréfaction plus marquée du sel au contact du métal, et de là doit résulter un effet pareil à celui que produit une addition d'eau.

M. Wheatstone (n° 6), qui a examiné l'influence des dimensions de l'élément Daniell sur sa force électromotrice, a observé que cette influence est nulle. Elle est en effet trop petite pour être mise en évidence au moyen d'un rhéostat ordinaire.

M. Marié-Davy (1) a remarqué que la loi de Ohm ne se vérifie pas exactement sur l'élément Daniel, et il en a conclu que la force électromotrice dépend de l'intensité du courant. Ce physicien a même indiqué de quelle manière il faudrait, suivant lui, modifier la formule de Ohm pour lui faire représenter les résultats de l'expérience. Je n'ai pas cru convenable de faire

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XIX et XXII.

des recherches dans ce sens, les perturbations s'observant encore, lorsqu'on fait varier la dimension des plaques et le degré de concentration des liquides, de manière à ne rien changer à la résistance de l'élément.

En résumé, la loi de Ohm comporte de faibles exceptions, mais les changements que le courant apporte dans la composition des liquides au contact des métaux suffisent pour en rendre compte.

#### *Influence du diaphragme.*

46. M. J. Reygnauld a observé que dans l'élément de Wheatstone, où le vase poreux renferme un amalgame liquide de zinc, la matière dont est formé le vase a une influence marquée sur la force électromotrice; mais que pour les éléments où les métaux ne touchent pas le vase poreux, la matière dont est formé ce vase n'a aucune influence.

J'ai porté mon attention sur l'élément Daniell ordinaire; j'ai observé que la force électromotrice diminue un peu si l'un des métaux touche le vase poreux: la diminution est d'autant plus marquée que le courant est plus fort et que le vase est plus incrusté de cuivre; je ne l'ai jamais trouvée supérieure à 7. Dans ces expériences, je me suis servi de diaphragmes en terre de pipe.

La dimension de la force électromotrice qui se produit ici est trop faible pour qu'on doive s'en préoccuper dans la pratique; dans les recherches théoriques, au contraire, elle peut être une cause d'erreur sérieuse, et il importe d'éviter l'emploi des diaphragmes incrustés, aussi bien que le contact des diaphragmes et des métaux.

#### *Influence de la température.*

47. Comme il est difficile de faire varier en même temps et de la même manière la température du sulfate de zinc et du sulfate de cuivre, j'ai examiné ce que devient la force électromotrice quand on fait varier séparément la température de l'une des dissolutions, celle de l'autre restant la même.

La disposition que j'ai adoptée est celle de mon élément type (*fig. 7*): j'ai placé dans un verre une dissolution de sulfate de cuivre et une lame de cuivre, dans un autre verre une dissolution de sulfate de zinc et une lame de zinc; puis j'ai fait communiquer les liquides par un tube en U renversé, tubulé à sa partie courbe, plein de sulfate de zinc dissous et fermé aux deux bouts par des membranes de vessie. Mesurant ensuite la force électromotrice

par la méthode d'opposition, j'ai eu :

	Force électromotrice.
Sulfate de cuivre à 11° — sulfate de zinc à 41° . . . . .	97,9
Sulfate de cuivre à 11 — sulfate de zinc à 31 . . . . .	98,7
Sulfate de cuivre à 11 — sulfate de zinc à 21 . . . . .	99,3
Sulfate de cuivre à 11 — sulfate de zinc à 11 . . . . .	100
Sulfate de cuivre à 41 — sulfate de zinc à 11 . . . . .	102,2
Sulfate de cuivre à 31 — sulfate de zinc à 11 . . . . .	101,2
Sulfate de cuivre à 21 — sulfate de zinc à 11 . . . . .	100,7
Sulfate de cuivre à 11 — sulfate de zinc à 11 . . . . .	100

On voit que la force électromotrice d'un demi-couple diminue quand la température s'élève, mais la diminution pour 1° est la même pour chaque métal. D'où il résulte que la différence des forces électromotrices des demi-couples, ou la force électromotrice de l'élément, ne varie pas tant que les deux liquides sont à la même température.

*Nota.* — L'influence de la température sur la force électromotrice des piles avait été à peine observée avant moi; M. E. Becquerel seul l'a un peu étudiée sur l'élément de Grove, se bornant à faire varier la température de l'acide azotique; il a trouvé une faible diminution de la force électromotrice en portant l'acide à 100°.

#### *Influence de la résistance de l'élément.*

48°. J'ai mesuré par la méthode d'opposition la force électromotrice d'éléments Daniell dont j'ai fait varier les résistances dans des limites beaucoup plus étendues qu'on ne l'avait fait jusqu'ici; j'ai toujours trouvé le même résultat.

Résistance de l'élément.	Force électromotrice.
m	
1 . . . . .	99,1
10 . . . . .	99,5
50 . . . . .	100
2500 . . . . .	100,1
10000 . . . . .	100,2
15000 . . . . .	100

Ces résistances sont exprimées en fil de cuivre ayant  $\frac{1}{16}$  de millimètre de diamètre.

L'affaiblissement qu'on observe lorsque la résistance est faible s'explique par le passage du sel de cuivre du côté du zinc (nos 49 à 151).

Le moyen que j'ai employé pour augmenter la résistance de l'élément

consiste à faire communiquer le sulfate de cuivre au sulfate de zinc par des tubes en U plus ou moins longs, pleins de sulfate de zinc; les liquides baignant les métaux restent toujours les mêmes.

On peut craindre que l'influence des impuretés n'augmente avec la résistance de l'élément, mais on verra qu'il n'en est rien (n° 151).

#### *Influence des impuretés dans les liquides.*

49. Dès qu'il s'est infiltré un peu de sulfate de cuivre du côté du zinc, la force électromotrice diminue; cette diminution correspond toujours à une précipitation du cuivre sur le zinc; elle a lieu suivant les lois des éléments complexes (n° 151).

Une quantité notable de sulfate de zinc peut être mélangée au sulfate de cuivre, sans que la force électromotrice en soit modifiée. Si la dissolution contient parties égales des deux sulfates, la force électromotrice s'abaisse à 99,3.

M. Viard (1) ayant remarqué que les métaux n'ont pas la même action électromotrice dans l'eau aérée et dans l'eau bouillie, j'ai voulu savoir si l'air dissous dans les liquides ne modifie pas la force électromotrice de l'élément Daniell. Pour cela, j'ai employé successivement des sulfates de cuivre et de zinc aérés ou bouillis récemment; j'ai toujours trouvé le même nombre (2). J'ai encore observé que les métaux étant immergés depuis quatre jours, la force électromotrice est la même qu'au premier moment de l'immersion.

#### *Influence de la qualité des métaux.*

50. J'ai successivement employé dans l'élément Daniell des métaux laminés du commerce et des métaux précipités galvaniquement de leurs sulfates; j'ai trouvé par la méthode d'opposition :

	Force électromotrice.
Zinc laminé — cuivre laminé . . . . .	100,6
Zinc laminé — cuivre galvanique . . . . .	100,6
Zinc galvanique — cuivre galvanique . . . . .	100,2

Le cuivre galvanique a d'ailleurs toujours le même pouvoir électromoteur, qu'il soit rose, brique ou brun (n° 43).

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, septembre 1854.

(2) M. E. Becquerel a trouvé de son côté que la force électromotrice d'un élément Daniell est la même dans le vide et dans l'air. (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XLVIII.)

Quand le zinc est resté longtemps dans la pile, sa surface est recouverte d'un enduit, quelquefois d'une croûte brune, qui paraît n'être que du cuivre précipité. Par ce fait, la force électromotrice diminue, mais la diminution n'est considérable que si un peu de sulfate de cuivre est mêlé au sulfate de zinc. L'explication de ce phénomène repose sur la théorie des éléments complexes (nos 142 à 151).

*Influence de l'amalgamation du zinc.*

51°. L'élément Daniell, dont je me suis occupé jusqu'à présent, est construit de manière à obtenir la plus grande constance possible; l'action chimique, en effet, en change à peine la constitution (n° 97). Si on veut surtout une grande intensité, on remplace le sulfate de zinc par l'acide sulfurique étendu, et le zinc ordinaire par le zinc amalgamé; de cette manière, la résistance est moindre, et la force électromotrice un peu plus grande.

On a souvent avancé que, dans le même liquide, le zinc amalgamé exerce une action électromotrice plus grande que le zinc pur; c'est là une proposition qu'il est bon de rectifier: elle est vraie dans l'acide sulfurique étendu, mais, dans le sulfate de zinc, les deux métaux produisent le même effet. Voici quelques nombres obtenus par la méthode d'opposition :

Éléments.		Force électromotrice.
Cuivre, sulfate de cuivre.	Zinc pur, sulfate de zinc . . . . .	100
Cuivre, sulfate de cuivre.	Zinc amalgamé, sulfate de zinc . . . . .	99,8
Cuivre, sulfate de cuivre.	Zinc pur, acide sulfurique $\frac{1}{10}$ . . . . .	102,5
Cuivre, sulfate de cuivre.	Zinc amalgamé, acide sulfurique $\frac{1}{10}$ . . . . .	105

52°. Il était intéressant de savoir si le zinc amalgamé conserve son action électromotrice lorsqu'il est vivement attaqué: j'ai donc, dans un élément Daniell (zinc amalgamé-acide sulfurique  $\frac{1}{10}$ ), cherché ce que devient la force électromotrice quand on emploie des zincs de différentes dimensions. J'ai opéré par la méthode des circuits alternés.

	Force électromotrice.
Zinc amalgamé grand; oxydation lente . . . . .	104,4
Zinc amalgamé petit; oxydation rapide . . . . .	101,2
Zinc amalgamé très-petit; oxydation très-rapide . . . . .	98,3

Ce dernier nombre est précisément celui qu'on obtient avec du zinc ordinaire dans du sulfate de zinc (n° 42); si on remarque qu'ici, par suite de l'action chimique, le zinc est en effet baigné d'une couche de ce sel, on conclura que l'action électromotrice du zinc amalgamé est restée la même, malgré la rapidité de l'oxydation.

53. L'emploi du zinc amalgamé et de l'acide sulfurique dans la pile de Daniell n'offre quelque avantage qu'au commencement de l'action : après peu d'instants, la force électromotrice est moindre qu'avec le zinc ordinaire et le sulfate de zinc. Cet effet est dû principalement à l'infiltration du sel de cuivre du côté du zinc, d'où résulte, à la surface de celui-ci, une précipitation de cuivre, et, par suite, une action locale beaucoup plus intense dans l'eau acidulée que dans le sulfate de zinc (n° 151).

*Influence du liquide interposé entre les dissolutions salines.*

54<sup>o</sup>. On dispose une rangée de verres à boire en contact; les verres extrêmes renferment, l'un le  $\frac{+ \text{cuivre}}{\text{sulfate de cuivre}}$ , l'autre le  $\frac{- \text{zinc}}{\text{sulfate de zinc}}$  : les verres intermédiaires contiennent des liquides dont on peut faire varier la nature. Les verres contigus sont mis en communication par des tubes en U renversés (*fig. 8*), remplis de liquides conducteurs et fermés par des membranes de vessie. La force électromotrice est mesurée par la méthode d'opposition.

POLE +	LIQUIDES INTERMÉDIAIRES.		POLE -	FORCE électromotrice.	
Cuivre dans sulfate de cuivre.	Sulfate de cuivre.....		Zinc dans sulfate de zinc.	100	
	Sulfate de potasse.....			100	
	Sulfate d'ammoniaque.....			100	
	Sulfate d'alumine.....			100	
	Azotate de potasse.....			101	
	Chlorure de potassium.....			100	
	Chlorure d'ammonium.....			100	
	Chlorure de zinc.....			100	
	Acide sulfurique $\frac{1}{10}$ .....			100	
	Potasse $\frac{1}{10}$ .....			103	
	Eau.....			100	
	Acide sulfurique (ac. 1, eau 10).	Acide sulfurique $\frac{1}{10}$ .....		Acide azotique (ac. 1, eau 10).	100
		Potasse $\frac{1}{10}$ .....			99
Sulfate de potasse.....		100			
Sulfate de cuivre.....		100			
Chlorure de potassium.....		101			
Chlorure de cuivre.....		99			

POLE +	LIQUIDES INTERMÉDIAIRES.		POLE -	FORCE électro-motrice.	
Cuivre dans sulfate de cuivre.	Potasse (potasse 1, eau 10).	Potasse $\frac{1}{10}$ .....	Ammoniaque (ammoniaq. 1, eau 10).	103	
		Acide sulfurique $\frac{1}{10}$ .....		98	
		Acide azotique $\frac{1}{10}$ .....		102	
		Sulfate de potasse.....		99	
		Sulfate d'ammoniaque.....		98	
		Sulfate de cuivre.....		100	
	Potasse (potasse 1, eau 10).	Chlorure de potassium....	Acide sulfurique $\frac{1}{10}$ .....	100	
				Acide azotique $\frac{1}{10}$ .....	99
				Sulfate de potasse.....	100
				Sulfate de soude.....	101
				Sulfate d'ammoniaque.....	100
				Sulfate de cuivre.....	100
Azotate de potasse.....				98	
Chlorure de potassium....				99	
Iodure de potassium.....				99	
Sulphhydrate d'ammoniaque.				99	
Sulfate de soude concentré.	Eau.....	Acide sulfurique $\frac{1}{10}$ .....	103		
			Bichlorure de mercure....	109	
			Sulfate de soude.....	101	
			Acide sulfurique $\frac{1}{10}$ .....	100	
			Potasse $\frac{1}{10}$ .....	100	
			Sulfate de zinc.....	100	
Sulfate de soude concentré.	Eau.....	Sulfate de fer.....	100		
			Sulfate de soude.....	100	
			Acide sulfurique $\frac{1}{10}$ .....	101	
			Acide azotique $\frac{1}{10}$ .....	100	
			Potasse $\frac{1}{10}$ .....	102	
			Sulfate de cuivre.....	100	
			Sulfate de zinc.....	100	
			Chlorure de potassium....	100	
			Chlorure d'ammonium.....	100	
			Chlorure de cuivre.....	100	
			Bichlorure de mercure....	97	
Chlorure de platine.....	98				
		Chlorure de zinc (chl. 1, eau 10).	101		

55. Ainsi, quelque série de liquides que l'on interpose entre les dissolutions salines qui baignent immédiatement les métaux, la force électromotrice de l'élément Daniell reste toujours à peu près la même.

*Nota.* — Ce fait est ici observé pour la première fois.

*Extension donnée à la loi de Volta.*

56. Puisque, dans une chaîne de liquides, on peut interposer un nouveau liquide quelconque entre deux liquides consécutifs, sans modifier notablement la force électromotrice de la chaîne, il en résulte que

*La force électromotrice produite au contact de deux liquides est à peu près la différence de celles qui se produisent au contact de chacun d'eux avec un troisième liquide quelconque.*

Ce qui est pour les liquides une loi analogue à celle établie par Volta pour les métaux.

57. Cette loi a été formulée pour la première fois par M. Pécelet (1), qui l'a découverte au moyen de l'électromètre condensateur de Volta; il s'exprime ainsi : « Lorsque les deux plateaux d'un condensateur sont en communication par un arc formé de différents liquides conducteurs, l'effet ne dépend que des liquides qui touchent les lames métalliques; il est indépendant du nombre et de la nature des liquides intermédiaires. » Cette observation importante a été fort peu remarquée lors de sa publication; elle paraissait difficile à expliquer dans la théorie chimique et elle n'était pas appuyée d'expériences suffisamment nombreuses et précises.

58. M. Becquerel (2) a toujours refusé d'admettre l'exactitude de cette loi; suivant lui, elle est la négation même de la théorie qui attribue à la combinaison des liquides la force électromotrice qui se produit quand on les met en contact, théorie dont il est le créateur et qu'il a propagée avec tant de zèle et d'habileté. Il s'est attaché à construire des chaînes de liquides, terminées aux deux bouts par des liquides semblables et pouvant produire des courants électriques, et il y a réussi de plusieurs manières. Mais, dans tous les cas, les forces électromotrices sont minimales, et M. Becquerel aurait certainement été frappé de cette circonstance s'il les avait mesurées. La loi lui a échappé, parce qu'il s'est borné à observer l'effet produit sur le galvanomètre, et qu'il a pu attribuer la faiblesse du courant à la grande résistance

(1) *Traité de Physique*, 1847, et *Annales de Chimie et de Physique*, t. II.

(2) *Traité de l'Électricité* en 3 volumes. 1856, et *Traité de Physique*, p. 613; 1862.

de la chaîne. Les faits rapportés par ce savant prouvent seulement que la loi de M. Pécelet n'est point rigoureusement exacte.

59. M. Wild (1) a fait quelques expériences sur ce sujet. Son moyen d'expérimentation consiste à placer aux deux extrémités d'une chaîne de liquides superposés dans un tube en U des lames de cuivre dans du sulfate de cuivre ; si un galvanomètre en communication avec les lames n'indique aucun effet, c'est que les liquides qui forment la chaîne satisfont à la loi de Volta. Il a trouvé ainsi qu'une série quelconque de liquides ne satisfait pas, en général, à la loi de Volta : « Que tous les sulfates neutres de la formule  $RO, SO^3$  combinés entre eux ; que les chlorure, bromure, iodure de potassium, également combinés entre eux, forment des séries qui satisfont à la loi de Volta, mais qu'il y a *exception* pour le sulfate d'ammoniaque, pour les sulfates de sesquioxides ( $R^2O^3, 3SO^3$ ) lorsqu'ils sont combinés avec les sulfates neutres, et pour les acides. » Les conclusions de M. Wild ne sont, du reste, appuyées que d'un très-petit nombre d'observations, et il semble que ce physicien, *en donnant la loi des exceptions*, s'est laissé entraîner par quelque idée théorique.

60. Il fallait aborder la question sans idée préconçue et faire un grand nombre d'expériences ; il ne suffisait pas de constater des variations de force électromotrice, il fallait les mesurer, et malheureusement M. Wild ne l'a fait que dans deux cas. Il importe de dire que, dans ces deux cas, mon devancier n'a pas trouvé la force électromotrice de la chaîne supérieure à 1 ; par conséquent, les faits positifs qu'il rapporte ne sont nullement en désaccord avec mes résultats.

Voici mes conclusions :

- La loi de M. Pécelet se vérifie, dans un très-grand nombre de cas, d'une manière presque parfaite ;
- Elle souffre des exceptions qui sont généralement faibles, et dont il n'est guère possible de découvrir ni la raison ni le lien ; il est remarquable que la plus grande de ces exceptions est présentée par l'eau pure. »

61. Ce fait que la loi de Volta s'applique aux liquides reçoit une confirmation indirecte des expériences de M. Wheatstone.

M. Wheatstone (n° 6) a observé, par la méthode qui lui est propre, « que la loi établie par Volta pour les tensions s'applique aux forces électromo-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, juillet 1858.

trices, c'est-à-dire que si l'on prend trois métaux dans leur ordre électromoteur, la force électromotrice d'un élément voltaïque formé de deux métaux extrêmes est équivalente à la somme des forces électromotrices de deux métaux consécutifs (1). Cette loi s'appuie sur des expériences analogues aux suivantes, faites au moyen du rhéostat :

Pôle —	Pôle +	Force électromotrice
Amalgame de zinc.....	Cuivre, sulfate de cuivre.	30
Amalgame de potassium.	Cuivre, sulfate de cuivre.	59
Amalgame de potassium.	Zinc, sulfate de zinc.....	59 — 30 = 29

62°. Il faut remarquer que les résultats de M. Wheatstone ont une signification plus étendue que celle qu'il en déduit, parce que les éléments sur lesquels il a opéré sont, malgré les apparences, à deux liquides. Par exemple, dans son élément type (amalgame de zinc dans un vase poreux et cuivre, sulfate de cuivre au dehors), le sulfate de cuivre est décomposé dès qu'il arrive au contact de l'amalgame de zinc, et il se forme du sulfate de zinc qui reste dans le vase poreux; dès lors le cuivre et le zinc sont dans des liquides différents. Ce n'est donc pas aux métaux seulement, c'est aussi aux liquides que se rapporte la loi, puisque ceux-ci interviennent dans la composition de la force électromotrice (n° 67).

