

RECHERCHES
THÉORIQUES ET EXPÉRIMENTALES
SUR L'ÉLECTRICITÉ

CONSIDÉRÉE AU POINT DE VUE MÉCANIQUE.

PAR

MARIÉ DAVY

Docteur en médecine, docteur ès sciences,
Ancien professeur à la Faculté des sciences de Montpellier,
Professeur au Lycée Bonaparte de Paris.

PARIS
VICTOR MASSON ET FILS

PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE

1862.

RÉCHERCHES
THÉORIQUES ET EXPÉRIMENTALES
SUR L'ÉLECTRICITÉ
CONSIDÉRÉE AU POINT DE VUE MÉCANIQUE.

Paris. — Imprimerie de L. MARTINET, rue Mignon, 2.

RECHERCHES
THÉORIQUES ET EXPÉRIMENTALES
SUR L'ÉLECTRICITÉ

CONSIDÉRÉE AU POINT DE VUE MÉCANIQUE.

PAR

MARIÉ DAVY

Docteur en médecine, docteur ès sciences,
Ancien professeur à la Faculté des sciences de Montpellier,
Professeur au Lycée Bonaparte de Paris.

PARIS
VICTOR MASSON ET FILS

PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE

1862

RECHERCHES

THÉORIQUES ET EXPÉRIMENTALES

SUR L'ÉLECTRICITÉ

CONSIDÉRÉE AU POINT DE VUE MÉCANIQUE.

RÉSUMÉ THÉORIQUE.

Le premier fascicule de mes mémoires renferme, dans ses deux premières parties, le détail des expériences qui m'ont servi à fixer mes unités de courant et de résistance ; dans sa troisième, un exposé sommaire de la théorie mécanique des courants, fait spécialement au point de vue des lois de la pile et de la théorie de Ohm.

Les résultats consignés dans ce troisième mémoire montrent :

1° Que, conformément à ma théorie et contrairement à la théorie de Ohm, la durée de l'état variable d'un courant est sensiblement indépendante de la nature et de la longueur du circuit, tant que cette longueur ne dépasse pas une certaine limite, qui n'est guère atteinte que sur les grandes lignes télégraphiques.

2° Que cette durée se trouve accrue lorsque le courant effectue un travail extérieur, tel que l'aimantation d'un noyau de fer doux ou d'une enveloppe de fil de fer analogue à celle qui garnit les anciens câbles sous-marins. Nous verrons même plus tard que l'on peut déduire de cet accroissement de durée la mesure de la quantité de travail électrique ainsi transmise hors du circuit.

3° Que tandis que la théorie de Ohm dénie à l'électricité une vitesse propre et finie, la théorie mécanique de l'électricité la lui restitue; et, tout en admettant que cette vitesse est voisine de celle de la lumière, elle rend compte des divergences extrêmes que présentent les nombres donnés par les divers physiciens pour expression de la vitesse de l'électricité.

Dans ce fascicule et les suivants je vais reprendre successivement chacun des termes des formules auxquelles je suis arrivé, afin d'en donner l'interprétation théorique et expérimentale la plus complète possible. Je crois utile, pour la commodité du lecteur, de résumer en quelques mots ma théorie.

En supposant que le circuit de la pile en action soit assez court pour que la transmission des pressions électromotrices s'y fit dans un temps négligeable, mon équation différentielle primitive (page 66) a été

$$(1) \quad \frac{dv}{dt} = \frac{A}{m\epsilon} - \frac{b}{m} v,$$

dans laquelle :

v est la vitesse du mouvement électrique au bout d'un temps t compté à partir de la fermeture du circuit ;

m , la masse électrique en mouvement dans l'unité de longueur du circuit supposé homogène ;

ρ , la longueur de ce circuit homogène ;
 A , la force ou la pression électromotrice totale ;
 b , le coefficient des résistances que le courant éprouve de la part de chaque unité de longueur du circuit. Nous verrons bientôt quelle est la nature de ces résistances.