63°. Il convient donc, pour exprimer les faits d'une manière plus exacte, de modifier l'énoncé de M. Wheatstone.

Un élément à deux liquides est formé de 2 parties séparées par un diaphragme; chacune de ces parties, qui se compose d'un métal et du liquide qui le baigne immédiatement, est ce que j'appelle un *demi-couple*. Cela posé, je dirai :

*Les demi-couples satisfont à la loi de Volta.* c'est-à-dire que la force électromotrice produite au contact de deux demi-couples est la somme algébrique des forces produites par chacun d'eux au contact d'un troisième.

Voici le résultat de mes observations :

Pôle —	Pôle +	Force électromotrice
Zinc, sulfate de zinc.....	Cuivre, sulfate de cuivre....	100
Plomb, acétate de plomb.	Cuivre, sulfate de cuivre....	46,6
Cuivre, sulfate de cuivre.	Argent, azotate d'argent ..	41,2
Cuivre, sulfate de cuivre.	Platine, chlorure de platine.	54,3

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. X. 3<sup>e</sup> série

Combinant deux à deux les demi-couples du tableau précédent, j'ai des éléments dont la force électromotrice est précisément celle qu'on peut calculer d'après la loi.

Pôle —	Pôle +	Force électromotrice	
		Calculée.	Observée
Zinc, sulfate de zinc . . . . .	Plomb, acétate de plomb . . . . .	$100 - 46,6 = 53,4$	53,2
Zinc, sulfate de zinc . . . . .	Argent, azotate d'argent . . . . .	$100 + 41,2 = 141,2$	141,2
Zinc, sulfate de zinc . . . . .	Platine, chlorure de platine . . . . .	$100 + 54,3 = 154,3$	154,5
Plomb, acétate de plomb . . . . .	Argent, azotate d'argent . . . . .	$46,6 + 41,2 = 87,8$	87,5
Plomb, acétate de plomb . . . . .	Platine, chlorure de platine . . . . .	$46,6 + 54,3 = 100,9$	101,2
Argent, azotate d'argent . . . . .	Platine, chlorure de platine . . . . .	$54,3 - 41,2 = 13,1$	13,0

Ces dernières recherches ont beaucoup de rapport avec celles de Wheatstone; j'espère cependant qu'on leur reconnaîtra quelque originalité. J'ai opéré sur des couples de composition bien définie et de force constante: j'en ai mesuré exactement les forces électromotrices; j'ai donné dans une loi simple l'expression complète des faits observés: toutes choses que M. Wheatstone n'avait point faites.

## CHAPITRE IV.

### ÉTUDE DES FORCES ÉLECTROMOTRICES DUES A L'ACTION RÉCIPROQUE DES LIQUIDES.

Procédé de MM. Becquerel. — Procédé de l'auteur. — Dépolarisation des lames. — Couples formés par deux lames de platine ou d'or, dans un même liquide. — Impossibilité de connaître exactement la force électromotrice due à l'action réciproque des liquides. — Existence réelle d'une force électromotrice, quelquefois considérable, au contact des liquides. — Recherches en vue d'expliquer le phénomène. — Examen méthodique des circonstances qui peuvent le modifier. — Degré de concentration. — Agitation. — Aération des liquides. — Température. — Toutes ces influences sont faibles. — Relation entre la force électromotrice des composés et celles de leurs composants. — Ordre électromoteur des sels de même espèce, de même genre. — Discussion des résultats des expériences. — Conclusions.

63 a°. Nous avons observé que la loi établie par Volta pour les métaux est approximativement vraie pour les liquides; c'est-à-dire qu'une chaîne de liquides terminée aux deux bouts par des liquides semblables ne possède jamais qu'une force électromotrice très-faible.

C'est déjà là une loi très-importante.

Voyons maintenant si l'on peut arriver à connaître d'une manière absolue la force électromotrice due à l'action réciproque de deux dissolutions.

63 b. Pour obtenir l'effet électrique produit par l'action réciproque de deux liquides en contact, MM. Becquerel plongent dans chaque liquide une lame de platine, et ils observent, *avant la polarisation*, l'intensité du courant. D'après eux, l'électricité des couples ainsi formés est due tout entière à l'action des liquides l'un sur l'autre, puisque les lames ne sont pas attaquées.

M. E. Becquerel (1) emploie dans ses expériences des lames de platine de plusieurs décimètres carrés de surface, et un galvanomètre dont le fil a une longueur de 3780 mètres et une épaisseur de  $\frac{1}{11}$  de millimètre. La résistance des couples est ainsi rendue très-faible par rapport à celle du galvanomètre, et l'intensité du courant mesure la force électromotrice. Quant à la polarisation, elle est à peine sensible, puisque le courant est très-faible et les électrodes très-larges. Cependant elle trouble quelquefois les résultats; alors on la détruit en lavant les lames de platine avec de l'acide azotique et en les portant au rouge.

63 c'. Ma méthode d'opposition convient parfaitement à la mesure des forces électromotrices avant la polarisation des lames de platine. En prenant soin de ne fermer le circuit que pendant des instants très-courts, et juste suffisants pour juger du sens du courant, on arrive souvent à l'équilibre avant que les lames se soient sensiblement polarisées. Toutefois il est nécessaire de les dépolariser et de voir si, après la dépolarisation, l'équilibre subsiste encore; s'il subsiste, on mesure la force électromotrice de la pile compensatrice (n° 15), et l'on obtient ainsi, avant la polarisation, la force électromotrice de l'élément expérimenté.

Avec mon procédé, la polarisation se fait lentement; aussi puis-je employer des lames de peu d'étendue. Les lames dont je fais usage sont des rectangles de 2 centimètres de hauteur sur 5 centimètres de largeur; elles sont soudées à l'or pur avec des fils de platine destinés à établir les communications.

63 d'. Pour dépolariser les lames de platine, je les lave d'abord avec un filet d'eau; puis, pendant quelques minutes, je les fais servir d'électrode positif dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique; ensuite je les lave encore à l'eau distillée, et enfin je les porte au rouge dans la flamme d'une lampe à alcool. Ce moyen de dépolarisation s'applique aussi à l'or. Il a l'avantage de ne dégager aucune vapeur acide, et d'enlever d'une manière sûre tous les corps étrangers dont le courant revêt les électrodes. Dans certains cas, il est

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XLVIII, 3<sup>e</sup> série.

utile de laver les lames à l'acide azotique, avant de les soumettre à ce traitement.

63 e<sup>o</sup>. Je me suis assuré que mon procédé de dépolarisation ne communique au platine aucune action électromotrice particulière.

Pour démontrer que, dans le chauffage au rouge par l'alcool, le platine ne se recouvre d'aucun corps capable de modifier son action électromotrice, j'opère ainsi : je prends deux lames de platine pareilles, découpées dans la même feuille (1), ayant servi d'électrode positif dans l'acide sulfurique étendu et lavées à l'eau ; je les chauffe en même temps dans la flamme de l'alcool, en les tenant horizontalement l'une au-dessus de l'autre, à une distance de quelques centimètres ; l'inférieure est enveloppée par la flamme réductrice, et la supérieure est à peine atteinte par l'extrémité de la flamme oxydante. Évidemment, si la surface du platine était modifiée par l'action de la flamme, ces lames seraient altérées d'une manière différente. Or, si après qu'elles se sont refroidies on les plonge en même temps et complètement dans un bain d'acide sulfurique étendu, et qu'on les réunisse par le fil d'un galvanomètre, on n'observe de l'une à l'autre aucun courant.

63 f<sup>o</sup>. Je fais encore une autre expérience : je prends deux lames de platine découpées dans la même feuille, ayant servi d'électrode positif dans l'acide sulfurique étendu et lavées à l'eau ; je chauffe l'une dans la flamme de l'alcool, et l'autre au foyer d'un miroir concave exposé au soleil. Après qu'elles se sont refroidies, je les plonge en même temps et complètement dans un bain d'acide sulfurique étendu, et je n'observe de l'une à l'autre aucun courant.

63 g<sup>o</sup>. Enfin, comme dernière épreuve, je prends les deux lames de platine de l'expérience précédente, et je les emploie pendant cinq minutes comme électrodes, pour décomposer l'eau acidulée par l'acide sulfurique : l'une, O, se polarise par l'oxygène ; l'autre, H, se polarise par l'hydrogène. Je retire la lame O ; je la lave à l'eau ; je la porte au rouge, et je la suspends dans l'air, à l'abri de tout contact. Après cela, je retire la lame H ; je la plonge pendant cinq minutes dans l'acide chlorhydrique concentré, saturé de chlore ; je la lave à l'eau, et je la porte au rouge. Cela fait, je reprends la lame suspendue O, et je la chauffe encore en même temps que la lame H. J'agite ces lames dans l'air, et, quand elles se sont refroidies, je les plonge en

---

(1) Les effets différents que produisent les lames de platine qui n'ont pas même origine tiennent souvent à l'état différent de leurs surfaces. Dans l'acide sulfurique étendu, une lame rayée est positive par rapport à une lame polie, et leur couple peut avoir une force électromotrice de 3 unités.

même temps et complètement dans un bain d'acide sulfurique étendu. Il n'y a aucun courant de l'une à l'autre.

Quand je dis qu'il n'y a entre ces lames aucun courant, cela n'est pas tout à fait exact : il y a presque toujours un courant, mais de sens variable et de force électromotrice très-faible, 1 ou 2 tout au plus, à quelque époque de l'immersion qu'on l'observe, et il n'y a pas lieu de s'en préoccuper.

Ainsi, les résultats que je vais rapporter ne dépendent nullement du procédé de dépolarisation dont je fais usage.

63 *h*°. Voici quelques propositions inconnues avant moi, et qu'il importe de ne pas perdre de vue dans l'étude des forces électromotrices dues à l'action réciproque des liquides :

1° Deux lames de platine dépolarisées, plongées *en même temps et complètement* dans une dissolution d'acide sulfurique, forment un couple sans force électromotrice.

2° Deux lames de platine dépolarisées, plongées en même temps, l'une *complètement*, l'autre *partiellement*, dans une dissolution d'acide sulfurique, forment un couple où la lame partiellement immergée fait le pôle négatif, et dont la force électromotrice peut aller à 4 unités.

3° Deux lames de platine dépolarisées, plongées complètement, mais *successivement*, dans une dissolution d'acide sulfurique, forment un couple où la première immergée fait le pôle négatif, et dont la force électromotrice peut aller jusqu'à 6. Dans une dissolution d'acide azotique, c'est au contraire la dernière immergée qui est le pôle négatif du couple. Des effets analogues se produisent dans tous les liquides (*voir* les tableaux du n° 156).

63 *i*°. Ainsi, les lames de platine se polarisent *spontanément* (n° 153), et cette circonstance apporte les plus grandes difficultés dans la mesure des forces électromotrices avant la polarisation. On a, par exemple, avec des lames plongées *en même temps et complètement* (comme on le fera toujours) :

Pôle +	Pôle -	Force électromotrice après une immersion de		
		6 secondes.	1 minute.	5 minutes.
Platine Acide sulfurique $\frac{1}{10}$	Platine Eau pure	53	51	58
Platine Acide azotique $\frac{1}{10}$	Platine Eau pure	63	67	69
Platine Eau pure	Platine Cyanure de potassium	22	26	37
Platine Eau pure	Platine Hyposulfite de soude	11	21	22

Quels sont entre tous ces nombres ceux que l'on doit considérer comme représentant le mieux les forces électromotrices dues à l'action réciproque des liquides? C'est là une question fort embarrassante et pour la solution de laquelle nous n'avons point de données.

Si on emploie des lames d'or au lieu de lames de platine, on observe des variations tout aussi grandes quoique souvent de sens différent.

64\*. Une lame d'or et une lame de platine, plongées simultanément dans un même liquide *qui ne les attaque pas*, forment un couple dont le courant varie de sens et d'intensité selon la nature du liquide. J'ai eu, à la température 12° :

Liquide excitant du couple.	Pôle +	Pôle -	Force électromotrice après une immersion de	
			10 secondes.	3 minutes.
Azotate de soude concentré. . . . .	Platine...	Or. . . . .	21	20
Azotate d'argent dans 10 d'eau. . . . .	Or. . . . .	Platine...	10	11
Acétate de soude dans 10 d'eau. . . . .	Platine...	Or. . . . .	12	11
Acétate d'argent concentré. . . . .	Or. . . . .	Platine...	11	11

65\*. Dans certains liquides, la force électromotrice du couple *platine-or* varie avec le temps d'immersion, au point que le métal qui est positif dans les premiers instants devient négatif après quelques minutes.

Liquide excitant.	Pôle +	Pôle -	Temps d'immersion.	Force
				électromotrice.
Potasse dans 5 d'eau . . . . .	Platine.	Or. . . . .	10 <sup>s</sup>	3
Id. . . . .	Or. . . . .	Platine.	10 <sup>m</sup>	2
Acide azotique dans 10 d'eau. . . . .	Platine.	Or. . . . .	10 <sup>s</sup>	10
Id. . . . .	Or. . . . .	Platine.	10 <sup>m</sup>	1
Hyposulfite de soude dans 5 d'eau. . . . .	Or. . . . .	Platine.	6 <sup>s</sup>	7
Id. . . . .	Platine.	Or. . . . .	1 <sup>m</sup>	6

66\*. Donc, au contact d'un liquide et d'un métal, et sans qu'il s'exerce entre eux aucune action chimique connue, il se produit une force électromotrice dont la valeur dépend à la fois de la nature du liquide et de celle du métal. Cette force électromotrice ne se révèle à nous que par la variation qu'elle éprouve avec le temps, et nous ne savons rien de sa grandeur; mais nous sommes en droit de supposer qu'elle influe notablement sur celle des couples à deux liquides et à lames de platine et d'or (n° 159). « Il faut donc renoncer à connaître d'une manière absolue la force électromotrice produite dans l'action réciproque des liquides.

67\*. Mais y a-t-il, comme nous l'admettons, une force électromotrice

produite dans l'action réciproque des liquides? Plusieurs physiciens le nient; d'après eux, la force électromotrice des piles à deux liquides et à lames de platine est due tout entière à la différence des actions des liquides sur le platine. Cette opinion paraît, au premier abord, soutenue par les faits que je viens de rapporter; mais, en y réfléchissant un peu, on voit qu'elle n'est pas vraie. En effet, si la force électromotrice de ces piles avait sa cause dans une action chimique du liquide sur les lames, la lame qui plonge dans le liquide le plus chlorurant ou le plus oxydant et qui est la plus vivement attaquée serait le pôle négatif du couple : or cela n'a pas lieu; c'est toujours le contraire qui arrive. D'un autre côté, on est forcé de reconnaître que, dans certains cas, dans la *chaîne simple à oxygène de M. Becquerel* par exemple, le contact des liquides produit une force électromotrice considérable : or, si l'on admet l'existence d'une force électromotrice puissante au contact de deux liquides choisis, il faut également l'admettre au contact de deux liquides quelconques; car, ainsi que je l'ai démontré, les liquides satisfont à la loi de Volta (n° 56). « Il est donc clair que dans les piles à lames de platine ou d'or, la force électromotrice principale a son origine dans l'action réciproque des liquides. » Quant à la force électromotrice propre des lames, elle est, comme je le prouverai, une conséquence nécessaire de cette action (n° 153).

68. D'après M. Becquerel, qui seul s'est occupé de ces questions, « la force électromotrice produite au contact de deux liquides qui peuvent se combiner résulte de *l'acte de leur combinaison*, et, dans le cas où leur affinité réciproque est nulle, la force électromotrice est produite *par leur mélange*. » Le savant ne se dissimule pas une difficulté; il n'ignore pas qu'il se produit une force électromotrice au contact de l'eau et d'une dissolution quelconque, lors même qu'elle est très-étendue; il dit alors : « Les effets électriques ayant lieu quel que soit le degré de concentration des dissolutions acides, alcalines ou neutres, on se demande quelle est la nature de l'action chimique produite lors du mélange de ces dissolutions avec l'eau. Il est bien difficile de le savoir; tout ce qu'on peut dire à cet égard, c'est que, pendant le temps où s'opère ce mélange, il y a un trouble quelconque dans l'équilibre des molécules, lequel est accompagné d'un dégagement d'électricité qui est soumis à des principes simples (1). » Ainsi, d'après M. Becquerel, la force électromotrice, dans le cas où les liquides en contact ne peuvent se combiner, est due au mouvement moléculaire qui se produit pendant que le

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XLII, 3<sup>e</sup> série; 1854.

*mélange* s'effectue. S'il en était ainsi, la cause du mouvement électrique subsisterait en l'absence des lames de platine; il se produirait lorsqu'on mélange directement les liquides, et il y aurait un dégagement de chaleur, ce qui n'a pas lieu.

69. Ainsi la raison du phénomène, les conditions nécessaires à sa production, n'ont pas encore été saisies, malgré les recherches de physiciens éminemment habiles; c'est qu'en effet son étude présente les plus grandes difficultés. Si j'ai osé l'entreprendre, c'est que je disposais d'une méthode d'observation plus simple et plus précise que mes devanciers; que là où ils ne pouvaient observer que le sens du courant, il m'était aisé de mesurer les forces électromotrices. Je n'ai pas prétendu connaître la valeur absolue des forces électromotrices produites dans l'action réciproque des liquides, ce qui est impossible comme je l'ai fait voir (n° 66); j'ai seulement espéré en découvrir l'origine et les lois; et ce résultat m'a paru tellement important, que je n'ai pas craint de le poursuivre par les plus laborieuses recherches.

Pour y parvenir, j'ai fait des expériences très-nombreuses et très-variées, en tâchant de rendre constantes les causes perturbatrices qu'il était impossible d'éliminer; j'ai déterminé les cas de permanence et de variation et je me suis fait une idée assez exacte de l'ordre de grandeur, sinon du rapport, des forces électromotrices des différents couples liquides. En considérant les résultats dans leur ensemble, j'y ai distingué une loi, puis je me suis assuré que cette loi était vraie; pour cela il m'a suffi de constater que, les causes perturbatrices étant changées et changées de plusieurs manières, la loi s'observe toujours.

70°. Voici maintenant la manière dont mes expériences ont été faites.

J'ai construit des éléments en mettant *invariablement* d'un côté du diaphragme une lame de *cuivre dans du sulfate de cuivre* concentré et, de l'autre côté, une lame de métal M dans un liquide L. Ces éléments sont tous pareils à mon élément type; ils sont formés de deux verres juxtaposés communiquant par un tube en U renversé; un de ces verres renferme le demi-couple *cuivre dans sulfate de cuivre*, l'autre renferme le demi-couple *métal M dans liquide L*; le tube en U, qui réunit les liquides, est bouché aux deux bouts par une membrane de vessie et quelquefois par de la terre cuite, et il est rempli de sulfate de cuivre étendu (*fig. 7*).

J'ai mesuré la force électromotrice de ces éléments *avant la polarisation*, ou, plus exactement, avant le courant, *et après une demi-minute d'immersion du métal M*. J'ai toujours employé à cette mesure la méthode d'opposition qui m'est propre et que j'ai décrite précédemment (n° 15).

71'. La force électromotrice de ces éléments se compose :

1° De la force électromotrice CS produite au contact du cuivre C et du sulfate de cuivre S;

2° De la force électromotrice ML produite au contact du métal M et du liquide L;

3° De la force électromotrice LS produite au contact du liquide L et du sulfate de cuivre S.

En faisant varier le degré de concentration, la température, la composition du liquide L seulement, sans rien changer du côté du sulfate de cuivre, la force électromotrice CS reste absolument la même, mais ML et LS changent généralement.

Si la force électromotrice de l'élément conserve à peu près sa valeur, c'est que ML et LS conservent la leur aussi et, par suite, que la force électromotrice produite au contact des liquides reste constante.

Si la force électromotrice de l'élément varie, c'est que ML et LS changent, mais, d'après les raisons que j'ai exposées précédemment (n° 67), il est présumable que, lorsque le métal M est du platine ou de l'or, la plus grande part de variation revient à LS. Je considérerai donc, dans ce cas, la variation de la force électromotrice de l'élément comme étant approximativement celle de la force produite au contact des liquides; cette manière de voir sera justifiée par les résultats.

L'ordre de grandeur des forces électromotrices produites par les différents liquides au contact du sulfate de cuivre sera celui des forces produites par eux au contact d'un même liquide quelconque, puisque les liquides obéissent à la loi de Volta (n° 56) : les conséquences théoriques déduites de leur observation seront donc générales.

72''. *Influence du degré de concentration du liquide L sur la force électromotrice de l'élément : M... L | SO<sup>4</sup>Cu... Cu.*

Pôle de M...L.	Composition du demi-couple M...L.	Force électromotrice.
+	Platine dans acide azotique concentré.....	75
+	Id. (acide 1, eau 5).....	65
+	Id. (acide 1, eau 10).....	65
+	Id. (acide 1, eau 100).....	53
+	Platine dans chlorure de platine (chlorure 1, eau 5)....	53
+	Id. (chlorure 1, eau 20)....	55
+	Id. (chlorure 1, eau 80)....	56
+	Id. (chlorure 1, eau 320)....	59
+	Id. (chlorure 1, eau 1000)....	59

Pôle de M... L.	Composition du demi-couple M... L.	Force électromotrice.
—	Platine dans sulfure de sodium (sulfure 1, eau 10).....	95
—	Id. (sulfure 1, eau 40).....	95
—	Id. (sulfure 1, eau 160).....	84
—	Id. (sulfure 1, eau 640).....	62
—	Id. (sulfure 1, eau 2560)...	34

On peut déduire de l'ensemble de ces observations que le degré de concentration d'un liquide influe assez peu sur la force électromotrice produite dans son contact avec le sulfate de cuivre; et, plus généralement, à cause la loi de Pécelet (n° 56), « que la force électromotrice due au contact de deux dissolutions varie très-peu avec leur degré de dilution, » ce qu'on ne savait pas encore.

73°. Il résulte clairement de là que l'affinité des dissolutions pour l'eau n'entre pour rien dans la production de l'électricité des piles à deux liquides : voici d'autres considérations qui établissent spécialement que « l'affinité d'une dissolution pour l'eau n'est point la cause de l'électricité qui se produit dans son contact avec l'eau. »

L'affinité d'une dissolution saline pour l'eau est proportionnelle à la quantité de sel qu'elle renferme. M. Wulner (1) a reconnu, en effet, que pour des dissolutions d'un même sel la diminution dans la tension maximum de la vapeur d'eau est exactement proportionnelle à la quantité de sel dissoute dans un poids d'eau constant. J'ai observé moi-même que si on refroidit graduellement une dissolution de sel marin, le nombre de degrés au-dessous de zéro, dont elle s'abaisse avant d'abandonner une partie de son eau à l'état de glace, est proportionnel au poids de sel dissous. Il résulte de là que si on étend une dissolution de son volume d'eau, l'affinité pour l'eau est réduite à la moitié; si donc cette affinité était la cause de la force électromotrice, celle-ci serait pareillement réduite à la moitié, ce qui n'a pas lieu.

On a, en effet (nos 63-72) :

Pôle +	Pôle —	Force électromotrice.
Platine, chlorure de platine (chlorure 1, eau 5).....	Platine dans eau pure privée d'air.....	53
Platine, chlorure de platine (chlorure 1, eau 100)....	Id.....	57

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, octobre 1858.

Pôle +	Pôle -	Force électromotrice.
Platine, chlorure de platine (chlorure 1, eau 1000)..	Platine dans eau pure privée d'air. ....	57
Platine, chlorure de platine (chlorure 1, eau 10000)..	Id.....	55

Ainsi l'effet électrique n'est point dû à l'affinité de la dissolution pour l'eau.

74. *Influence de l'agitation des lames sur la force électromotrice de l'élément : M... L | SO<sup>3</sup>, Cu...Cu.*

Pôle de M...L.	Composition du demi-couple M...L.	Force électromotrice
-	Cuivre en repos dans acide chlorhydrique $\frac{1}{10}$ .....	30
-	Cuivre agité id.....	35
-	Cuivre en repos dans cyanure de potassium $\frac{1}{10}$ .....	124
-	Cuivre agité id... ..	122
+	Platine en repos, eau chlorée.....	85
+	Platine agité id.....	90

Dans ce dernier couple les choses se passent de la manière suivante : au premier moment de l'immersion du platine, la force électromotrice est 89; à partir de ce moment, elle diminue peu à peu et, après deux minutes, elle n'est plus que 82; si alors on agite le platine, la force électromotrice remonte immédiatement à 90, et cette valeur, après que l'agitation a cessé, se conserve pendant plusieurs secondes. Ces remarques m'ont fait penser que les faits doivent s'expliquer ainsi : le platine dans l'eau chlorée est légèrement attaqué par le chlore, et peu à peu sa surface se recouvre de chlorure de platine: la constitution de l'élément s'altère donc spontanément; le demi-couple  $\frac{\text{platine}}{\text{eau chlorée}}$  est remplacé par le demi-couple  $\frac{\text{platine}}{\text{chlorure de platine}}$  qui produit une force électromotrice moindre (72), et de là résulte la diminution observée dans la force électromotrice de l'élément. Agite-t-on le platine, le chlorure formé se détache de la surface, il est remplacé par de l'eau chlorée nouvelle, le demi-couple normal est reconstitué, et la force électromotrice redevient ce qu'elle était au premier moment de l'immersion.

L'influence de l'agitation sur la force électromotrice, dans les autres cas, doit sans doute s'expliquer d'une manière analogue.

75°. *Influence de la présence de l'air dans le liquide L sur la force électromotrice de l'élément : M...L | SO<sup>4</sup>Cu...Cu.*

Pôle de M...L.	Composition du demi-couple M...L.	Force électromotrice.
—	Platine dans eau pure, privée d'air.....	0,5
+	Platine id. aérée (n° 49).....	15
—	Or dans eau pure, privée d'air.....	0,8
+	Or id. aérée.....	7
+	Platine dans acide sulfurique $\frac{1}{10}$ , privé d'air.....	50
+	Platine id. aéré.....	47
+	Platine, chlorure de sodium $\frac{1}{4}$ , privé d'air.....	38
+	Platine, id. aéré.....	40

Ainsi, la présence de l'air, qui modifie si considérablement la force électromotrice de l'eau, n'a qu'une faible influence sur l'action électromotrice des dissolutions convenablement concentrées.

76°. *Influence de la température sur la force électromotrice de l'élément : M...L | SO<sup>4</sup>Cu...Cu.*

Pôle de M...L.	Composition du demi-couple M...L.	Température de M...L.	Force électromotrice.
+	Platine dans chlorure de sodium (sel 1, eau 10).	40°	30
+	Id.....	30°	24
+	Id.....	20°	25
+	Platine dans acide azotique (acide 1, eau 10)..	40°	55
+	Id.....	30°	55
+	Id.....	20°	54
+	Id.....	10°	55
+	Id.....	5°	55
+	Plat. dans chlorure de plat. (chlorure 1, eau 10).	70°	61
+	Id.....	50°	58
+	Id.....	30°	57
+	Id.....	10°	55

En somme, la température modifie peu la force électromotrice produite au contact des liquides. On n'avait pas encore fait d'expériences sur ce point.

Il est vrai que M. Becquerel a étudié les variations qui surviennent dans le sens du courant lorsqu'on fait varier la température, mais il n'a jamais observé les forces électromotrices.

77. Ainsi, il n'y aura pas lieu à l'avenir de spécifier exactement la température ni le degré de concentration des liquides. On opérera toujours à la température ambiante et sur des dissolutions contenant *au plus* 1 équivalent de matière supposée anhydre pour 150 équivalents d'eau. L'eau employée est toujours de l'eau distillée.

*Relation entre les actions électromotrices des composés et celles de leurs composants.*

78. M. Becquerel a cru remarquer une relation entre les actions électromotrices des sels neutres et celles de leurs acides. Il résume ainsi ses observations :

• Les acides, dans leur combinaison ou leur mélange avec d'autres acides, se comportent de telle sorte que les plus oxydants sont les plus électro-positifs. Les acides, dans leurs combinaisons avec les bases, paraissent conserver cette propriété, de sorte que dans la réaction ou le mélange de deux dissolutions saturées de sel neutre, le nitrate est positif par rapport au sulfate, le sulfate à l'égard du phosphate, etc... (1). •

J'ai fait les expériences suivantes dans le but de savoir s'il y a, en effet, une relation entre les forces électromotrices que le sulfate de cuivre produit dans son contact avec les sels d'une même base, et les forces qu'il produit dans son contact avec leurs acides.

*Symbole des éléments : M...L | SO<sup>4</sup>Cu...Cu.*

Pôle de M...L.	Composition du demi-couple M...L.	Force électromotrice	
		Avec platine.	Avec or.
+	Platine ou or dans acide azotique (nos 72 à 77).	55	48
+	Id. acide sulfurique.....	51	49
+	Id. acide chlorhydrique.....	42	25
+	Id. acide acétique . . . . .	30	27
+	Platine ou or dans azotate d'argent . . . . .	44	54
+	Id. acétate d'argent . . . . .	39	50
+	Platine ou or dans azotate de plomb.....	35	20
+	Id. acétate de plomb.....	30	18
+	Platine ou or dans azotate de cuivre . . . . .	38	33
+	Id. chlorure de cuivre.....	39	31
+	Id. acétate de cuivre.....	33	20
+	Id. sulfate de cuivre.....	27	22

(1) *Traité de l'Électricité* en 3 volumes, t. 1, p. 193.

Pôle de M...L.	Composition du demi-couple M...L.	Force électromotrice	
		Avec platine.	Avec or.
+	Platine ou or dans azotate de soude.....	26	14
+	Id. chlorure de sodium.....	22	9
+	Id. acétate de soude.....	18	7
+	Id. sulfate de soude.....	11	8

Ce tableau confirme jusqu'à un certain point la remarque de M. Becquerel : « l'ordre électromoteur des sels d'une même base paraît le même quelle que soit cette base, » mais il n'est point exactement celui qu'on trouve pour les acides. Toutefois, il se peut que les effets de la polarisation spontanée (nos 153 et suivants) soient seuls causes des différences, et il est permis de croire, d'après l'ensemble des faits, que la force électromotrice qu'un composé salin produit au contact du sulfate de cuivre, est fonction de celle que l'acide produit au même contact.

79". Il existe entre les actions électromotrices des sels de même acide et les actions électromotrices des métaux de leurs bases, une relation beaucoup plus manifeste et qui n'a pas encore été signalée.

En plongeant une lame de platine ou d'or dans différentes dissolutions salines, on forme des demi-couples que l'on combine toujours invariablement avec le demi-couple *cuivre dans sulfate de cuivre*. On mesure les forces électromotrices des éléments ainsi construits (no 70), et l'on trouve :

*Symbole des éléments : M...L. | SO<sup>4</sup> Cu...Cu.*

Pôle de M...L.	Composition du demi-couple M...L.	Force électromotrice	
		Avec platine.	Avec or.
+	Platine ou or dans azotate de soude.....	26	14
+	Id. de baryte.....	22	15
+	Id. de zinc.....	28	20
+	Id. de plomb.....	35	20
+	Id. de cuivre.....	38	33
+	Id. d'argent.....	44	54
	Platine ou or dans chlorure de sodium.....	22	9
+	Id. de barium.....	24	13
+	Id. de zinc.....	27	17
+	Id. de fer.....	14	14
—	Id. d'étain.....	3	2
+	Id. bichlorure de cuivre.....	39	31
+	Id. bichlorure de mercure....	46	41
+	Id. chlorure de platine....	54	53

Pôle de M...L.	Composition du demi-couple M...L.	Force électromotrice	
		Avec platine.	Avec or
+	Platine ou or dans acétate de soude.....	18	7
+	Id. de baryte.....	19	9
+	Id. de zinc.....	21	10
+	Id. de plomb.....	30	18
+	Id. de cuivre.....	33	20
+	Id. d'argent.....	39	50
+	Platine ou or dans sulfate de soude.....	11	8
+	Id. de zinc.....	22	9
+	Id. de fer (FeO, SO <sup>2</sup> ).....	13	10
+	Id. de cuivre.....	27	22

Il est impossible de ne pas reconnaître dans ces tableaux la manifestation claire d'une loi simple : « Si l'on met successivement du côté du platine diverses dissolutions salines de même genre, la force électromotrice avant le courant est d'autant plus grande que le métal de la base est moins oxydable. »

80°. Les variations se rapportent, ou bien à la force électromotrice M—L produite au contact du platine et du liquide L, ou bien à la force électromotrice L—S produite au contact du liquide L et du sulfate de cuivre S; il faut donc que la loi se rapporte à l'une de ces deux forces. Il n'est pas possible qu'elle ne s'applique ni à l'une ni à l'autre; elle est également évidente dans plusieurs séries d'expériences, et il est invraisemblable qu'elle résulte de la combinaison fortuite de variations irrégulières relatives à chacune des deux forces M—L, L—S que nous considérons.

81°. On peut faire trois suppositions :

1° La loi des variations se rapporte *exclusivement* aux forces électromotrices M—L produites au contact du liquide L et du platine :

2° Elle se rapporte *exclusivement* aux forces électromotrices L—S produites par l'action réciproque des liquides en contact ;

3° Elle se rapporte *en même temps* aux forces électromotrices M—L et L—S.

Je dis que la première supposition n'est pas exacte.

S'il était vrai que la loi observée pour les variations des forces électromotrices des éléments ayant un demi-couple commun se rapportât aux forces électromotrices M—L *et non* aux forces L—S, il faudrait nécessairement, pour que cette loi pût se manifester, que L—S fût faible ou du moins variât peu. Or, des considérations que j'ai exposées précédemment (n° 67) font voir que dans les couples à deux liquides et à lames de platine, la force électromotrice est

due principalement à l'action réciproque des liquides; par conséquent, la force  $L-S$  n'est point faible, elle est même plus forte que  $M-L$ . D'un autre côté, il n'est pas possible que  $L-S$  varie peu avec la nature du liquide  $L$ ; s'il en était ainsi, la force électromotrice produite au contact de deux liquides serait encore considérable, lors même que ces deux liquides seraient identiques, ce qui est absurde.

82\*. Donc la première supposition n'est pas admissible; restent la deuxième et la troisième.

Je n'essayerai pas de me prononcer pour l'une ou pour l'autre de celles-ci; que l'une ou l'autre soit vraie, il en résultera toujours que la loi des variations des forces électromotrices s'applique aux forces produites dans l'action réciproque des liquides, et c'est ce que je voulais établir, quant à présent.

83\*. Ainsi, nous sommes fondé à tirer des faits observés la conclusion suivante: « L'ordre des forces électromotrices produites au contact du sulfate de cuivre est le même pour les nitrates, pour les chlorures, pour les acétates et pour les sulfates des différentes bases; cet ordre est précisément celui dans lequel se classent les métaux des bases d'après leur affinité pour l'oxygène; de deux sels de même genre, le plus électro-positif est celui dont le métal est le plus électro-positif. »

84\*. Il y a exception pour les sels de protoxyde de fer et de protoxyde d'étain, mais cette exception est plus apparente que réelle; les lois relatives à la polarisation spontanée, lois qu'on trouvera plus loin exposées, en donnent l'explication (nos 153 à 157).

Dans les sels qui n'absorbent point l'oxygène, et c'est le plus grand nombre, la polarisation spontanée des métaux inoxydables se fait à la fois par l'hydrogène et par l'oxygène; elle est donc toujours plus faible que si elle se faisait par un seul de ces corps; elle peut être différente pour l'or et le platine, mais elle se produit toujours dans le même sens pour chacun de ces métaux, et c'est pour cela que la loi peut se manifester. Au contraire, dans les sels de protoxyde de fer et d'étain, l'oxygène est absorbé, et la polarisation du platine ou de l'or se fait seulement par l'hydrogène (n° 157). Alors la force électromotrice de l'élément est modifiée, comme si le platine ou l'or était remplacé par une lame de métal oxydable.

85\*. Ces considérations m'ont conduit à penser qu'en remplaçant partout le platine ou l'or par un métal oxydable, par du cuivre, par exemple, les exceptions devraient s'évanouir. Car alors la polarisation spontanée, ne pouvant avoir lieu que par l'hydrogène, doit modifier dans le même sens les forces électromotrices de tous les éléments, et l'ordre de ces forces doit rester

le même que celui des forces produites au contact des liquides entre eux. J'ai donc remplacé le platine par le *cuivre* dans les sulfates et dans les chlorures qui présentaient les exceptions, et j'ai obtenu les résultats suivants :

*Symbole des éléments : M...L. | SO<sup>4</sup> Cu...Cu.*

Pôle de M...L.	Composition du demi-couple M...L.	Force électromotrice.
—	Cuivre dans chlorure de sodium . . . . .	27
—	Id. de barium . . . . .	24
—	Id. de zinc . . . . .	24
—	Id. de fer (Fe Cl) . . . . .	24
—	Id. d'étain (Sn Cl) . . . . .	23
—	Id. de cuivre (Cu Cl) . . . . .	2
—	Cuivre dans sulfate de soude . . . . .	16
—	Id. de zinc . . . . .	12
—	Id. de fer (Fe O, SO <sup>3</sup> ) . . . . .	9
—	Id. de cuivre . . . . .	0

Ainsi, l'anomalie présentée par les sels de fer et d'étain disparaît, et l'on peut dire :

*De deux sels quelconques de même espèce, le plus électro-positif est celui dont le métal est le plus électro-positif.*

Si l'on rapproche cette conclusion de celle où conduit l'étude des composés salins de même genre (n° 78), on distingue une loi plus générale qui peut s'énoncer ainsi :

*Au contact d'un même liquide, la force électromotrice produite par une dissolution dépend de l'affinité moyenne pour l'oxygène des éléments qui composent le corps dissous.*

*Comparaison des forces électromotrices et des quantités de chaleur produites dans la réaction des liquides.*

86°. Si l'on compare les forces électromotrices de couples à deux liquides et à un seul métal aux quantités de chaleur produites dans la réaction directe de ces liquides, on trouve qu'elles varient suivant des lois profondément différentes. Il y a même beaucoup de cas où la chaleur produite lors du mélange des liquides est *nulle*, et où cependant la force électromotrice est très-considérable; c'est ce qui arrive dans les couples suivants :

Pôle +	Pôle —	Force électromotrice.
Platine, chlorure de platine . . . . .	Platine, sulfate de soude . . . . .	45
Platine, chlorure de platine . . . . .	Platine, eau pure (bouillie) . . . . .	53

Pôle +	Pôle —	Force électromotrice.
Or, azotate d'argent. . . . .	Or, azotate de soude. . . . .	40
Or, azotate d'argent. . . . .	Or, eau pure (bouillie). . . . .	54
Platine, chlorure de sodium. . . . .	Platine, sulfure de sodium. . . . .	117
Platine, eau pure (bouillie). . . . .	Platine, sulfure de sodium. . . . .	95

Cette disproportion entre les forces électromotrices et les quantités de chaleur produites dans la réaction directe des liquides prouve que l'action chimique qui tend à s'accomplir dans les couples est tout autre que celle qui se produit dans le mélange des liquides.

*On ne doit donc pas considérer la force électromotrice d'un élément à deux liquides et à lames de platine ou d'or, comme mesurant, même approximativement, l'affinité que ces liquides ont l'un pour l'autre.*

87<sup>o</sup>. Le chlorure et le sulfure de sodium sont sans affinité l'un pour l'autre; ils cristallisent séparément d'une même dissolution. Si l'on met en contact les dissolutions de ces corps et qu'on plonge dans chacune une lame de platine, de manière à former un couple, il n'y a entre elles aucune action chimique tant que le circuit reste ouvert; mais, dès que le circuit est fermé, il se produit un courant et en même temps des actions chimiques: dans le sulfure de sodium il se forme, au contact du platine, un sulfite ou un sulfate de soude, et dans le chlorure il se forme, au contact du platine, de la soude, et en même temps il s'y dégage de l'hydrogène.

Dans tous les couples où les liquides sont sans action directe l'un sur l'autre, des actions chimiques se produisent également; elles sont en général moins évidentes, mais on a la preuve de leur existence par la polarisation des lames.