L'intégration de cette différentielle depuis 0 jusqu'à t donne :

$$(2) \quad v = \frac{A}{b\rho} \left(1 - e^{-\frac{b}{m}t}\right);$$

et comme l'intensité i du courant est proportionnelle à la quantité de mouvement contenu dans l'unité de longueur du circuit, j'ai posé $i = kmv$, en désignant par k un paramètre dépendant de l'unité adoptée pour i . L'équation (2) devient :

$$(3) \quad i = kmv = \frac{k mA}{b\rho} \left(1 - e^{-\frac{b}{m}t}\right).$$

Or, en appliquant cette formule à l'état variable du courant dans des conducteurs de platine, cuivre, fer, plomb et sulfate de cuivre en dissolution, dans lesquels m variait dans des limites très étendues, comme nous le verrons plus loin, en même temps que variaient la longueur absolue l et la longueur réduite ρ du conducteur, j'ai obtenu pour $\frac{b}{m}$ des valeurs sensiblement égales entre elles ; et comme d'un autre côté mes expériences montrent que les plus légères influences extérieures auxquelles il est impossible d'échapper complètement peuvent modifier de la manière la plus prononcée cette valeur de $\frac{b}{m}$, je me suis cru en droit de la considérer comme con-

stante, et de poser, $\frac{b}{m} = \varepsilon$, ce qui transforme déjà mon équation (2) en la suivante :

$$(4) \quad v = \frac{A}{\varepsilon m_p} (1 - e^{-\varepsilon t}),$$

dans laquelle $\varepsilon = 20000$ en nombre rond.

Je vais maintenant dégager de cette dernière formule les termes qui y sont contenus d'une manière implicite. Pour cela je reprendrai d'abord ma formule différentielle primitive

$$\frac{dv}{dt} = \frac{A}{m_p} - \frac{b}{m} v = \frac{A}{m_p} - \varepsilon v.$$

Dans cette formule εv n'est que l'accélération due à la résistance que le conducteur normal oppose au mouvement électrique. La résistance r elle-même s'obtient en multipliant l'accélération εv par la masse m_p mise en mouvement, d'où

$$r = \varepsilon m_p v.$$

Cette résistance est donc proportionnelle à la quantité de mouvement contenue dans le conducteur réduit.

Or, cette résistance n'est, à proprement parler, que la quantité de mouvement électrique transformée par seconde et dans tout le circuit en mouvement calorifique, dans le cas où le courant n'effectue aucun travail extérieur et en réservant le travail intérieur dû aux actions chimiques de la pile. La quantité de puissance vive électrique transformée par seconde en puissance vive calorifique ou chaleur C sera donc :

$$C = \varepsilon m_p v^2;$$

et comme $i = kmv$, d'où $v = \frac{i}{km}$,

$$C = \frac{\epsilon m \rho i^2}{k^2 m^2} = \frac{\epsilon}{k^2} \frac{\rho i^2}{m}.$$

m est la masse électrique de l'unité de longueur du conducteur normal. Si je désigne par μ la masse électrique de l'unité de volume de ce conducteur, $m = \mu s$, d'où finalement :

$$C = \frac{\epsilon}{k^2} \frac{\rho}{s} \frac{i^2}{\mu}.$$

Or, si la théorie est vraie, il est évident que la formule précédente doit s'appliquer indistinctement à tous les conducteurs que l'on peut prendre successivement pour conducteur normal. Nous devons donc trouver dans cette formule l'ensemble des lois qui président au dégagement de chaleur produit dans un conducteur supposé homogène sous l'influence du courant qui le traverse.

J'ai trouvé dans mon troisième mémoire que ϵ est indépendant du conducteur ; il en est de même de k . $\frac{\epsilon}{k^2}$ est donc constant, dès lors C est proportionnel à la longueur ρ du circuit au carré i^2 de l'intensité du courant, en raison inverse de la section s du circuit. Reste $\frac{1}{\mu}$.

L'expérience ici nous apprend que C varie en raison inverse de la conductibilité spécifique du circuit : nous en concluons que la conductibilité spécifique d'un conducteur est proportionnelle à sa masse électrique spécifique μ . L'étude expérimentale de cette conclusion théorique fait l'objet de mon quatrième mémoire, le premier de ce second fascicule.