88<sup>o</sup>. Ainsi, *deux liquides sans action chimique l'un sur l'autre, dans les circonstances ordinaires, peuvent réagir dès qu'ils sont réunis par l'intermédiaire d'un métal*; fait qui rappelle naturellement les phénomènes de catalyse. Quel est ici le rôle du métal? C'est visiblement de réunir les électricités dégagées dans la réaction; et s'il se réduit à cette fonction passive (ce qui est le plus simple et le plus probable), l'explication du phénomène est toute trouvée:

*La recombinaison des électricités dégagées au moment de la combinaison est une condition nécessaire de l'action chimique, et cette recombinaison des fluides, toujours difficile et quelquefois impossible d'une manière directe, se fait avec facilité par l'intermédiaire d'un métal.*

88 bis . Ainsi, les actions chimiques accomplies dans les éléments à deux

liquides et à lames de platine peuvent être vives et dégager de la chaleur, lors même que dans le mélange de ces liquides il ne se produit aucune combinaison, aucun changement de température.

Dans le couple  $\frac{+ \text{ platine}}{\text{sulfate de cuivre}} \quad \frac{- \text{ platine}}{\text{sulfate de soude}}$ , dès que le circuit est fermé, le sulfate de soude se charge d'oxygène au contact du platine, en même temps que le sulfate de cuivre au contact de l'autre lame est réduit. Les molécules de sulfate de soude qui touchent le platine s'oxydent, pour ainsi dire, aux dépens des molécules de sulfate de cuivre qui touchent l'autre lame. Ici l'action est limitée par la polarisation; mais si on remplace les lames de platine par des lames de cuivre (n° 82), les mêmes réactions se produisent entre les liquides, et la polarisation n'a plus lieu. Le cuivre, dans le sulfate de soude, est sulfatisé par les composés oxygénés formés à son contact; l'action chimique s'arrête un instant, mais bientôt le sulfate formé se détache du métal, et les mêmes réactions se produisent, de sorte que le courant est continu.

L'élément  $\frac{+ \text{ cuivre}}{\text{sulfate de cuivre}} \quad \frac{- \text{ cuivre}}{\text{sulfate de soude}}$  dégage donc de la chaleur, et cette chaleur est due exclusivement à l'action réciproque des liquides; car la formation au pôle négatif du sulfate double de cuivre et de sodium ne dégage pas plus de chaleur que la décomposition du sulfate de cuivre n'en absorbe au pôle positif (1).

89". Donc *il y a, dans la disposition voltaïque des liquides, des forces mises en activité, qui, dans le mélange des mêmes liquides, restent inertes; et la chaleur dégagée dans les piles à deux liquides est nécessairement différente de celle qui correspond à la formation directe des combinaisons qu'on y trouve définitivement accomplies.*

---

(1) MM. Favre et Silbermann ont observé qu'il n'y a aucun dégagement de chaleur dans la formation de sels doubles à l'état dissous.

## CHAPITRE V.

## ÉTUDE DES FORCES ÉLECTROMOTRICES DES ÉLECTROLYTES. — POLARISATION.

Expériences et conclusions de MM. Joule, Wheatstone, Lenz et Saweljev, Gaugain, E. Becquerel.  
— État de la question. — Démonstration expérimentale d'un principe important.

*Polarisation par l'hydrogène.* — Étude méthodique des causes qui peuvent la modifier.

Aération, impureté, degré de concentration des liquides. — Température, durée de l'action, intensité du courant. — Étendue du platine, mouvement. — Nature du métal négatif et du métal positif. — Conclusion.

*Polarisation par l'oxygène.* — Observation sur l'élément de Grove. — Électrolyte choisi. — Influence du temps, de la température, de l'étendue de l'électrode positif, de l'état de la surface, de sa nature, de l'intensité du courant, de la nature des liquides baignant l'un ou l'autre électrode. — Valeur de la polarisation maxima dans divers liquides.

*Polarisation par le chlore.* — La force électromotrice d'un électrolyte ne mesure pas l'affinité des corps dissociés par le courant. — Observations.

90. En 1842, M. Joule (1), employant la méthode de Fechner, a observé qu'un courant perd, dans l'électrolyse, une portion plus ou moins grande de sa force électromotrice. Il n'a vu dans ce fait qu'une conséquence naturelle et nécessaire de la théorie chimique, savoir : que la séparation de deux corps combinés produit une force électromotrice inverse de celle qui résulte de la combinaison de ces mêmes corps. Il lui a même paru évident que la force électromotrice de décomposition devait être égale à celle de combinaison, et que l'une et l'autre mesureraient l'affinité. Ainsi, d'après lui, la force électromotrice de l'élément de Smée (zinc-argent platiné dans l'acide sulfurique étendu) représente la différence d'affinité du zinc et de l'hydrogène pour l'oxygène ; la force électromotrice d'un voltamètre à eau acidulée et à lames de platine mesure l'affinité de l'hydrogène pour l'oxygène. Les expériences de M. Joule, quoique nombreuses et bien choisies, ne suffisent pas pour faire accepter cette manière de voir ; elles n'ont pas été faites avec une précision suffisante : les valeurs assignées par ce physicien aux forces électromotrices diffèrent en général beaucoup de celles obtenues depuis par des méthodes plus exactes.

91. Au moyen du rhéostat, M. Wheatstone, en 1843 (n° 6), a constaté que si l'on décompose l'eau acidulée entre deux électrodes en platine, la force électromotrice perdue par la pile décomposante est la même, que cette pile

(1) Bibliothèque universelle de Genève. *Archives de l'Électricité*, t. II ; 1842.

soit formée de 3, 4, 5 ou même 6 éléments Daniell. La perte de force électromotrice est due à une force électromotrice contraire que le voltamètre acquiert pendant la décomposition; elle est égale à  $\frac{7}{3}$  de celle de l'élément qui lui est propre, c'est-à-dire à 212 environ (1). M. Wheatstone n'a, du reste, porté son attention que sur cette espèce d'électrolyte.

92. MM. Lenz et Saweljev (2) ont fait une étude spéciale des phénomènes de polarisation par la méthode de Wheatstone. Ils se sont attachés à trouver la polarisation particulière à chaque électrode; mais, pour arriver à ce but, il faut connaître la force électromotrice avant la polarisation, et il n'est pas possible d'y parvenir au moyen du rhéostat. Aussi n'ont-ils pu trouver, pour les polarisations, que des nombres sans exactitude (n° 108). Leur travail n'a donc d'utilité que par les résultats bruts des expériences qui y sont rapportées. Voici quelques-uns de ces résultats :

	Force électromotrice.
Voltamètre à lames de platine, chargé d'acide azotique pur.....	105
Voltamètre à lames de platine, chargé d'acide sulfurique $\frac{1}{10}$ .....	217

J'ai eu, par la méthode des circuits alternés :

	Force électromotrice.
Voltamètre chargé d'acide azotique pur.....	100
Voltamètre chargé d'acide sulfurique $\frac{1}{10}$ .....	211

J'ai ramené à mon unité les résultats des savants étrangers par l'intermédiaire de l'élément de Grove (n° 111), auquel j'ai supposé une force électromotrice 170. La différence provient sans doute de ce que cette force électromotrice n'est pas constante. On ne saurait désirer un accord plus satisfaisant.

93. « Lorsque, dit M. Wheatstone, par suite d'une action chimique, une matière hétérogène solide quelconque est déposée sur la surface négative, ou qu'un gaz dégagé s'y trouve adhérent, la force électromotrice de l'élément est réduite. Quand, dans un élément Daniell, on remplace le sulfate de cuivre par l'acide sulfurique étendu, la force électromotrice diminue, et l'altération, dans ce cas, est due à l'adhérence de l'hydrogène à la surface du métal négatif. » Lenz et Saweljev partagent cette manière de voir : selon eux, l'électrode négatif ne se polarise qu'autant qu'il se recouvre d'hydro-

(1) La force électromotrice de l'élément Wheatstone dépend de la nature du diaphragme, comme l'a démontré M. J. Reynauld. J'ai trouvé 91 avec un diaphragme en terre de pipe.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XX: 1847.

gène; ainsi, il ne se polarise point quand il plonge dans le sulfate de cuivre ou dans l'acide azotique. D'après cette croyance que la polarisation est exclusivement due aux gaz, ils ont pensé que, pour obtenir la force électromotrice avant la polarisation, il suffit d'éviter tout dégagement gazeux; c'est là une erreur qui a exercé une influence regrettable sur tous leurs résultats.

94. En 1855, M. Gaugain (n<sup>os</sup> 13 et 33) a trouvé que la force électromotrice du courant secondaire produit par un voltamètre à eau acidulée et à lames de platine, au premier moment de la rupture du circuit, va en croissant quand la durée de l'électrolyse augmente; la force électromotrice n'atteint quelquefois son maximum qu'au bout d'une heure. Si on dirige dans le voltamètre des courants d'abord très-faibles, et graduellement croissants, la force électromotrice maxima du courant secondaire augmente à partir de zéro, et elle atteint une valeur qu'elle ne dépasse plus, dès qu'il y a un dégagement abondant de gaz. A partir de ce moment, on peut faire varier du simple au décuple l'intensité du courant de la pile, sans que la force électromotrice du courant secondaire subisse de variation; elle reste constamment égale à 200.

95. M. E. Becquerel (1), en 1856, a entrepris de résoudre les questions relatives à la polarisation, mais la méthode qu'il a employée ne lui a permis que d'observer les effets produits par les courants faibles. Pour obtenir la force électromotrice d'un électrolyte, ce savant mesure l'intensité du courant produit par une pile dans un galvanomètre à long fil, avant et pendant l'introduction de l'électrolyte dans le circuit; la différence des intensités représente la force électromotrice cherchée. Le galvanomètre employé est la balance électro-magnétique de M. Becquerel; le fil conducteur a un diamètre de  $\frac{1}{11}$  de millimètre et une longueur de 3780 mètres; la résistance en est énorme, et une pile de 10 éléments de Bunsen n'y produit qu'un courant extrêmement faible et à peine capable de précipiter  $\frac{1}{2}$  milligramme de cuivre en une heure. Ce n'est pas la millième partie de l'intensité employée dans les opérations électrolytiques ordinaires. Les conclusions tirées des expériences faites par ce procédé ne sauraient donc être générales; elles ne peuvent s'appliquer qu'aux effets produits par les courants faibles. Les résultats obtenus par cet habile physicien peuvent se résumer ainsi :

« La polarisation diminue quand l'étendue des électrodes augmente; elle est d'autant plus forte que le courant est plus intense. La polarisation par

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XLVIII, 3<sup>e</sup> série.

un même gaz est essentiellement variable et il n'y a pas lieu de chercher à en déterminer la valeur.

96. En résumé, d'après MM. Wheatstone et Gauguin, il y a une force électromotrice maxima constante, correspondant à une décomposition de l'eau nettement caractérisée, et cette opinion n'est point infirmée par les expériences de M. E. Becquerel, puisqu'elles ont été faites dans d'autres conditions. En est-il réellement ainsi, et doit-on admettre avec M. Joule qu'un courant électrique, pour accomplir une décomposition chimique donnée, perd toujours une même portion de sa force électromotrice? La solution de cette question est du plus grand intérêt, puisque, dans le cas de l'affirmative, elle laisserait entrevoir la possibilité d'arriver à l'évaluation numérique des affinités chimiques.

Toutes mes expériences sur la polarisation seront exclusivement relatives à un dégagement abondant de gaz sur le platine, les expériences de M. E. Becquerel ayant suffisamment éclairé le sujet pour un dégagement très-faible ou nul.

*Principe fondamental.*

97°. Je sépare en deux parties, par une cloison poreuse, un bain d'acide sulfurique étendu; d'un côté, je mets une lame de zinc amalgamé, et de l'autre une lame de platine ordinaire; j'ai de la sorte un élément de Smée aussi constant que possible. J'applique trois méthodes comparables à la mesure de la force électromotrice de cet élément pendant que l'hydrogène se dégage en abondance, et je trouve :

	Force électromotrice.
Méthode modifiée de Ohm (n° 31).....	60
Méthode modifiée de Fechner (n° 32).....	61
Méthode des circuits alternés (n° 34).....	59

Nous avons déjà trouvé que ces trois méthodes donnent la même force électromotrice pour un élément Daniell en activité (n° 42). Donc : *la force électromotrice d'un élément voltaïque ou d'un électrolyte est la même pendant la décomposition et immédiatement après, pendant une action chimique intense ou une action chimique nulle, pourvu que les corps en contact immédiat avec les faces polaires ne changent pas.*

C'est là un résultat très-curieux au point de vue théorique, et de nature à modifier la manière dont on comprend, en général, la production des courants par l'exercice des affinités; mais nous ne nous y arrêterons pas. Nous voyons seulement dans ces faits la preuve que la méthode des circuits

alternés donne la force électromotrice des électrolytes; elle la donne exactement, sans calcul et pour des courants de toute intensité, ce qu'aucune autre méthode ne saurait faire.

Nous emploierons donc exclusivement la *méthode des circuits alternés* dans l'étude que nous allons faire de la polarisation.

#### POLARISATION PAR L'HYDROGÈNE.

98. L'élément de Smée fonctionnant seul est celui qui m'a paru le plus propre à l'étude de la polarisation par l'hydrogène. Pour plus de constance, j'ai séparé les métaux par une cloison poreuse et j'ai renouvelé à chaque expérience l'acide du côté du platine.

#### *Influence de l'air dissous dans l'eau.*

Pôle —	Pôle +	Force électromotrice
Zinc amalgamé dans acide sulfurique au $\frac{1}{10}$ . . . . .	Platine dans acide sulfurique étendu de 10 fois son poids d'eau et exposé à l'air depuis deux jours. . . .	69
Id. . . . .	Platine dans acide sulfurique précédent privé d'air par l'ébullition. . .	60
Id. . . . .	Platine dans acide sulfurique précédent chargé d'hydrogène. . . . .	59

( Dans tous les cas, l'hydrogène se dégage en abondance. )

Ainsi, l'air dissous dans l'eau a une grande influence sur la polarisation du platine par l'hydrogène. Ce fait a déjà été remarqué par M. E. Becquerel. Dans les expériences suivantes, l'acide employé sera toujours privé d'air.

#### *Influence des impuretés.*

99°. Les impuretés dont j'examine ici l'influence sont celles qui se trouvent le plus communément mêlées au liquide excitant, savoir : le sulfate de zinc et le sulfate de cuivre.

Pôle —	Pôle +	Force électromotrice
Zinc amalgamé dans acide sulfurique au $\frac{1}{10}$ . . . . .	Platine dans acide sulfurique au $\frac{1}{10}$ bouilli :	
	Au commencement de l'action. . .	60
	Après un quart d'heure d'action. .	59
Id. . . . .	Platine dans acide sulfurique précédent auquel on a ajouté $\frac{1}{2}$ de son volume de sulfate de zinc concentré :	

Pôle -	Pôle +	Force électromotrice
	Au commencement de l'action...	58
	Après un quart d'heure d'action..	53
	Après une demi-heure d'action...	49
Zinc amalgamé dans acide sulfurique au $\frac{1}{10}$ .....	Platine dans acide sulfurique $\frac{1}{10}$ , contenant des traces à peine sensibles de sulfate de cuivre :	
	Au commencement de l'action...	57
	Après un quart d'heure d'action..	52
	Après une demi-heure d'action. .	52

(Dans toutes ces expériences le dégagement de l'hydrogène est rapide.)

Quand des traces de sulfate de cuivre sont mêlées à l'acide, le cuivre se réduit sur le platine, et celui-ci, dès lors, exerce le même pouvoir électromoteur que le cuivre polarisé (n° 108); la diminution de force électromotrice se comprend donc dans ce cas. Mais ce qui est bien étonnant, c'est l'affaiblissement qui résulte de la présence du sulfate de zinc du côté du platine; il paraît, d'après cela, que, même dans un élément de Smée fonctionnant seul, le sel de zinc est partiellement réduit par le courant. Il est donc extrêmement important de ne mettre du côté du platine qu'un acide parfaitement pur.

#### *Influence du temps.*

100. On voit, par le tableau précédent, que, tant que l'acide est pur, du côté du platine, la force électromotrice de l'élément diminue à peine à partir du moment où l'air est expulsé.

Si les forces électromotrices des éléments de Smée et de Wollaston diminuent si considérablement avec le temps, c'est que le métal négatif y est en contact avec le sulfate de zinc produit; c'est à tort, comme on va le voir, qu'on a attribué cet effet à l'affaiblissement de l'acide.

#### *Influence du degré de concentration de l'acide.*

101.

Pôle -		Pôle +	Force électromotrice
Zinc amalgamé dans acide sulf. $\frac{1}{10}$ ..		Platine dans acide sulf. $\frac{1}{10}$ ..	56
Id. $\frac{1}{100}$ ..		Id. $\frac{1}{10}$ ..	61
Id. $\frac{1}{10}$ ..		Id. $\frac{1}{100}$ ..	58

Ainsi, la force électromotrice est sensiblement indépendante du degré de concentration de l'acide du côté du platine, aussi bien que du côté du zinc.

*Influence de la température.*

102\*. La polarisation par l'hydrogène diminue quand la température s'élève; la diminution est plus forte pour le cuivre que pour le platine, de sorte qu'à la température de l'ébullition, les forces électromotrices des éléments de Smée et de Wollaston en activité sont à peu près égales. On a en effet :

Température du liquide.	Force électromotrice du couple	
	Zinc-platine.	Zinc-cuivre.
10° . . . . .	61	52
40 . . . . .	63	58
80 . . . . .	67	65
100 . . . . .	69?	68?

(A la température de l'ébullition, la force électromotrice est variable; c'est pourquoi les derniers nombres sont signalés comme douteux.)

*Influence de l'intensité du courant.*

103\*. J'opère sur un élément zinc amalgamé-platine, dans l'eau acidulée pure et privée d'air; pour que le dégagement de gaz puisse être plus rapide, le platine est réduit à un simple fil.

Longueur totale du circuit.	Dégagement de l'hydrogène.	Force électromotrice.
<sup>m</sup> 30	Très-abondant . . . . .	62
60	Abondant . . . . .	60
100	Bien marqué . . . . .	64
400	Lent . . . . .	65
3600	A peine sensible . . . . .	67

(Les longueurs des circuits sont exprimées en fil de cuivre de  $\frac{1}{16}$  de millimètre de diamètre.)

La polarisation par l'hydrogène augmente donc avec l'intensité du courant, mais seulement jusqu'à une certaine limite qu'elle ne dépasse pas et qui correspond à un dégagement bien marqué de gaz.

On observe ici que, lorsque le dégagement de gaz est tumultueux, la polarisation diminue; cet effet doit être attribué à l'élévation de température qui se produit autour du platine.

*Influence de l'étendue du platine.*

104. Lorsqu'on augmente la surface du platine par rapport à celle du

zinc, la force électromotrice augmente; l'augmentation est en raison inverse de la quantité de gaz dégagé par minute et par centimètre carré; elle n'est jamais que de quelques unités.

*Influence du mouvement du platine.*

105. Lorsqu'on agite le platine et que le dégagement de l'hydrogène est fort, la force électromotrice, dans un liquide aéré, grandit, mais dans un liquide purgé d'air il n'y a point de variation. Cette remarque a déjà été faite par M. Joule.

*Influence du métal formant le pôle négatif (1).*

106. On a, pour un courant énergique :

Pôle +	Pôle -	Force électromotrice.
Platine, ac. sulf. $\frac{1}{10}$ (hydrogène).	Zinc, sulfate de zinc. . . . .	56
Cuivre, sulfate de cuivre. . . . .	Platine, ac. sulf. $\frac{1}{10}$ (hydrogène).	44

(Ces éléments reçoivent le courant d'un élément Daniell, de manière à faire dégager l'hydrogène sur le platine.)

D'un autre côté, on a :

Pôle +	Pôle -	Force électromotrice.
Cuivre, sulfate de cuivre. . . . .	Zinc, sulfate de zinc. . . . .	$56 + 44 = 100$

Ainsi, le platine recouvert d'hydrogène, avec l'acide sulfurique étendu où il plonge, forme un demi-couple qui suit la loi de Volta comme un demi-couple ordinaire (63).

*Influence de l'acide qui baigne le métal négatif.*

107. La polarisation du platine par l'hydrogène se conserve à peu près la même dans les différents acides. En effet :

Pôle -	Pôle +	Avant la polaris.	Pendant la polaris.	Différence ou polaris.
Zinc amalg. dans ac. sulf. $\frac{1}{10}$ .	Platine, ac. sulf. $\frac{1}{10}$ .	142	60	82
Id.	Platine, ac. citr. $\frac{1}{10}$ .	135	51	84

*Influence de l'état de la surface et de la nature du pôle positif.*

108. Voici le tableau des résultats que j'ai obtenus en employant suc-

(1) MM. Lenz et Saweljev ont trouvé comme nous que les polarisations des deux électrodes sont indépendantes l'une de l'autre.

cessivement des lames égales de différents métaux et en mesurant, par les méthodes indiquées précédemment (n° 15 et 34), les forces électromotrices produites avant et pendant la polarisation.

Dans le tableau suivant, les métaux du pôle positif plongent dans l'acide sulfurique  $\frac{1}{10}$  privé d'air :

Pôle —	Pôle +	Force électromotrice.	
		Avant la polaris.	Pendant la polaris.
Zinc amalg. dans ac. sulf. $\frac{1}{10}$ .	Platine poli.....	154	59
Id.	Platine rayé.....	151	60
Id.	Platine platiné.....	153	59
Id.	Argent platiné.....	139	56
Id.	Or.....	152	53
Id.	Cuivre poli.....	93	51
Id.	Cuivre rayé.....	93	52
Id.	Cuivre galvanique rugueux.	92	52
Id.	Fer.....	57	49
Id.	Cuivre amalgamé.....	96	3
Id.	Mercure.....	110	1

Dans ces deux derniers cas, même lorsque le circuit n'offre qu'une résistance très-faible, le dégagement de l'hydrogène est à peine sensible.)

Pour obtenir la polarisation d'un métal par l'hydrogène, il suffit de faire la différence des nombres qui lui correspondent dans le tableau précédent. Voici un tableau comparé des valeurs trouvées pour cette polarisation par MM. Lenz et Saweljev (L. S.), par M. E. Becquerel (B.) et par moi (R.).

	Polarisation par l'hydrogène.		
	(L. S.)	(B.)	(R.)
Platine .....	145	76	95
Or. ....	»	84	99
Cuivre.....	90	47	42
Mercure.....	174	69	109

Ces résultats, dont la discordance est assez curieuse, tendent à démontrer que les rapports des polarisations des divers métaux varient beaucoup avec l'intensité du courant.

#### *Observations sur la polarisation de l'hydrogène.*

109'. Les résultats des expériences précédentes, en tant qu'ils sont rela-

tifs à la polarisation du platine, s'expliquent d'une manière satisfaisante.

En effet, l'hydrogène est assez conducteur et l'on peut admettre qu'une lame de platine revêtue d'hydrogène se comporte comme une lame d'hydrogène. Ce qui confirme cette manière de voir, c'est que le platine polarisé par l'hydrogène vient, par son action électromotrice, se placer à côté du plomb, comme l'hydrogène vient s'y placer par son affinité pour l'oxygène. La proportionnalité des quantités de chaleur et des forces électromotrices s'observe d'ailleurs assez bien. On a :

+ Plomb, acétate de plomb, — zinc, acétate de zinc; <i>force électrom.</i>	52,7
Substitution du zinc au plomb dans l'acétate de plomb; <i>chaleur</i> .....	52,7 $\times$ A
Couple : zinc—platine couvert d'hydrogène, dans acide sulf. $\frac{1}{10}$ ; <i>force électromotrice</i> .....	59
Substitution du zinc à l'hydrogène dans l'eau acidulée; <i>chaleur</i> .....	62 $\times$ A

(A = 296 calories) (1).

Quant aux variations qu'on remarque dans l'action électromotrice du platine imparfaitement revêtu d'hydrogène, elles trouvent une explication dans la théorie des éléments complexes que nous donnerons plus loin (152). Si la lame offre au liquide du platine vif en quelques points, et en d'autres points de l'hydrogène, son action électrique moyenne participe à la fois de celle du platine et de celle de l'hydrogène : elle se rapproche d'autant plus de celle du platine, que l'hydrogène recouvre la lame sur une moindre étendue; elle est d'autant plus faible, que l'action chimique est plus lente.

110'. La polarisation des autres métaux présente des particularités dont il est difficile de rendre compte.

Les différents métaux en dégageant l'hydrogène exercent des actions électriques très-inégales. On a souvent attribué cet effet à l'adhérence variable de l'hydrogène aux métaux; il faut maintenant lui chercher une autre cause, car nous savons que le cuivre poli, le cuivre rayé, le cuivre rugueux, qui dégagent l'hydrogène avec des facilités très-différentes, produisent néanmoins la même action électromotrice. Cela ne résulte pas non plus de ce que les métaux combinent leur effet propre à celui du gaz qui les recouvre, car autrement les plus négatifs avant la polarisation seraient aussi négatifs après la polarisation; ce qui n'est pas.

Pour arriver à expliquer les phénomènes d'une manière satisfaisante, des

(1) Ces quantités de chaleur sont celles qu'ont trouvées MM. Favre et Silbermann.

recherches calorimétriques nouvelles sont nécessaires. Il est bien présumable que les couples zinc-mercure, zinc-cuivre, zinc-or, produisent la même quantité de chaleur que le couple zinc-platine, puisque selon toute apparence les actions chimiques y sont les mêmes; mais il serait bon que cela fût démontré par expérience, avant qu'on cherchât à expliquer les différences des forces électromotrices (*Introduction*).

POLARISATION PAR L'OXYGÈNE.

111'. Le moyen usité jusqu'à présent pour étudier cette question consiste à décomposer l'acide azotique entre deux électrodes en platine et à considérer la force électromotrice de l'électrolyte comme exclusivement due à la polarisation du platine par l'oxygène. Cette méthode est fondée sur la croyance qu'au sein de l'acide azotique la polarisation de l'électrode négatif est nulle; ce qui est une erreur, comme on va le voir.

Je formé un *élément de Grove* en mettant de part et d'autre d'une cloison poreuse une lame de zinc amalgamé dans l'acide sulfurique étendu et une lame de platine dans l'acide azotique pur et concentré; je mesure la force électromotrice correspondant à des intensités différentes du courant, et j'obtiens :

Méthode employée.	Action chimique.	Force électromotrice.
Méthode d'opposition (n° 15) . . . . .	Nulle . . . . .	180,8
Méthode de Fechner (n° 7) . . . . .	Très-faible . . . . .	177,3
Méthode modifiée de Fechner (n° 32) . . . . .	Médiocre . . . . .	175
Méthode modifiée de Ohm (n° 31) . . . . .	Assez vive . . . . .	170
Méthode des circuits alternés (n° 34) . . . . .	Médiocre . . . . .	172
Id. . . . .	Très-vive . . . . .	152

(Dans aucun cas, il n'y a de dégagement de gaz sur le platine.)

Ainsi, même pour des courants peu énergiques, un électrode négatif en platine se polarise au sein de l'acide azotique concentré.

112'. Obligé de renoncer à l'emploi de l'acide azotique, j'ai opéré sur le *sulfate de cuivre* concentré, en employant pour électrode positif du *platine* et pour électrode négatif du *cuivre*. La force électromotrice de l'électrolyte se compose de la polarisation par l'oxygène et de l'action électromotrice du cuivre; mais comme cette action ne change presque pas (n<sup>os</sup> 42 et suivants) lorsque le métal a une large surface et que le sel réductible est concentré, les variations de la force électromotrice de l'électrolyte sont exclusivement celles de la polarisation du platine par l'oxygène.

La méthode employée est celle des *circuits alternés* dont nous avons reconnu la généralité et l'exactitude (n<sup>os</sup> 97, 39).

*Influence du temps.*

113°. L'électrolyte est une dissolution de sulfate de cuivre concentrée : l'électrode négatif est une grande lame de cuivre, et l'électrode positif un fil de platine de 1 centimètre carré de surface environ ; la pile décomposante est une pile de Bunsen.

Nombre de éléments de la pile.	Dégagement d'oxygène.	Force électromotrice après			
		1 minute.	5 minutes.	15 minutes.	1 heure.
1	Très-faible. . . . .	91	94	100	107
2	Fort . . . . .	163	165	166	167
5	Très-fort. . . . .	164	165	167	167
10	Tumultueux. . . . .	165	166	165	163

Ainsi, la polarisation augmente un peu avec le temps, mais d'autant moins que le dégagement de gaz est plus rapide.

Si l'électrode positif plonge dans un petit vase poreux, la polarisation augmente davantage ; mais cela tient à ce que le liquide devient plus électro-négatif en se chargeant d'acide et d'eau oxygénée (n<sup>o</sup> 133).

*Influence de la température.*

114°. Le sulfate de cuivre soumis à la décomposition est dans un creuset de porcelaine que l'on peut chauffer à volonté ; les électrodes sont les mêmes que dans l'expérience précédente. Le courant est donné par 5 éléments de Bunsen : le cuivre réduit est rose, le dégagement d'oxygène est de 1 centimètre cube par minute environ.

Température de l'électrolyte.	Force électromotrice.
80°	131
60	142
40	154
20	163
10	165

L'action électromotrice du cuivre variant fort peu avec la température (n<sup>o</sup> 47), il faut conclure de ces expériences que la polarisation du platine par l'oxygène diminue beaucoup quand la température s'élève.

Cette diminution a également lieu au sein de l'azotate de cuivre et suit à peu près la même loi ; elle est de 0,5 par degré centigrade.

*Influence de l'étendue de l'électrode positif.*

115°. L'électrode positif est une lame de platine longue et étroite que l'on peut enfoncer plus ou moins. Le courant est donné par 5 éléments de Bunsen ; la température est 7°.

Surface immergée du platine.	Quantité approximative d'oxygène dégagé par minute et par centimètre carré.	Force électromotrice
sq	cc	
28	0,1	140
14	0,2	148
7	0,3	159
1	1	166
0,1	5	164

Ainsi, quand le dégagement de l'oxygène est tumultueux, la polarisation de l'électrode positif varie fort peu avec ses dimensions.

Remarquons que si l'on diminue graduellement la surface du platine, la force électromotrice, après avoir atteint une valeur longtemps stationnaire, finit par s'affaiblir. Il faut attribuer ce phénomène à l'échauffement de l'électrode positif (n° 114).

Les résultats relatifs à un faible dégagement d'oxygène sont d'accord avec ceux de M. E. Becquerel (n° 95).

*Influence de l'intensité du courant.*

116°. L'électrode positif étant un fil de platine de 1 centimètre carré de surface, on a :

Température du sulfate de cuivre.	Nombre des éléments de la pile.	Centimètres cubes d'oxygène dégagés par minute.	Force électromotrice
7	1	Très-faible.	93
7	2	0,4	149
7	4	0,6	165
9	10	1,7	166
15	20	3,1	162

Donc, la polarisation par l'oxygène croît avec le nombre des éléments jusqu'à ce que le gaz dégagé soit de  $\frac{1}{2}$  centimètre cube par minute et par centi-

mètre carré environ. A partir de ce moment, elle reste sensiblement constante, et je l'appelle *force électromotrice maxima*.

La diminution qu'on observe quand on emploie 20 éléments de Bunsen a probablement pour cause unique l'échauffement du liquide.

J'ai fait connaître ailleurs les résultats obtenus par M. Gaugain et par M. E. Becquerel (nos 94-95).

*Influence de l'état de la surface du platine.*

117°. L'électrolyte étant toujours le même, j'emploie successivement comme électrode positif trois petites lames de platine d'égale dimension, l'une polie, l'autre rayée au papier de verre, et la troisième platinée.

Nombre des éléments de la pile.	Force électromotrice avec		
	lame polie.	lame rayée.	lame platinée.
1	90	87	92
2	162	161	161
5	165	165	165
10	163	165	165

D'où il résulte que la polarisation *maxima* (n° 116) est indépendante de l'état de la surface du platine.

*Influence de la nature de l'électrode positif.*

118°. En employant successivement le platine, le charbon de cornue et l'or pur, j'ai obtenu les résultats suivants :

Métal polarisé par l'oxygène.	Force électromotrice maxima.
Platine . . . . .	165
Charbon . . . . .	160
Or . . . . .	170

*Observations.* — La surface du charbon se désagrège, mais elle s'oxyde peu; le gaz qui s'en dégage ne renferme qu'une très-faible proportion d'acide carbonique. L'or se recouvre à la longue d'une couche d'oxyde orangé.

*Influence du mouvement de l'électrode positif.*

119. Si on agite le platine, la polarisation diminue; la diminution est d'autant plus grande que le dégagement de gaz est plus faible. Le sens,

l'étendue du mouvement ont leur influence particulière. Quand le dégagement d'oxygène est abondant, l'agitation n'abaisse pas la force électromotrice de l'électrolyte au-dessous de 158.

*Influence de la pression.*

120. Je n'ai pas suffisamment étudié cette question, faute d'appareils convenables; mais, autant que je puis en juger par quelques essais, je pense que l'influence de la pression est faible, sinon nulle.

*Influence de la nature du liquide baignant l'électrode négatif.*

121\*. L'électrode positif est un fil de platine plongeant dans un petit vase poreux rempli de sulfate de cuivre concentré; l'électrode négatif est une large lame de métal plongeant dans un sel réductible de ce métal. Le courant est donné par 3 éléments de Bunsen. Le sulfate de cuivre du pôle positif est renouvelé pour chaque expérience.

Pôle +	Pôle -	Force électromotrice maxima.
Platine couvert d'oxygène dans sulfate de cuivre concentré..	Argent dans azotate d'argent. . . .	125
Id.	Cuivre dans azotate de cuivre. . . .	160
Id.	Cuivre dans sulfate de cuivre. . . .	165
Id.	Plomb dans acétate de plomb. . . .	210
Id.	Zinc dans sulfate de zinc. . . . .	262
Id.	Platine dans ac. azotiq. concentré	98

Les éléments voltaïques à deux liquides, qu'on peut former en combinant les demi-couples du pôle négatif, ont leurs forces électromotrices à peu près égales aux différences de celles qui sont inscrites au tableau précédent. Par exemple :

Pôle -	Pôle +	Force électromotrice	
		observée.	calculée.
Zinc, sulfate de zinc. . .	Platine, acide azotique. . .	167	262 - 98 = 164
Id.	Cuivre, sulfate de cuivre	98	262 - 165 = 97
Id.	Plomb, acétate de plomb.	53	262 - 210 = 52

(Les forces électromotrices rapportées ici ont été, comme celles des électrolytes, mesurées par la méthode des circuits alternés.)

Ainsi le platine polarisé et le sulfate de cuivre forment un demi-couple qui suit la loi de Volta (n° 63).

Donc la polarisation de l'électrode positif ne dépend que de la nature du liquide qui le baigne immédiatement (1).

*Décomposition de l'eau.*

122'. La force électromotrice d'un voltamètre à eau acidulée par l'acide sulfurique et à lames de platine est la différence des forces électromotrices que les demi-couples dont il est formé produisent avec le demi-couple  $\frac{\text{Cu}}{\text{CuO, SO}_2}$ .

On a :

*Symbole des éléments : M...L | SO<sup>2</sup> Cu...Cu.*

Pôle de M...L.	Composition du demi-couple M...L.	Force électromotrice.
+	Platine dégageant l'oxygène dans ac. sulf. $\frac{1}{10}$ (n° 125)...	165
-	Id. l'hydrogène dans ac. sulf. $\frac{1}{10}$ (n° 106)...	44
	Différence.....	209

C'est à peu près le nombre qu'on obtient pour la force électromotrice *maxima* d'un voltamètre, lorsqu'on prend soin de séparer les électrodes par une cloison poreuse. L'acide d'un voltamètre étant purgé d'air, je donne le courant avec une pile de 5 éléments de Bunsen; les gaz se dégagent abondamment des deux côtés. J'obtiens :

	Force électromotrice.
Après 5 minutes d'action.....	207
Après 20 minutes d'action.....	211
Après 1 jour.....	215
Moyenne.....	211

Avec de l'acide frais non bouilli, et sans diaphragme, on a des nombres différents :

	Force électromotrice.
Après 5 minutes d'action.....	198
Après 20 minutes.....	203
Après 1 heure.....	207
Après 1 jour.....	196

Si, dans cette série d'expériences, la force électromotrice est moindre au commencement de l'action, c'est que, l'acide contenant de l'air, l'action électromotrice de l'électrode négatif y est moindre (n° 98). L'air disparaissant peu à peu, la force électromotrice augmente; mais le liquide, se char-

(1) Conclusion conforme à celle de MM. Lenz et Saveljev.

geant ensuite d'eau oxygénée, la polarisation par l'hydrogène diminue de nouveau, et avec elle la force électromotrice du voltamètre.

123. M. Gauguain a trouvé 200 pour la force électromotrice *maxima* d'un voltamètre (n° 94); le résultat de M. Wheastone, autant qu'il est possible de le ramener à mon unité, est 210, et celui de MM. Lenz et Saweljev 217 (nos 92-91). Ainsi, il est bien démontré que la force électromotrice *maxima* d'un voltamètre à eau acidulée et à lames de platine vaut à peu près deux fois celle de l'élément Daniell.

124. Comme Lenz et Saweljev l'ont remarqué, la force électromotrice est la somme des polarisations des deux électrodes; on a en effet :

Polarisation de l'électrode positif (n° 127) . . . . .	115	
Id. négatif (n° 108) . . . . .	95	
Somme . . . . .	210	

*Influence du liquide baignant l'électrode positif.*

125'. L'électrolyte est divisé en deux compartiments par un diaphragme poreux. D'un côté on met une lame de cuivre dans du sulfate de cuivre, et de l'autre un fil de platine dans des dissolutions diverses.

Électrolytes.		Force électromotrice	
Pôle —	Pôle +	avant la polarisation.	pendant la polarisation
<i>Cuivre</i> dans sulfate de cuivre concentré . .	<i>Platine</i> dans azotate de cuivre concentré . . . . .	42	170
Id.	Le même étendu de 7 volumes d'eau . . . . .	40	166
Id.	Sulfate de cuivre concentré . .	28	165
Id.	Le même après dégagement d'oxygène pendant 1 jour . .	100	170
Id.	Sulfate de cuivre concentré + 7 volumes d'eau . . . . .	28	158
Id.	Sulfate de zinc concentré . . .	19	169
Id.	Sulfate de potasse concentré .	8	165
Id.	Acide sulfurique concentré . .	»	190
Id.	Ac. sulf. + 10 vol. d'eau . . . .	50	165
Id.	Le même après dégagement d'oxygène pendant 1 jour . .	115	170
Id.	Ac. sulf. + 500 vol. d'eau . . .	45	154
Id.	Acide azotique concentré . . .	77	167
Id.	Ac. azotique + 5 vol. d'eau . .	65	168
Id.	Potasse dans 12 fois son poids d'eau . . . . .	— 18	88

126'. On voit par ce tableau que, quelque différentes que soient les forces électromotrices des électrolytes avant le courant, ces forces deviennent toutes à peu près égales pendant la décomposition. Ce fait résulte de ce que dans les dissolutions salines l'acide est isolé à l'électrode positif en même temps que l'oxygène, et que par là cet électrode n'est plus baigné par un sel, mais bien par un acide. Lors de la décomposition, les demi-couples à sulfates et à nitrates deviennent donc identiques aux demi-couples  $\frac{\text{platine}}{\text{acide sulfurique } \frac{1}{16}}$ ,  $\frac{\text{platine}}{\text{acide nitrique } \frac{1}{5}}$ , qui produisent à peu près la même force électromotrice, quand on les combine au  $\frac{\text{Cu}}{\text{CuO, SO}_2}$ .

L'électrolyte à potasse fait seule exception; c'est le seul, en effet, où aucun acide n'accompagne l'oxygène à l'électrode positif, et qui ait réellement une constitution à part.

127'. La force électromotrice du couple *platine ordinaire* — *platine revêtu d'oxygène*, ou, comme on dit, la *polarisation du platine par l'oxygène*, se déduit aisément du tableau qui précède; elle est de 115 dans l'acide sulfurique  $\frac{1}{16}$ , 103 dans l'acide nitrique  $\frac{1}{5}$ , 106 dans la potasse  $\frac{1}{10}$ ; en moyenne, 108.

Lenz et Saweljev ont trouvé pour cette valeur 98.