J'arrive au terme $\frac{A}{m \rho}$ de mon équation différentielle primitive. Dans cette expression, A étant la pression électromo-

trice totale qui produit le mouvement électrique dans le circuit de longueur réduite ρ , $\frac{A}{\rho}$ exprime la pression électromotrice active sur chaque unité de longueur du conducteur normal. Or, dans une pile quelconque et quelque complexe que soit son circuit, on peut toujours partager celui-ci en un certain nombre de parties homogènes et de section uniforme. Soient l la longueur absolue d'une de ces parties, ρ' sa longueur réduite, s sa section, et $c = \mu$ sa conductibilité spécifique. La pression électromotrice active sur cette portion du conducteur sera $\frac{A\rho'}{\rho} = A'$, et nous pourrons reprendre sur cette portion considérée à part exactement tout le calcul fait primitivement sur le circuit réduit total. Nous aurons donc :

$$\frac{dr}{dt} = \frac{A'}{m\rho'} - \mathcal{E}v,$$

$$v = \frac{A'}{\mathcal{E}m\rho'} (1 - e^{-\mathcal{E}t}).$$

Et comme, d'autre part, $\rho' = \frac{l}{sc}$, $m = \mu s = cs$, et $i = k\mu sv$, il vient :

$$v = \frac{A'}{\mathcal{E}l} (1 - e^{-\mathcal{E}t}),$$

$$i = \frac{k}{\mathcal{E}} \frac{cs}{l} A' (1 - e^{-\mathcal{E}t}),$$

et en faisant $t = \infty$:

$$I = \frac{k}{\mathcal{E}} \frac{cs}{l} A'.$$

qui comprend toutes les lois de la pile. Cette formule peut encore s'écrire :

$$I = \frac{k}{\epsilon} \frac{c}{l} A's,$$

dans laquelle $\frac{K}{\epsilon}$ est un coefficient constant dépendant de l'unité de courant adoptée, $\frac{l}{c}$ la longueur d'un conducteur normal de section s qui équivaldrait à la longueur l du conducteur employé, et enfin $A's$ la pression électromotrice sur la surface s , A' étant la pression sur l'unité de surface.

Voyons maintenant quelle est l'origine de cette pression. Dans toute machine en équilibre, il doit y avoir égalité entre le travail moteur total et le travail résistant total, non-seulement dans la machine considérée dans son ensemble, mais encore dans chacune des parties qui la composent.

Les causes de transformation du travail moteur dans une pile en activité peuvent être variées à l'infini suivant l'emploi qu'on fait de la pile. J'examinerai successivement les principales d'entre elles dans les fascicules suivants ; dans celui-ci je me borne à étudier le phénomène dans son ensemble, et par suite je ne veux m'y occuper que du travail moteur et des résistances normales développés dans le circuit lui-même.

Or, le travail moteur T' engendré par seconde a pour expression le produit de la pression électromotrice $A's$ par la vitesse v du mouvement électrique :

$$T' = A'sv;$$

et comme $i = k_{\mu}sv$,

$$T' = \frac{A'i}{k_{\mu}} = \frac{A'i}{kc} = \frac{i}{k} \frac{A'}{c}.$$

Il est évident, en effet, que la valeur numérique trouvée pour A' , d'après la manière même dont on la calcule, doit dépendre du degré de conductibilité du métal choisi comme conducteur normal, de même que i dépend de k . Or, cette équation peut s'étendre à tout le circuit. Le travail moteur total T a donc pour valeur :

$$T = \frac{i}{k} \frac{A}{c},$$

en désignant par A la pression électromotrice totale ramenée à l'unité de surface.

Ce travail moteur n'est pas créé de toutes pièces; on doit pouvoir en trouver l'origine quelque part: cette origine, c'est le frottement dans les machines électriques, la chaleur dans les piles thermo-électriques, le travail moléculaire dû aux actions chimiques dans les piles ordinaires.

Dans une pile ordinaire dans laquelle il n'y pas d'usure inutile, le travail chimique est évidemment proportionnel à la quantité de matière consommée, et celle-ci proportionnelle à l'intensité i du courant. $\frac{A}{c}$ sera donc proportionnel lui-même à ce que l'on est convenu d'appeler travail spécifique des actions chimiques de la pile, c'est-à-dire au travail chimique dû à la substitution dans une pile de Smee, par exemple, d'un équivalent de zinc à un équivalent d'hydrogène de l'acide employé. C'est ce que l'expérience confirme en effet, ainsi que nous le verrons dans ce fascicule.