128. La longue série d'expériences que je viens de rapporter démontre qu'il y a une force électromotrice assez bien déterminée, correspondant à une décomposition nette du sulfate de cuivre en ses éléments, et que cette force électromotrice est 165. Faut-il la considérer comme mesurant l'affinité réciproque des éléments dissociés par le courant, comme représentant la force qui retient le cuivre dans son sulfate? Les expériences suivantes sur la décomposition des chlorures nous fourniront les données nécessaires pour résoudre cette question.

#### POLARISATION PAR LE CHLORE.

129'. M. E. Becquerel a trouvé que la polarisation du platine par le chlore est nulle ou du moins très-faible (n° 95).

MM. Lenz et Saweljev l'ont également trouvée nulle (n° 92).

M. Beetz (1) l'a évaluée à la moitié de la polarisation par l'hydrogène.

Ce peu d'accord provient de ce que la polarisation par le chlore varie considérablement avec l'intensité du courant; on n'obtient des nombres à

(1) *Bibliothèque universelle de Genève*, t. XXVII: 1854.

peu près constants, que lorsque le dégagement du chlore est tumultueux.

Voici les résultats que j'ai obtenus en employant pour électrode positif, dans l'acide *chlorhydrique concentré*, soit une lame de platine, soit une tige de coke métallique :

Pôle —	Pôle +	Force électromotrice.	
		Pendant la polarisation.	Avant la polarisation.
Zinc dans chlorure de zinc concentré....	Platine dans acide chlorhydrique concentré, pur.....	171	137
Id. ....	Platine dans ac. HCl saturé de chlore.	199	181
Id. ....	Charbon id.....	205 (1)	181
Cuivre, chl. de cuivre.	Charbon id.....	107	82
Cuivre, sulf. de cuivre.	Charbon id.....	104	78

( Dans tous les cas, le chlore se dégage en abondance. )

La polarisation par le chlore gazeux est donc, d'après cela, 24; par le chlore liquide 44; et simultanément par le chlore liquide et par le chlore gazeux 68 (c'est-à-dire qu'un couple  $\frac{+ \text{Platine couvert de chlore gazeux}}{\text{Acide chlorhydrique chloré}}$  — Platine Acide chlorhydrique pur possède une force électromotrice 68).

130°. Dans les expériences précédentes, on voit que le demi-couple  $\frac{\text{Charbon couvert de chlore gazeux}}{\text{Acide chlorhydrique chloré}}$  suit la règle générale (n° 63) et satisfait à la loi de Volta; on a en effet :

$$+ \text{Cuivre, chlorure de cuivre} - \text{Zinc, chlorure de zinc;} \\ \text{force électromotrice} \dots \dots \dots 98 = 205 - 107$$

#### Observations sur la force électromotrice des électrolytes.

131. Nous voyons que la force électromotrice *maxima* correspondant à la décomposition du chlorure de cuivre est beaucoup au-dessous de celle qui correspond à la décomposition du sulfate de cuivre. En présence de ce résultat, il n'est plus possible de considérer la force électromotrice d'un électrolyte comme mesurant l'affinité réciproque des éléments dissociés par le courant; tout démontre en effet que le cuivre, se comportant en cela comme les autres métaux, est retenu dans son chlorure par une force au moins aussi grande que dans son sulfate.

(1) Le résultat de MM. Marié-Davy et Troost, relatif à cette même expérience, est, autant qu'il est possible de le ramener à mon unité, 179.

Les chlorures alcalins sont tout aussi parfaitement neutres que les sulfates.

Les chlorures se décomposent par la chaleur plus difficilement que les sulfates.

Enfin la chaleur de chloruration est partout supérieure à la chaleur de sulfatation; spécialement pour le cuivre, MM. Favre et Silbermann ont trouvé :

Chaleur de chloruration du cuivre.....	34500 calories.
Chaleur de sulfatation du cuivre.....	29605

Or, nous avons ici :

Décomposition du chlorure de cuivre; <i>force électromotrice</i> .....	107
Décomposition du sulfate de cuivre; <i>force électromotrice</i> .....	165

132\*. Ici donc, les forces électromotrices sont en désaccord complet avec les affinités et avec les quantités de chaleur. Cherchons si cette anomalie est relative au chlore ou à l'oxygène. On a :

Élément : Plomb, acétate de plomb; zinc, acétate de zinc; <i>force électromotrice</i> .....	52,7
Substitution du zinc au plomb dans l'acétate de plomb; <i>équivalent calorifique</i> .....	52,7 × A
Électrolyte : Décomposition du chlorure de cuivre; <i>force électromotrice</i> .....	107
Formation du chlorure de cuivre dissous; <i>équivalent calorifique</i> ....	115 × A
Électrolyte : Décomposition du sulfate de cuivre; <i>force électromotrice</i> .....	165
Formation du sulfate de cuivre dissous, <i>équivalent calorifique</i> ....	100 × A

(A = 296 calories.)

Ainsi, l'irrégularité est dans l'électrolyte à sulfate de cuivre; la polarisation de l'électrode positif y est trop forte.

133\*. L'oxygène se constitue à l'électrode positif dans un état où ses affinités sont d'une énergie particulière, et cet état anormal persiste pour une partie de ses molécules, même après qu'elles sont soustraites à l'action du courant, puisqu'il possède une odeur spéciale qu'on a appelée *ozone*. Une dissolution d'acide sulfurique, au sein de laquelle de l'oxygène électrique s'est dégagé seulement pendant deux heures, étant mise en contact avec une dissolution d'eau oxygénée acidulée ordinaire, il se produit de la première à la seconde, et dans le circuit extérieur, un courant très-énergique dont la force électromotrice est 55. L'eau acidulée chargée d'oxygène électrique est même plus négative que l'eau chlorée. Il est vraisemblable, d'après cela, que l'oxygène, dans l'état où il existe à l'électrode positif, est beau-

coup plus négatif que l'oxygène ordinaire et même que le chlore; ce qui explique la grandeur anormale de la polarisation par l'oxygène.

134\*. Puisque l'oxygène polarisant a des affinités plus énergiques que l'oxygène ordinaire, il doit dégager plus de chaleur en se combinant avec l'hydrogène.

La vérification expérimentale de cette conclusion ne paraît pas impossible, puisque l'oxygène, après qu'il s'est détaché de l'électrode, ne revient pas tout entier à l'état normal. Il y aurait donc un grand intérêt à mesurer la chaleur dégagée dans la détonation du *gaz de la pile* récent.

135\*. Pour expliquer l'effet électrique des lames chargées d'oxygène par le courant, le plus simple est de dire qu'une lame de platine recouverte de ce gaz se comporte comme une lame d'oxygène. On peut objecter à cette manière de voir que l'oxygène gazeux est très-mauvais conducteur et que rien ne prouve que, même sous une très-faible épaisseur, il jouisse de la conductibilité métallique; mais cette difficulté n'est pas insoluble.

Le passage à l'état gazeux des corps isolés par le courant n'est pas immédiat, puisqu'il exige une certaine quantité de chaleur, et que celle-ci n'arrive que progressivement; ils restent donc quelques instants à la surface des électrodes, dans les conditions moléculaires des corps solides ou liquides. Dans la décomposition de l'eau, il s'écoule une durée bien sensible entre la fermeture du circuit et l'apparition des bulles sur les électrodes; et lorsqu'on ouvre le circuit, les gaz continuent à se dégager pendant un temps relativement long, de manière à faire croire que la décomposition se continue, même après que le courant a cessé. Il faut de l'attention pour se convaincre qu'il n'y a point là d'illusion; mais lorsqu'on se sert d'un électrode en charbon pour isoler le chlore de l'acide chlorhydrique, le fait que je signale devient frappant. Le chlore se dégage encore plusieurs secondes après la rupture du circuit; bien plus, si l'on retire le charbon du bain, on voit des bulles gazeuses sortant des pores traverser la couche de liquide qui le mouille.

Lors donc qu'un corps gazeux à la température ordinaire est isolé sur un électrode, il y reste adhérent pendant un certain temps, dans un état conducteur, et il fait à son tour fonction d'électrode.

Si la décomposition est lente, l'électrode n'est recouvert de gaz que sur une partie de sa surface; il forme un pôle complexe, et son action électromotrice se rapproche d'autant plus de celle qu'il possède avant la polarisation, que le courant est plus faible et l'électrode plus étendu (nos 142 à 152).

136°. Je n'ai point poursuivi davantage la recherche des affinités par l'électrolyse. Dans la plupart des électrolytes, en effet, il est impossible de connaître la nature des corps primitivement isolés aux électrodes; d'ailleurs, il est présumable que plusieurs corps peuvent, comme l'oxygène, prendre sous l'action du courant électrique des affinités spéciales, très-différentes des affinités chimiques ordinaires (*Introduction*).

## CHAPITRE VI.

### COMPARAISON DES FORCES ÉLECTROMOTRICES ET DES QUANTITÉS DE CHALEUR DANS LES PILES CONSTANTES.

Vérification et extension des résultats de M. J. Reynauld. — Expériences nouvelles. — Conclusion.

137. Nous avons vu, par l'étude des électrolytes, que les forces électromotrices correspondant à la formation de certains composés, et les équivalents calorifiques des mêmes composés formés directement, varient en général suivant des lois très-différentes; il est intéressant de savoir si ce désaccord s'observe aussi pour les piles constantes où les actions chimiques accomplies sont mieux connues.

D'après MM. Favre et Silbermann, « il y a une différence constante entre les équivalents calorifiques, à l'état dissous, des composés analogues de deux métaux quelconques. » M. J. Reynauld (n° 14) a fait une série d'expériences très-exactes, dans le but spécial de savoir s'il existe une loi analogue pour les forces électromotrices. Il a formé des éléments pareils à celui de Daniell, et il a cherché comment varient les forces électromotrices lorsque, les métaux restant les mêmes, on change le genre des dissolutions salines des deux côtés du diaphragme. J'ai répété quelques-unes des expériences de ce savant, et j'ai trouvé des résultats qui sont presque identiques aux siens.

Pôle +	Pôle —	Force électromotrice (avant le courant).
Cadmium, sulfate de cadmium. . . . .	Zinc, sulfate de zinc. . . . .	32
Cadmium, chlorure de cadmium. . . . .	Zinc, chlorure de zinc. . . . .	24
Cadmium, bromure de cadmium. . . . .	Zinc, bromure de zinc. . . . .	24
Cadmium, iodure de cadmium. . . . .	Zinc, iodure de zinc. . . . .	25
Cuivre, sulfate de cuivre. . . . .	Zinc, sulfate de zinc. . . . .	100
Cuivre, chlorure de cuivre. . . . .	Zinc, chlorure de zinc. . . . .	98
Cuivre, azotate de cuivre. . . . .	Zinc, azotate de zinc. . . . .	79

Nous voyons ici que, les métaux restant les mêmes, la force électromotrice varie; M. J. Reynauld a observé des variations bien plus grandes encore avec les éléments zinc-cobalt, zinc-nickel. Ces observations ont été faites avant le courant, mais nous savons que le courant ne change la force électromotrice d'un couple qu'autant qu'il peut altérer la nature des surfaces métalliques et des liquides qui les baignent immédiatement, ce qui ne peut avoir lieu ici (n<sup>os</sup> 45, 97). C'est, du reste, un fait d'expérience que la force électromotrice de pareils éléments est la même avant et pendant l'action chimique (n<sup>os</sup> 42, 138).

Ainsi, la loi des équivalents calorifiques ne s'applique pas aux forces électromotrices.

138°. MM. Favre et Silbermann (1) ont observé que :

	Calories.
1 équivalent de zinc, ou 32 <sup>gr</sup> ,58, dégage en précipitant le cuivre du sulfate de cuivre.....	23205
1 équivalent de fer, ou 28 grammes, dégage en précipitant le cuivre du sulfate de cuivre.....	18648
1 équivalent de zinc dégage en précipitant le plomb de l'acétate de plomb.....	15600
1 équivalent de cuivre, ou 31 <sup>gr</sup> ,6, dégage en précipitant l'argent de l'azotate d'argent.....	16305

J'ai préparé des éléments où l'action chimique consiste aussi dans la substitution d'un métal à un autre au sein d'une dissolution saline. Ces éléments sont analogues à celui de Daniell (n<sup>os</sup> 40, 42). Par exemple, pour avoir un élément où l'action chimique consiste dans la substitution du cuivre à l'argent dans l'azotate d'argent, je mets d'un côté du diaphragme une lame de cuivre dans de l'azotate de cuivre, et de l'autre côté une lame d'argent dans de l'azotate d'argent; ainsi des autres. J'ai mesuré les forces électromotrices avant et pendant l'action chimique, et j'ai obtenu :

Pôle —	Pôle →	Force électromotrice pour une action chimique	
		nulle.	intense.
Zinc, sulfate de zinc.....	Cuivre, sulfate de cuivre....	100	99
Zinc, acétate de zinc ... ..	Plomb, acétate de plomb....	52,7	52
Fer, sulfate de fer... ..	Cuivre, sulfate de cuivre....	58 à 64 (2)	59
Cuivre, azotate de cuivre....	Argent, azotate d'argent....	32,6	31

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXXVII, 3<sup>e</sup> série.

(2) Force électromotrice variable.

139<sup>o</sup>. Pour rendre facile la comparaison, je réunis dans un même tableau les forces électromotrices et des nombres proportionnels aux quantités de chaleur.

Action chimique.	Force électromotrice.	Quantité de chaleur.
Substitution du zinc au cuivre dans le sulfate de cuivre.	100	$79 \times A$
Id. du zinc au plomb dans l'acétate de plomb.	52,7	$52,7 \times A$
Id. du fer au cuivre dans le sulfate de cuivre.	61	$63 \times A$
Id. de cuivre à l'argent dans l'azotate d'argent.	32,6	$55 \times A$

(  $A = 296$  calories.)

D'où il résulte d'une manière certaine que, « dans plusieurs cas, les quantités de chaleur dégagées par les équivalents des corps dans leur *réaction ordinaire et directe*, ne sont pas proportionnelles aux forces électromotrices des éléments voltaïques où les mêmes équivalents sont en action. » En termes plus concis, les équivalents calorifiques ne sont pas proportionnels aux forces électromotrices.

140<sup>o</sup>. Ce n'est point là une preuve de l'inégalité de la chaleur des combinaisons et de la chaleur voltaïque.

Les liquides séparés par le diaphragme n'exercent aucune action chimique l'un sur l'autre lorsqu'on les mélange, mais il en est autrement quand ils font partie d'un couple : la disposition voltaïque des liquides met en action des forces qui dans le mélange restent inertes (n<sup>o</sup> 89). La chaleur dégagée dans les éléments à deux liquides, lors de la production de certains composés, doit donc être différente de celle qui résulte de la formation directe de ces mêmes composés; les quantités de chaleur des couples précédents doivent être différentes de celles que nous leur avons assignées d'après les expériences de MM. Favre et Silbermann, et il n'est point étonnant qu'elles soient en désaccord avec les forces électromotrices.

Pour vérifier ces conséquences de mes expériences, aussi bien que pour savoir si la chaleur dégagée dans les piles est d'origine entièrement électrique, il faudra mesurer *directement* la chaleur dégagée dans les éléments voltaïques.

141<sup>o</sup>. L'action réciproque des liquides n'est sans doute pas la seule cause du désaccord; les actions locales qui se produisent dans toutes les piles, et qui modifient quelquefois si profondément la force électromotrice du courant extérieur, ont leur part dans le phénomène (n<sup>o</sup> 156 à 159).

Les actions locales dont je parle ne sont point manifestes; elles ne se révèlent que par la polarisation qu'elles déterminent; elles résultent du

défaut nécessaire d'homogénéité des liquides excitants. Les différentes parties d'une lame de métal immergée dans une dissolution touchent les unes l'eau, les autres le corps dissous; elles acquièrent des tensions électriques différentes et il se produit entre elles des échanges d'électricité. L'étude qui va suivre a pour but de savoir comment la force électromotrice d'un couple dépend des actions locales qui s'y produisent.

## CHAPITRE VII.

### DES ÉLÉMENTS COMPLEXES.

Définition. — Force électromotrice d'une pile d'éléments pôle à pôle. — Force électromotrice d'un élément complexe. — Vérification expérimentale des formules trouvées par le calcul. — Leur discussion. — Applications. — Tous les éléments sont complexes. — *Polarisation spontanée*. — Théorie du phénomène. — Expériences à l'appui. — Conséquence.

142. J'appelle éléments complexes ceux où chaque demi-couple positif ou négatif est lui-même formé de plusieurs demi-couples jouissant de forces électromotrices différentes.

Par exemple, un élément de Smée, où l'on remplace le zinc par une lame moitié cuivre, moitié zinc, forme un élément complexe.

Je démontrerai, dans ce chapitre, que les éléments complexes ont leurs forces électromotrices comme les éléments simples; je dirai comment ces forces se composent avec les forces électromotrices des éléments simples qu'on y peut distinguer; je ferai voir que tous les éléments sont complexes.

143\*. Lorsqu'on réunit pôle à pôle deux éléments voltaïques placés dans des cellules séparées, on obtient un système électromoteur doué d'une force électromotrice spéciale  $f$ , fonction des forces électromotrices  $F$  et  $F'$  et des résistances  $R$  et  $R'$  des éléments qui le composent, et qui est donnée par la formule

$$f = \frac{R'F + RF'}{R' + R}.$$

Cette proposition étant nouvelle, je dois en donner la démonstration :

144\*. D'abord, je dis que le courant produit par un pareil système est en raison inverse de la résistance du conducteur, augmentée d'une quantité constante qui représente la résistance propre du système.

Soient deux éléments, l'un  $A$  de force électromotrice  $F$  et de résistance  $R$ .

l'autre A' de force électromotrice F' et de résistance R'. Faisons communiquer ensemble les deux pôles négatifs avec une extrémité d'un galvanomètre de résistance L, et les deux pôles positifs avec l'autre extrémité.

L'intensité  $i$  du courant produit par le couple A dans le fil L est (1);

$$i = \frac{FR'}{RR' + L(R + R')};$$

l'intensité  $i'$  du courant produit par le couple A' dans le même conducteur est

$$i' = \frac{F'R}{RR' + L(R + R')};$$

et puisque l'intensité I du courant produit par le système de A et B dans le fil L est la somme de ces intensités, on a

$$(a) \quad I = i + i' = \frac{FR' + F'R}{RR' + L(R + R')}.$$

On a pareillement pour l'intensité I' du courant produit par le même système dans une autre résistance L'

$$I' = \frac{FR' + F'R}{RR' + L'(R + R')}.$$

Le rapport des intensités dans les deux conducteurs L et L' est donc

$$\frac{I}{I'} = \frac{RR' + L'(R + R')}{RR' + L(R + R')},$$

ou

$$\frac{I}{I'} = \frac{\frac{RR'}{R + R'} + L'}{\frac{RR'}{R + R'} + L}.$$

Ainsi, comme je l'ai annoncé, « une pile d'éléments pôle à pôle produit dans un fil conducteur un courant qui est en raison inverse de la résistance de ce fil, augmentée d'une quantité constante  $\frac{RR'}{R + R'}$ , et cette constante est précisément l'expression de la résistance du système des éléments réunis. »

Ce principe est ici formulé et démontré pour la première fois.

145". Il en résulte qu'une pile d'éléments pôle à pôle se comporte absolument comme un électromoteur simple ordinaire, et *ce que j'appelle sa force*

1) D'après les lois connues des courants dérivés.

*électromotrice*, c'est la force électromotrice d'un électromoteur simple, de même résistance que lui, et qui dans le même conducteur produirait le même effet. Elle s'obtient, d'après cela, en multipliant l'intensité  $I$  du courant par la résistance totale du circuit. Or la résistance totale du circuit se compose de la résistance extra-polaire  $L$  et de la résistance intrapolaire  $\frac{RR'}{R+R'}$ ; on a donc pour la force électromotrice  $f$  du système

$$f = I \left( L + \frac{RR'}{R+R'} \right).$$

Remplaçant dans cette expression  $I$  par sa valeur ( $a$ ), il vient

$$f = \frac{FR' + F'R}{RR' + L(R+R')} \left( L + \frac{RR'}{R+R'} \right),$$

et après réduction

$$(b) \quad f = \frac{FR' + F'R}{R' + R} \quad (1).$$

M. Pouillet est le premier et jusqu'à présent le seul physicien qui se soit occupé des piles d'éléments pôle à pôle; il a donné l'expression algébrique de l'intensité du courant qu'elles produisent dans le conducteur intermédiaire, en fonction des intensités produites par les différents éléments simples qui les composent, et de leurs résistances; mais il n'a point considéré leur force électromotrice. La formule que j'en donne ici est donc nouvelle: j'en ai vérifié l'exactitude par plusieurs expériences originales qu'on trouvera ci-après.