Nous aurons à examiner plus tard par quel mécanisme les actions chimiques peuvent rendre disponible une certaine quantité de puissance vive, source du travail moteur; quelle est en kilogrammes la valeur de A pour chaque pile, et par suite la valeur de μ pour un conducteur donné, et la valeur de v correspondante à chaque valeur de i ; puis, ultérieure-

ment, quelles sont les lois de la transformation de la puissance vive électrique en travail extérieur au circuit. Je dirai toutefois dès ce moment un mot sur le premier point.

J'admets que dans un milieu de température uniforme tous les éléments contiennent la même quantité de mouvement, en sorte que si m et m' sont les masses de deux de ces éléments, v et v' leur vitesse moyenne, on aura :

$$mv = m'v' = a.$$

Si par l'effet d'une condensation, d'une dissolution ou d'une combinaison chimique, ces deux éléments se réunissent en un seul de masse $m + m'$, la vitesse moyenne u de ce nouvel élément sera, à la même température :

$$(m + m')u = a.$$

La somme des quantités de puissance vive ou de chaleur contenues dans ces éléments sera, dans le premier cas :

$$\frac{mv^2}{2} + \frac{m'v'^2}{2} = \frac{a^2}{2} \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{m'} \right);$$

dans le second :

$$\frac{(m + m')u^2}{2} = \frac{a^2}{2} \frac{1}{m + m'};$$

l'excès de la première sur la seconde sera :

$$\frac{a^2}{2} \frac{m^2 + mm' + m'^2}{mm'(m + m')},$$

quantité positive.

Cette différence exprime évidemment une quantité correspondante de puissance vive rendue disponible. Je me contenterai pour le moment de ce premier aperçu, cette question devant être traitée dans un autre fascicule. J'aurai cependant à y faire allusion dans le cours de celui-ci.

QUATRIÈME MÉMOIRE.

De la conductibilité des corps pour l'électricité.

Le nombre et l'importance des travaux effectués dans le but de fixer les rapports des conductibilités des corps pour l'électricité témoignent de l'intérêt qui s'attache à la connaissance de ces rapports.

Priestley est le premier qui ait tenté de déterminer le pouvoir conducteur des métaux pour l'électricité statique, la seule que l'on connût alors. Davy reprit la question à l'aide de l'électricité dynamique, et, malgré l'imperfection de ses méthodes, il parvint à établir ces deux lois fondamentales, que la résistance d'un conducteur métallique varie en *raison directe de sa longueur et en raison inverse de sa section*.

Je ne tenterai pas d'aborder ici l'historique des travaux si nombreux qui se sont succédé depuis Davy, et auxquels ont pris part presque tous les électriciens. Je me contenterai de transcrire un tableau emprunté au traité de M. de la Rive, et montrant d'une manière assez nette les affinités qui existent entre les pouvoirs conducteurs d'une même substance pour la chaleur et pour l'électricité. J'insisterai toutefois davantage sur le travail de M. Ed. Becquerel, parce qu'il est le plus

récent et qu'il se rattache plus directement à l'objet de ce mémoire :

Métaux.	<i>Conductibilités électriques.</i>			<i>Conductibilités caloriques.</i>
	RIESS.	ED. BECQUEREL.	LENZ.	WIEDEMANN et FRANZ.
Argent	100	400	100	100
Cuivre	66,7	94,5	73,3	73,6
Or	59,0	64,9	58,5	53,2
Laiton	48,4	»	24,5	23,6
Étain	40,0	44,0	22,6	44,5
Fer	42,0	42,4	43,0	44,9
Plomb	7,0	8,3	10,7	8,5
Platine	40,5	7,9	40,3	6,4
Argentane	5,9	»	»	6,3
Bismuth	»	9	»	4,8

Les différences énormes qui existent entre les conductibilités électriques trouvées par MM. Riess, Ed. Becquerel et Lenz, ne sauraient être attribuées à des erreurs d'observation ; elles tiennent évidemment à des différences d'échantillon des métaux sur lesquels ces physiiciens ont opéré. Les résultats obtenus par M. Pouillet dans son grand travail montrent en effet que les conductibilités spécifiques des corps solides sont modifiées par des influences perturbatrices nombreuses, dépendant non-seulement de leur degré de pureté, mais encore de l'état moléculaire où les ont placés les actions mécaniques ou physiques auxquelles ils ont été soumis. Il est difficile de préciser au milieu de ces complications ce qui appartient à la nature propre du métal et ce qui est la conséquence de son état moléculaire. J'ai donc abandonné provisoirement la question des conductibilités des solides, et sur ce point je n'ai rien à ajouter aux recherches de MM. Pouillet, Riess, Ed. Becquerel et Lenz.