145<sup>''</sup> bis. Quand les éléments réunis pôle à pôle plongent dans un même vase, on a un *élément complexe*; la force électromotrice d'un tel élément peut encore se calculer d'après les mêmes principes; toutefois, comme on est alors placé dans des circonstances tout à fait inusitées, on est forcé d'ad-

(1) Si l'on pose

$$R = \frac{1}{C}, \quad R' = \frac{1}{C'},$$

la formule devient plus symétrique; on a, pour 2 éléments pôle à pôle,

$$f = \frac{FC + F'C'}{C + C'},$$

et, pour  $n$  éléments,

$$f = \frac{FC + F_1 C_1 + \dots + F_n C_n}{C + C_1 + \dots + C_n}.$$

mettre certaines propositions, vraisemblables sans doute, mais qui n'ont pas encore été démontrées. Il faut admettre, par exemple, que les lois observées pour les dérivations faites en dehors de l'élément s'appliquent aux dérivations faites dans l'intérieur, et que la distribution de l'électricité dans les conducteurs liquides se fait absolument de la même manière que dans les conducteurs métalliques. Après avoir déterminé par le calcul la force électromotrice des éléments complexes, il faudra donc en vérifier l'exactitude par des expériences directes.

146<sup>\*\*</sup>. J'ai un canal horizontal ADGI en forme d'Y (*fig. 9*). Ce canal est rempli d'une dissolution de sulfate de cuivre, et au bout de chaque branche est un vase poreux renfermant une lame de métal dans une dissolution saline.

Soient  $\varphi$  la somme des forces électromotrices développées, tant au contact des liquides entre eux qu'au contact des liquides et des métaux, dans la branche GD;  $r$  la résistance de cette branche.  $\varphi'$  la somme des forces électromotrices développées dans la branche ID;  $r'$  la résistance de cette branche.  $\varphi''$  la somme des forces électromotrices développées dans la branche AD;  $r''$  la résistance de cette branche.

Soit L la résistance du conducteur extérieur.

Les branches ID et GD communiquant avec la *même* extrémité de L, et la branche AD seule avec l'autre extrémité, l'intensité I du courant produit par  $\varphi$  dans L est

$$I = \frac{\varphi r'}{rr' + (L + r'')(r + r')};$$

l'intensité I' du courant produit par  $\varphi'$  dans L est

$$I' = \frac{\varphi' r}{rr' + (L + r'')(r + r')};$$

l'intensité I'' du courant produit par  $\varphi''$  dans L, laquelle est contraire aux précédentes, est

$$I'' = \frac{\varphi''(r + r')}{rr' + (L + r'')(r + r')}.$$

L'intensité totale dans L est donc

$$I + I' - I'' = \frac{(\varphi' - \varphi'')r + (\varphi - \varphi'')r'}{rr' + (L + r'')(r + r')}.$$

Nous appelons force électromotrice  $f$  d'un élément complexe, celle d'un élément simple de même résistance que lui et produisant dans le même

circuit le même effet; il suffit donc, pour obtenir cette force, de multiplier l'intensité du courant par la résistance totale du circuit. Or, la résistance totale du circuit est

$$L + r'' + \frac{rr'}{r + r'};$$

donc on a pour la force électromotrice  $f$

$$f = \frac{[(\varphi' - \varphi'')r + (\varphi - \varphi'')r'] \left( L + r'' + \frac{rr'}{r + r'} \right)}{rr' + (L + r'')(r + r')},$$

ou, après réduction,

$$f = \frac{(\varphi' - \varphi'')r + (\varphi - \varphi'')r'}{r + r'}.$$

Si maintenant on désigne par  $F$  et  $F'$  les forces électromotrices des éléments simples qui réunissent leurs pôles pour former ceux de l'élément complexe, on a

$$\varphi' - \varphi'' = F', \quad \varphi - \varphi'' = F$$

et par suite, en remplaçant dans la formule précédente,

$$(c) \quad f = \frac{F'r + Fr'}{r + r'}.$$

Telle est la formule qui donne la force électromotrice d'un élément complexe, dans le cas où un seul pôle est complexe. Il serait aisé de passer de là au cas où les deux pôles sont à la fois complexes, mais ce calcul serait sans utilité.

Il s'agit maintenant de démontrer, par expérience, l'exactitude de la formule (c).

147\*\*. Je mets huit verres à boire en contact, de manière que leur ensemble simule un Y, comme l'indique la fig. 10; ces verres contiennent des liquides différents, et quelques-uns renferment des lames métalliques.

Les verres sont mis en communication par des tubes en U renversés d'égale dimension, remplis d'une même dissolution de sulfate de zinc et bouchés par des membranes de vessie. Ces tubes offrent, à peu de chose près, la même résistance au courant, et celle-ci est très-considérable, puisqu'elle vaut environ 1000 mètres d'un fil de cuivre de  $\frac{1}{10}$  de millimètre de diamètre. La résistance du liquide placé dans un verre entre deux tubes consécutifs, étant à peine de 20 mètres du même fil, est relativement négligeable. Ainsi



La dernière colonne du tableau précédent renferme les résultats calculés par cette formule; les différences avec les résultats observés s'expliquent par l'inégalité de résistance des tubes de communication; on ne saurait désirer un accord plus satisfaisant.

En démontrant l'exactitude de la formule (c), nos expériences démontrent, pour la première fois, la vérité des principes que nous avons eu besoin d'admettre pour établir cette formule par le calcul (n° 145 bis).

150°. Les éléments pôle à pôle ne sont que des éléments complexes où les points de dérivation sont aux pôles mêmes; il suffit donc, pour avoir leur formule, de faire dans l'équation (c)  $r = R$ ,  $r' = R'$ . On obtient ainsi

$$f = \frac{R'F + RF'}{R + R'},$$

comme nous l'avons déjà trouvé directement (n° 144).

Si, dans l'équation (c), on fait  $F' = F$ , il vient

$$f = F' = F;$$

c'est-à-dire que la force électromotrice d'un élément simple est indépendante de sa forme et de ses dimensions.

Si l'on fait  $r = r'$ , on a

$$f = \frac{F + F'}{2};$$

c'est-à-dire qu'alors la force électromotrice de l'élément complexe est égale à la moyenne des forces électromotrices des éléments simples dont les pôles aboutissent aux siens.

$$\text{Si } \frac{r}{r'} = 0,$$

$$f = F;$$

$$\text{si } \frac{r'}{r} = 0,$$

$$f = F'.$$

Si  $F' = 0$ , la formule (c) devient

$$f = \frac{F r'}{r + r'};$$

c'est la force électromotrice d'un système électromoteur formé d'un élément simple de résistance  $r$  et d'un fil de résistance  $r'$  qui en réunit les pôles. Nous sommes déjà arrivé directement à un résultat pareil, lors de la démonstration de notre méthode d'opposition (n° 16, b).

*Applications.*

151<sup>er</sup>. La théorie des éléments complexes que nous venons d'établir s'applique utilement à l'explication des phénomènes que présentent les éléments voltaïques ordinaires. Ceux-ci, en effet, sont presque toujours des piles complexes, par suite de l'impureté des métaux, soit primitive, soit consécutive des actions locales.

C'est un cas très-ordinaire, par exemple, que dans l'élément Daniell l'acide sulfurique soit mélangé d'un peu de sulfate de cuivre et le zinc recouvert de cuivre réduit. Je suppose que le cuivre réduit soit réparti uniformément sur la surface de la lame de zinc : deux points contigus, l'un cuivre, l'autre zinc, pris sur cette surface, forment un pôle complexe, et le courant général, pour aller à l'un ou à l'autre de ces points, ne se divise qu'à une distance très-faible de l'un d'eux. Les résistances  $r$  et  $r'$ , à partir des points de bifurcation, sont donc à peu près uniquement réduites aux résistances au passage.

Désignons par  $\frac{r}{c}$ ,  $\frac{r'}{c'}$  les résistances au passage dans l'unité de surface, par  $s$  et  $s'$  les surfaces, par  $F$  et  $F'$  les forces électromotrices des éléments simples que le zinc et le cuivre réduit (lequel est ici polarisé) forment séparément avec le demi-couple *cuivre dans sulfate de cuivre*. La force électromotrice de l'élément complexe sera

$$(d) \quad f = \frac{scF + s'c'F'}{sc + s'c'}$$

Un fait très-important qui résulte de là, c'est que l'influence des impuretés et des actions locales sur la force électromotrice d'un élément est complètement indépendante de sa résistance.

152<sup>er</sup>. Dans l'élément de Smée, la lame de platine n'est jamais entièrement revêtue d'hydrogène; elle offre à l'action chimique, par quelques points de l'hydrogène, par d'autres points du platine, et elle est ainsi une lame complexe. La force électromotrice de l'élément complexe qu'elle forme avec le zinc est donnée par une formule comme la précédente (d); elle se rapproche d'autant plus de celle de l'élément zinc-platine (avant la polarisation), que la surface *vice* du platine est plus grande, c'est-à-dire que le courant est plus faible (n° 103).

Si un grand nombre d'éléments voltaïques sont complexes par suite du défaut d'homogénéité de l'une des lames, tous le sont par suite du défaut

nécessaire d'homogénéité des liquides excitants, et il en résulte des conséquences que nous allons examiner.

*De la polarisation spontanée.*

153<sup>o</sup>. Une lame de métal dans une dissolution quelconque doit être considérée comme formant un demi-couple complexe.

Par exemple, lorsqu'on plonge une lame de *platine* M dans une *dissolution étendue de chlorure de platine* L, certains points de cette lame touchent des molécules de chlorure concentré, d'autres points touchent des molécules d'eau pure; ils constituent donc un système de demi-couples doués de forces électromotrices différentes, c'est-à-dire un demi-couple complexe (n<sup>o</sup> 142). Chacun de ces demi-couples élémentaires est pareil au suivant de forme ordinaire :

+ Platine, chlorure de platine concentré; — eau pure, platine;  
force électromotrice..... 54

et ainsi les points de la lame M, immergée dans L, qui touchent des molécules d'eau pure, forment les pôles négatifs de couples locaux; *ils se polarisent par l'oxygène*, et la lame de platine M, étant ainsi partiellement polarisée, produit, au contact du liquide ambiant L, une force électromotrice différente de celle qu'elle produit au premier instant de l'immersion.

Cette modification de la force électromotrice d'un métal par suite de l'action des couples locaux est ce que j'appelle sa *polarisation spontanée* (n<sup>o</sup> 66).

Dans le chlorure de platine, donc, la polarisation spontanée du platine se fait par l'oxygène. Un raisonnement pareil démontrerait que cette polarisation doit se faire *par l'oxygène* dans toutes les dissolutions oxydantes, *par l'hydrogène* dans les dissolutions réductrices, et à la fois par l'oxygène et par l'hydrogène dans les dissolutions qui ne sont ni oxydantes ni réductrices.

153 *bis*. Soient :

F la force électromotrice primitive de l'élément

$$\frac{+ \text{ platine}}{\text{chlorure de platine concentré}} \quad \frac{- \text{ cuivre}}{\text{sulfate de cuivre}} :$$

F' celle de l'élément  $\frac{+ \text{ platine}}{\text{eau pure}} \quad \frac{- \text{ cuivre}}{\text{sulfate de cuivre}} ;$

s l'étendue de la surface du platine en contact avec le chlorure de platine concentré;

$\frac{1}{c}$  la résistance au passage du courant par cette surface  $s$  :

$s'$  l'étendue de la surface du platine en contact avec l'eau :

$\frac{1}{c'}$  la résistance au passage du courant par cette surface  $s'$  :

La force électromotrice de l'élément complexe (n° 153)

$\frac{+ \text{ platine}}{\text{chlorure de platine étendu}} \quad \frac{- \text{ cuivre}}{\text{sulfate de cuivre}}$  sera (n° 151) :

$$f = \frac{scF + s'c'F'}{sc + s'c'}$$

Mais, après l'action des couples locaux, après la polarisation spontanée des parties du platine qui touchent des molécules d'eau pure,  $F'$  s'accroît d'une quantité  $p$  et la force  $f$  devient

$$f = \frac{scF + s'c'(F' + p)}{sc + s'c'}$$

Il y a donc, par l'effet de la polarisation spontanée, un accroissement de  $f$  représenté par  $\frac{s'c'p}{sc + s'c'}$ .

154". Il est utile de répondre, dès à présent, à une objection qui pourrait être faite contre le principe de ma théorie. Une lame de platine M étant plongée dans une dissolution étendue L de chlorure de platine, je dis que deux points pris sur cette lame et qui touchent, l'un l'eau pure, l'autre le chlorure de platine hydraté, constituent un couple voltaïque en tout semblable au couple suivant de forme ordinaire :  $\frac{+ \text{ platine}}{\text{chlorure de platine concentré}}$

$\frac{- \text{ platine}}{\text{eau pure}}$ . Or, c'est là un point qui ne sera pas admis sans difficulté par tous les physiciens; suivant quelques-uns, il y a une grande différence entre les couples locaux et ce dernier. Dans les couples locaux, l'affinité du chlorure pour l'eau est satisfaite; dans le dernier couple, de forme ordinaire, elle ne l'est pas, et c'est précisément elle qui détermine les effets électriques.

Il suffira, pour réfuter cette objection, de rappeler les expériences que nous avons précédemment rapportées et qui démontrent que dans le couple ordinaire  $\frac{+ \text{ platine}}{\text{chlorure de platine concentré}} \quad \frac{- \text{ platine}}{\text{eau pure}}$ , la force électromotrice n'est aucunement due à l'affinité de la dissolution pour l'eau (n° 73), mais qu'elle est due à des réactions toutes spéciales qui se produisent

• entre les éléments du sel et les éléments de l'eau, dès que les électricités dégagées peuvent se recombinaer par l'intermédiaire d'un métal.  
(Nos 88-89.)

155". La résistance des couples locaux étant excessivement faible, la polarisation spontanée peut se faire très-rapidement; il est cependant des cas où elle n'achève les derniers accroissements qu'après quelques minutes, ainsi qu'on va le voir dans les éléments suivants.

Ces éléments sont formés en associant le demi-couple constant cuivre / sulfate de cuivre avec différents autres demi-couples; les variations de force électromotrices sont exclusivement relatives à ces derniers. Les forces qu'on rapporte ici sont toujours prises avant l'action chimique (n° 15).

156'.

A. Polarisation spontanée dans les liquides oxydants.

TEMPÉRATURE.	ÉLÉMENTS.		TEMPS D'IMMERSION du platine ou de l'or.	FORCE électromotrice
	Pôle —	Pôle +		
9"		Platine dans ac. azot. (ac. 1, eau 5).	6"	63
		Id. ....	1 <sup>m</sup>	65
		Id. ....	3 <sup>m</sup>	67
		Id. ....	20 <sup>m</sup>	69
15		Or dans ac. azotique (ac. 1, eau 20).	10"	42
		Id. ....	1 <sup>m</sup>	48
		Id. ....	8 <sup>m</sup>	53
		Id. ....	20 <sup>m</sup>	58
18	Cuivre dans sulfate de cuivre concentré.	Platine, chlor. de plat. (sel 1, eau 1000).	2'	58
		Id. ....	1 <sup>m</sup>	59
		Id. ....	5 <sup>m</sup>	60
14		Platine, ac. chromique (ac. 1, eau 10).	20'	79
		Id. ....	1 <sup>m</sup>	84
		Id. ....	3 <sup>m</sup>	85
14		Or dans ac. chromique (ac. 1, eau 10).	20'	80
		Id. ....	1 <sup>m</sup>	83
		Id. ....	"	"

## B. Polarisation spontanée dans les liquides réducteurs.

TEMPÉRATURE.	ÉLÉMENTS.		TEMPS D'IMMERSION du platine ou de l'or.	FORCE électromotrice	
	Pôle +	Pôle -			
15°		Plat., hyposulf. de soude (sel 1, eau 5).	6"	11	
		Id. ....	1 <sup>m</sup>	21	
		Id. ....	5 <sup>m</sup>	22	
15		Or, hyposulf. de soude (sel 1, eau 5).	6"	4	
		Id. ....	1 <sup>m</sup>	27	
		Id. ....	5 <sup>m</sup>	32	
18	Cuivre dans sulfate de cuivre.	Plat. cyan. de potassium (sel 1, eau 10).	10"	22	
		Id. ....	1 <sup>m</sup>	26	
		Id. ....	3 <sup>m</sup>	36	
		Id. ....	10 <sup>m</sup>	38	
18		Or, cyanure de potassium (sel 1, eau 10).	10"	71	
		Id. ....	3 <sup>m</sup>	84	
		Id. ....	6 <sup>m</sup>	85	
4	Platine dans dissol. d'acide sulfurique saturée d'hydrogène	Cuivre, sulfate de cuivre. ....	1"	31	
		Id. ....	5"	19	
		Id. ....	20"	1	
	Après ce temps, la force électromotrice de l'élément change de sens et l'on a :				
4	Cuivre dans sulfate de cuivre.	Platine, ac. sulf. $\frac{1}{10}$ saturé d'hydrogène.	1 <sup>m</sup>	4	
		Id. ....	2 <sup>m</sup>	9	

## C. Polarisation spontanée dans les liquides ni oxydants ni réducteurs.

TEMPÉRATURE.	ÉLÉMENTS.		TEMPS D'IMMERSION.	FORCE électromotrice		
	Pôle -	Pôle +		avec platine.	avec or	
14°	Cuivre dans sulfate de cuivre concentré.	Platine ou or dans acide sulfurique $\frac{1}{10}$ .	6"	53	44	
		Id. ....	1 <sup>m</sup>	51	49	
		Platine ou or dans sulfate de soude $\frac{1}{10}$ .	15"	11	8	
		Id. ....	3 <sup>m</sup>	10	8	
		Platine ou or dans sulfate de zinc $\frac{1}{10}$ .	10"	24	9	
		Id. ....	5 <sup>m</sup>	22	10	
14			Platine ou or dans ac. chlorhydrique $\frac{1}{10}$ .	15"	42	23
			Id. ....	3 <sup>m</sup>	38	26
			Platine ou or dans chlor. de sodium $\frac{1}{10}$ .	6"	22	9
			Id. ....	3 <sup>m</sup>	19	13
			Platine ou or dans chlorure de zinc $\frac{1}{10}$ .	10"	27	17
			Id. ....	3 <sup>m</sup>	23	16
14		Platine ou or dans acide acétique $\frac{1}{10}$ .	12"	30	26	
		Id. ....	3 <sup>m</sup>	29	28	
		Platine ou or dans acétate de soude $\frac{1}{10}$ .	15"	19	6	
		Id. ....	3 <sup>m</sup>	18	7	
		Platine ou or dans acétate de zinc $\frac{1}{10}$ .	10"	21	9	
		Id. ....	5 <sup>m</sup>	20	11	

157<sup>°</sup>. Les résultats précédents ne font connaître que la marche des dernières variations de la polarisation spontanée; mais il est présumable qu'en général ses premiers développements se font dans le même sens. Ces expériences autorisent donc à croire que la polarisation spontanée se fait comme l'indique notre théorie (n° 153), c'est-à-dire *par l'oxygène* dans les liquides qui absorbent l'hydrogène, *par l'hydrogène* dans ceux qui absorbent l'oxygène, et en même temps par ces deux corps dans les dissolutions qui n'absorbent ni l'un ni l'autre. Il est clair que ceci ne s'applique qu'aux métaux inaltérables; les métaux oxydables ne peuvent jamais se polariser que par l'hydrogène.

158<sup>°</sup>. Nous avons trouvé pour la polarisation spontanée du platine (n° 153 bis)  $\frac{P}{1 + \frac{sc}{s'c'}}$ . Pour l'établissement de cette formule, nous avons sup-

posé les molécules liquides parfaitement immobiles à la surface du platine. S'il en est réellement ainsi, la polarisation spontanée doit être faible dans les dissolutions assez concentrées pour que  $\frac{s}{s'}$  ne soit pas très-petit, car la résistance au passage  $\frac{1}{c'}$  par l'eau est toujours très-grande par rapport à la résistance au passage  $\frac{1}{c}$  par le chlorure;  $\frac{sc}{s'c'}$  est donc très-grand, et  $\frac{P}{1 + \frac{sc}{s'c'}}$  faible.

159<sup>°</sup>. Mais il est probable que les choses se passent autrement et que l'immobilité absolue que nous avons supposée aux molécules liquides n'existe jamais. Le mouvement donné par le platine lors de son immersion, les vibrations venues de l'extérieur, les changements de température, les changements de densité résultant des actions locales mêmes, dérangent les molécules liquides après que certains points de la surface du métal se sont polarisés; des molécules de chlorure prennent la place de molécules d'eau, et ainsi les points polarisés peuvent participer à la production du courant général. Du reste, à cause du mouvement même des molécules, tous les points successivement doivent se polariser par l'oxygène, comme quelques-uns le font dès le premier instant de l'immersion, et la lame de platine se comporte bientôt comme une lame polarisée par l'oxygène sur toute sa surface. La force électromotrice du demi-couple

platine  
chlorure de platine doit donc être notablement augmentée par l'effet de la polarisation spontanée.

Ces considérations s'appliquent à toutes les polarisations dues aux actions locales. On peut donc supposer qu'en général la polarisation spontanée exerce une grande influence sur la force électromotrice des éléments voltaïques.

160\*\*. Dans tout ce qui précède, on n'a considéré l'influence de la polarisation spontanée que sur la force électromotrice des couples avant la fermeture du circuit; cette influence se fait encore sentir lorsqu'un courant électrique traverse les couples. Il est vrai qu'une partie de la polarisation spontanée est détruite par l'action du courant général, mais aussitôt les couples locaux recommencent à fonctionner et ils déterminent une nouvelle polarisation, et cela très-vite, instantanément, car leur résistance est très-faible; le courant la détruit encore, et toujours ainsi. De sorte que la polarisation spontanée peut bien être affaiblie, mais non effacée par le courant général.

Il importe de remarquer que les courants locaux subsistant en même temps que le courant général, celui-ci ne peut reproduire qu'une partie de la chaleur dégagée dans l'action chimique.

*Vu et approuvé.*

Le 3 mars 1862.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,  
MILNE EDWARDS.

*Permis d'imprimer.*

Le 4 mars 1862.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS.

A. MOURIER.

---

# DEUXIÈME THÈSE.

---

## PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

---

1° Densité des vapeurs; — discussion des méthodes employées pour les obtenir; — leur emploi pour la détermination des équivalents chimiques.

2° De la solution.

3° De la dialyse.

*Fu et approuvé.*

Le 3 mars 1862.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES.  
MILNE EDWARDS.

*Permis d'imprimer.*

Le 4 mars 1862.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,  
A. MOURIER.

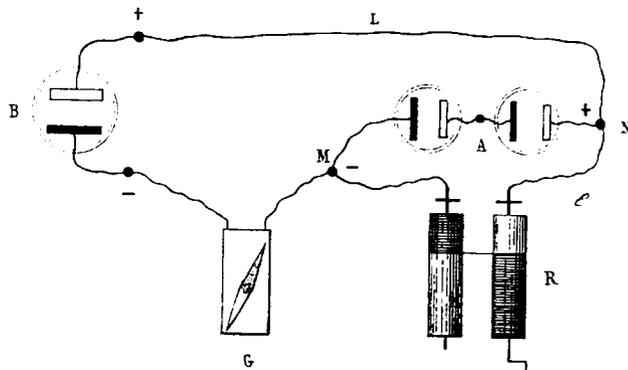


Fig. 1<sup>ère</sup>

*A Pile compensatrice. G Galvanomètre.  
B Élément en expérience. R Rhéostat*

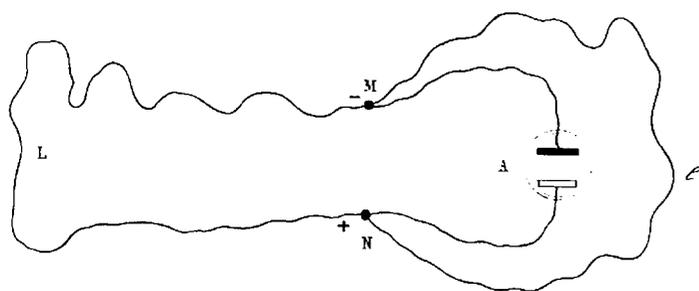


Fig. 2

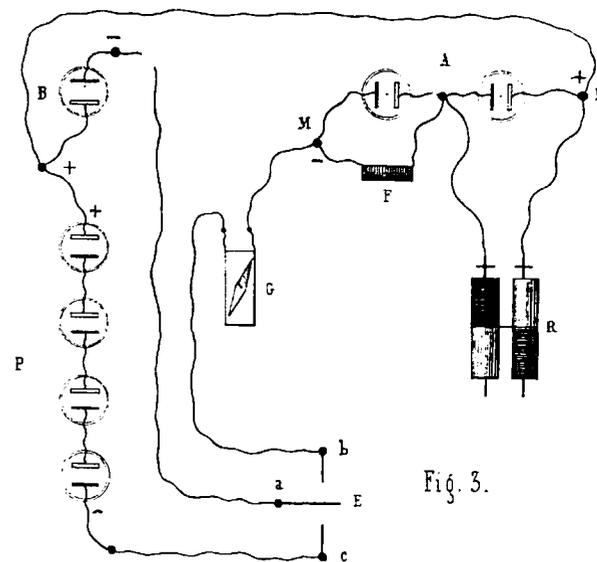


Fig. 3.

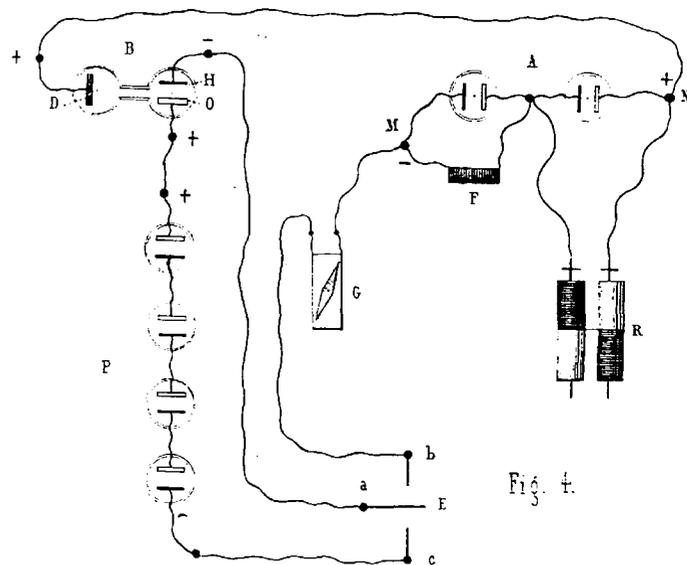
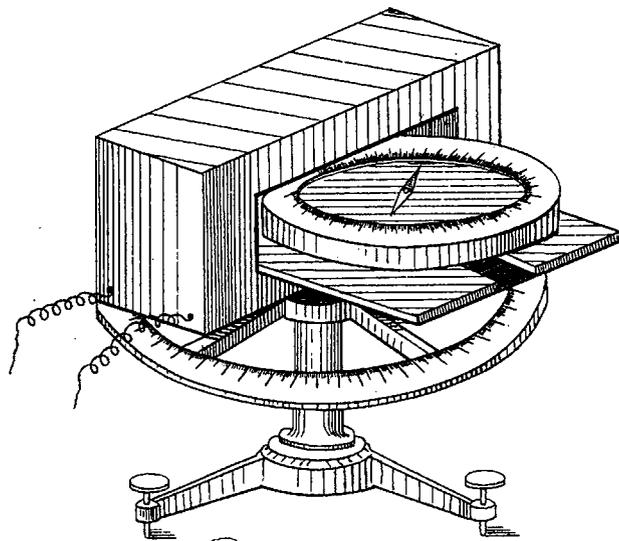


Fig. 4.

*P. Pile décomposante. G Galvanomètre.  
B. Élément ou électrolyte en expérience. R Rhéostat F. Bobine.  
A. Pile compensatrice. E Commutateur.*

Fig. 5.



*Boussole de sinus.*

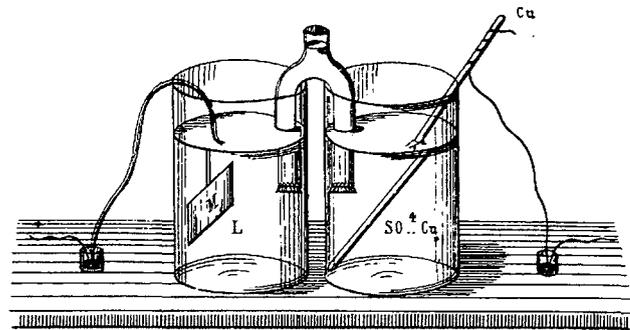


Fig. 7.

*Element d'etude.*

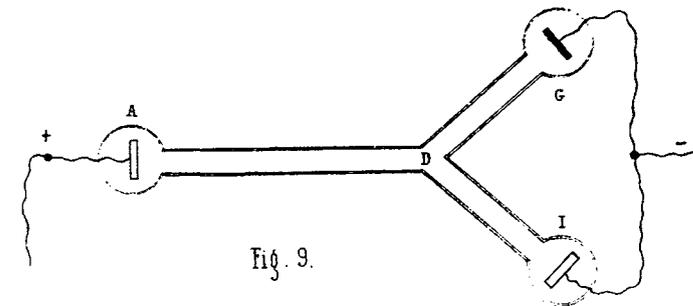


Fig. 9.

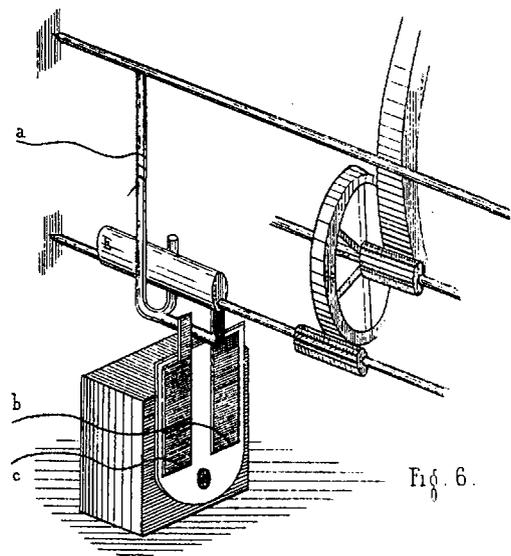


Fig. 6.

*Commutateur à grande vitesse.*

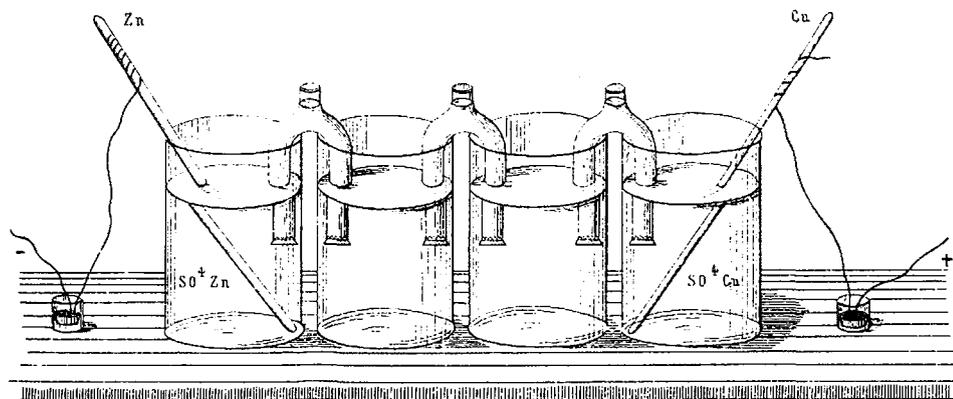


Fig. 8.

*Disposition pour observer l'influence des liquides interposés.*

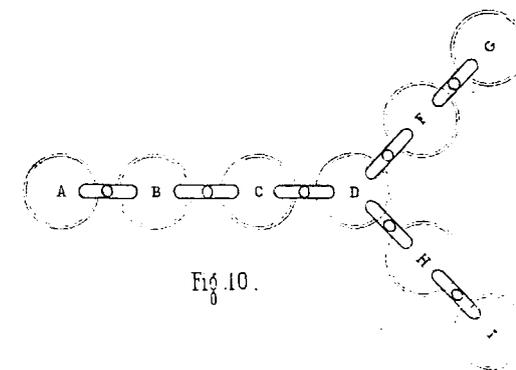


Fig. 10.

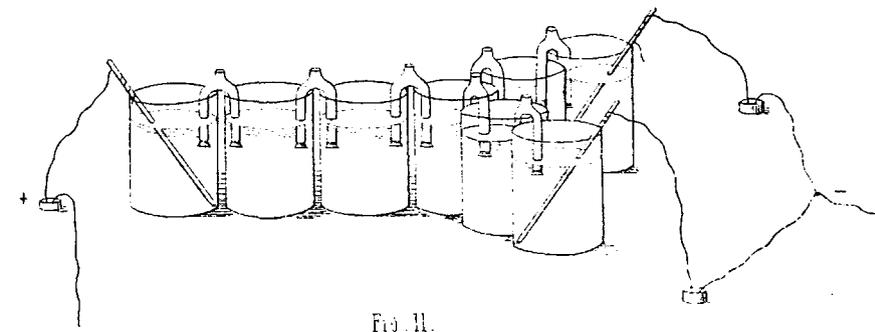


Fig. 11.

## TABLE DES AUTEURS<sup>(1)</sup>.



BECQUEREL, introduction et n<sup>os</sup> 27, 47, 57, 63 *b*, 78, 95, 98, 108, 113, 116, 129.  
BEETZ, n<sup>o</sup> 129.  
FAVRE et SILBERMANN, introduction et n<sup>os</sup> 88, 131, 137, 138.  
FECHNER, n<sup>o</sup> 7.  
GAUGAIN, n<sup>os</sup> 13, 33, 94, 96, 116 et 123.  
JOLE, introduction et n<sup>o</sup> 90.  
LENZ et SAWELJEV, n<sup>os</sup> 92, 106, 108, 124 et 129.  
MARIÉ-DAVY, n<sup>o</sup> 45.  
MARIÉ-DAVY et TROOST, introduction et n<sup>o</sup> 129.  
PECLET, n<sup>o</sup> 57.  
POGGENDORFF, n<sup>os</sup> 8 à 13.  
POUILLET, n<sup>o</sup> 143.  
J. REYRNAULD, introduction et n<sup>os</sup> 14, 41, 44, 46, 137.  
VIARD, n<sup>o</sup> 49.  
WHEATSTONE, introduction et n<sup>os</sup> 6, 45, 61, 91, 96, 123.  
WILD, n<sup>o</sup> 59.  
WULNER, n<sup>o</sup> 73.

---

(1) J'ai cru convenable de mentionner à côté des miens les résultats obtenus jusqu'à ce jour; par là il est aisé d'en faire la comparaison. Mais on pourra, au moyen de cette table, reconstituer les travaux relatifs au sujet que j'ai traité.



---



---

# TABLE DES MATIÈRES.

---

## PREMIÈRE THÈSE.

### ÉTUDE DES FORCES ÉLECTROMOTRICES DES ÉLÉMENTS VOLTAIQUES.

---

INTRODUCTION.....	1
-------------------	---

## CHAPITRE PREMIER.

### DES MÉTHODES EMPLOYÉES JUSQU'À PRÉSENT À LA MESURE DES FORCES ÉLECTROMOTRICES.

Définition de la force électromotrice. — Sa mesure par l'électromètre condensateur et par le galvanomètre. — Cas où on peut l'observer. — Description et critique des méthodes employées à son évaluation. — Ohm. — Wheatstone. — Fechner. — Poggendorff. — Gaussain. — J. Reynauld.....	9
--	---

## CHAPITRE II.

### MÉTHODES NOUVELLES EMPLOYÉES PAR L'AUTEUR.

<i>Méthode d'opposition.</i> — Sa démonstration fondée sur un principe nouveau. — Mesure de la résistance d'une pile. — Boussole de sinus à long fil, son installation. — Vérification de la boussole. — Influence de la température sur la boussole, correction. — Force électromotrice avant la polarisation. — <i>Méthode modifiée de Ohm.</i> — <i>Méthode modifiée de Fechner.</i> — <i>Méthode des circuits alternés;</i> commutateur à grande vitesse. — Les résultats de ces diverses méthodes sont comparables.....	15
--	----

## CHAPITRE III.

### ÉTUDE DE L'ÉLÉMENT DANIELL ET DE SES ANALOGUES.

La force électromotrice de l'élément Daniell est prise pour unité. — Étude des circonstances qui peuvent modifier la force électromotrice de cet élément. — Dimension des plaques. — Concentration des liquides. — Diaphragme. — Température. — Résistance de l'élément — Impureté des liquides. — Qualité des métaux. — Amalgamation du zinc. — Liquides interposés entre les dissolutions salines. — La loi de Volta s'applique aux liquides. — Résultats de MM. Pécelet, Becquerel, Wild. — Expériences de M. Wheatstone sur la loi de Volta. — Expériences de l'auteur.....	28
---	----

## CHAPITRE IV.

### ÉTUDE DES FORCES ÉLECTROMOTRICES DUES A L'ACTION RÉCIPROQUE DES LIQUIDES.

Procédé de MM. Becquerel. — Procédé de l'auteur. — Dépolarisation des lames. — Couples formés par deux lames de platine ou d'or dans un même liquide. — Impossibilité de connaître exactement la force électromotrice due à l'action réciproque des liquides. — Existence réelle d'une force électromotrice, quelquefois considérable, au contact des liquides. — Recherches en vue d'expliquer le phénomène. — Examen méthodique des circonstances qui peuvent le modifier. — Degré de concentration. — Agitation. — Aération des liquides. — Température. — Toutes ces influences sont faibles. — Relation entre la force électromotrice des composés et celle de leurs composants. — Ordre électromoteur des sels de même espèce, de même genre. — Discussion des résultats des expériences. — Conclusions. . . . . 49

## CHAPITRE V.

### ÉTUDE DES FORCES ÉLECTROMOTRICES DES ÉLECTROLYTES. — POLARISATION.

Expériences et conclusions de MM. Joule, Wheatstone, Lenz et Saweljev, Gaugain, E. Becquerel. — État de la question. — Démonstration expérimentale d'un principe important  
*Polarisation par l'hydrogène.* — Étude méthodique des causes qui peuvent la modifier — Aération, impureté, degré de concentration des liquides. — Température, durée de l'action, intensité du courant. — Étendue du platine, mouvement. — Nature du métal négatif et du métal positif. — Conclusion.

*Polarisation par l'oxygène.* — Observation sur l'élément de Grove. — Électrolyte choisi. — Influence du temps, de la température, de l'étendue de l'électrode positif, de l'état de la surface, de sa nature, de l'intensité du courant, de la nature des liquides baignant l'un ou l'autre électrode. — Valeur de la polarisation maxima dans divers liquides.

*Polarisation par le chlore.* — La force électromotrice d'un électrolyte ne mesure pas l'affinité des corps dissociés par le courant. — Observations. . . . . 58

## CHAPITRE VI.

### COMPARAISON DES FORCES ÉLECTROMOTRICES ET DES QUANTITÉS DE CHALEUR DANS LES PILES CONSTANTES.

Vérification et extension des résultats de M. J. Reynauld. — Expériences nouvelles. — Conclusions. . . . . 79

## CHAPITRE VII.

### DES ÉLÉMENTS COMPLEXES.

Définition. — Force électromotrice d'une pile d'éléments pôle à pôle. — Force électromotrice d'un élément complexe. — Vérification expérimentale des formules trouvées par le calcul. — Leur discussion. — Applications. — Tous les éléments sont complexes. — *Polarisation spontanée.* — Théorie du phénomène. — Expériences à l'appui. — Conséquence. . . . . 82

## DEUXIÈME THÈSE.

### PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.