Les conditions physiques accessoires disparaissent, au contraire, lorsque l'on opère sur les liquides. Les substances

qui sont solubles dans l'eau sans altération sont assez nombreuses, leur purification est généralement facile ; les comparaisons y sont plus multipliées et plus certaines : c'est à elles que j'ai limité les recherches qui font l'objet de ce mémoire.

M. Ed. Becquerel s'est occupé du même sujet dans un mémoire imprimé dans le tome XVII des *Annales de physique et de chimie* (année 1846, page 267). M. Becquerel y a étudié non les pouvoirs conducteurs, mais les résistances, qui leur sont du reste réciproquement proportionnelles. Il résulte de ses recherches que si l'on représente par r la résistance d'une dissolution saline, et par q la quantité de sel dissous dans l'unité de volume de la dissolution, on a la relation

$$r = A + \frac{B}{q}.$$

A et B étant des constantes qui, pour les dissolutions soumises à l'expérience, auraient les valeurs suivantes :

$$\text{Sulfate de cuivre..... } r = 0,0856 + \frac{0,0996}{q}$$

$$\text{Sulfate de zinc..... } r = 0,442 + \frac{0,583}{q}$$

$$\text{Chlorure de sodium..... } r = 0,0480 + \frac{0,04399}{q}$$

$$\text{Bichlorure de cuivre..... } r = 0,0368 + \frac{0,0599}{q}$$

$$\text{Nitrate de cuivre..... } r = 0,0347 + \frac{0,0766}{q}$$

Malheureusement, M. Ed. Becquerel est parti pour chaque sel d'une dissolution généralement saturée, et contenant par

conséquent une quantité de sel très variable d'un sel à l'autre, puis il a étendu cette dissolution au double ou quadruple de son volume. Il en résulte que dans les formules précédentes g n'est rapporté à aucune unité fixe. Les diverses valeurs de B n'ont donc entre elles aucun rapport avec l'influence particulière exercée par chaque sel sur la conductibilité de sa dissolution. C'est cette raison principalement qui m'a fait reprendre la question sur d'autres bases. J'avais toutefois en outre un autre but à atteindre. La théorie mécanique de l'électricité me conduit à cette conclusion que la conductibilité spécifique d'un corps est proportionnelle à la masse μ de l'éther conducteur du mouvement électrique qui est contenu dans l'unité de volume de ce corps. J'ai dû rechercher si l'expérience confirme ou contredit cette conclusion théorique. Ce mémoire sera donc divisé en deux parties bien distinctes. Dans la première, j'examinerai les rapports qui existent entre les conductibilités des dissolutions d'un même sel et les proportions de ce sel qui y sont contenues. Dans la seconde, je déterminerai les coefficients de conductibilité relatifs aux divers sels.

PREMIÈRE PARTIE.

DES RAPPORTS QUI EXISTENT ENTRE LA CONDUCTIBILITÉ SPÉCIFIQUE D'UN CORPS ET LA MASSE ÉLECTRIQUE DE L'UNITÉ DE VOLUME DE CE CORPS.

Nous ne pouvons évidemment pas mesurer d'une manière directe la masse électrique d'un conducteur, c'est-à-dire la masse de l'éther intra-particulaire qui dans ce corps sert d'organe de transmission au mouvement électrique. Mais les expériences de M. Fizeau sur l'influence exercée par le mouvement d'un corps sur la vitesse de la lumière qui s'y propage, ont montré que les atmosphères éthérées qui enve-

loppent chaque élément matériel d'un corps, suivent ces éléments dans leurs divers déplacements, et forment une partie intégrante de ces éléments. Si le même fait se reproduit, comme cela est probable, dans les dissolutions ; si dans une dissolution saline chaque élément du sel apporte intégralement son atmosphère éthérée, la masse de l'éther total contenu dans la dissolution sera égale à la masse éthérée de l'eau augmentée d'une quantité proportionnelle au poids du sel dissous. En formant diverses dissolutions d'un même sel, nous aurons donc des conducteurs dont les masses éthérées seront liées entre elles par une relation simple, et nous n'aurons qu'à voir si leurs conductibilités sont soumises à la même loi.

Pour assurer mon point de départ, j'ai eu recours à la mesure des indices de réfraction.

Voici une des séries d'expériences que j'ai exécutées dans ce but.

I.

DISSOLUTIONS CONTENANT CHACUNE UN GRAMME D'EAU, Y COMPRIS
L'EAU DU SEL.

Nos	Poids de l'eau ajoutée.	Poids du sel hydraté.	Poids du sel anhydre.
1.....	0,99000	0,02767	0,01767
2.....	0,98750	0,03458	0,02208
3.....	0,98334	0,04614	0,02944
4.....	0,97502	0,06914	0,04417
5.....	0,96859	0,08690	0,05490
6.....	0,95009	0,13833	0,08833
7.....	0,93334	0,18444	0,11778
8.....	0,91665	0,23069	0,14723
9.....	0,90000	0,27666	0,17667

Les densités de ces diverses dissolutions ont été prises à

la température commune de 24°. Elles sont inscrites dans le tableau suivant :

II.

DENSITÉS.

Dissolutions.	Somme des poids ou densité calculée.	Densités observées.	Différences.	Rapports.
Nos 1	4,0477	4,0482	— 0,0005	0,9995
2	4,0224	4,0224	— 0,0003	0,9997
3	4,0294	4,0292	+ 0,0002	1,0002
4	4,0442	4,0439	+ 0,0003	1,0003
5	4,0549	4,0545	+ 0,0004	1,0004
6	4,0883	4,0858	+ 0,0025	1,0024
7	4,4478	4,4434	+ 0,0043	1,0040
8	4,4472	4,4398	+ 0,0074	1,0065
9	4,4767	4,4594	+ 0,0173	1,0140

Pour mesurer les indices de réfraction avec tout le degré de précision que ce genre de recherches comporte, il faudrait opérer sur de la lumière solaire, ou mieux encore sur un spectre à raies brillantes, comme ceux de MM. Kirchhoff et Bunsen. N'ayant pas à ma disposition d'appareil convenable, j'ai dû opérer sur un spectre à lumière continue, en pointant la lunette d'un théodolite de Brunner, appartenant au Lycée, sur le jaune d'autant plus mal défini que la dissolution contenue dans le prisme à liquide était plus fortement colorée en bleu. Malgré cette évidente imperfection du procédé employé, les résultats que j'ai obtenus résolvent d'une manière suffisamment nette la question que je m'étais posée. Il y aurait là sans doute le sujet d'un travail important à effectuer, mais que je ne pouvais aborder ici que secondairement. Une correction toutefois devait être apportée à mes résultats avant de les comparer entre eux.

On admet généralement que l'indice de réfraction d'un

corps croît proportionnellement à la racine carrée du rapport $\frac{\delta}{e}$ de la densité à l'élasticité de l'éther du corps, ou à la racine carrée de la densité δ , si l'on admet que l'élasticité e reste la même dans tout l'espace. En désignant donc par i l'indice de réfraction, et par A une constante, nous aurons $i^2 = A\delta$; et si nous admettons que dans une dissolution saline il y ait simple superposition des atmosphères de l'eau et du sel, nous aurons

$$\delta = \delta_1 + \delta_2 p,$$

en désignant par δ_1 la densité de l'éther de l'eau et par δ_2 la masse éthérée de l'unité de poids du sel dissous; d'où

$$i^2 = A\delta_1 + A\delta_2 p.$$

Cette dernière formule, toutefois, n'est vraie qu'autant que l'on peut admettre que la dissolution de p dans 1 gramme d'eau occupe 1 centimètre cube, comme l'eau elle-même, auquel cas la dissolution aurait une densité égale à $1 + p$, ce que j'ai appelé densité calculée. La densité vraie est généralement moindre, et l'indice observé s'en trouve diminué d'une quantité correspondante. La vraie formule serait donc

$$i^2 = (A\delta_1 + A\delta_2 p) \frac{d}{d'},$$

ou bien

$$i^2 \frac{d'}{d} = A\delta_1 + A\delta_2 p,$$

dans laquelle je désigne par i l'indice observé, par d la densité observée, et par d' la densité calculée.

En adoptant cette correction, voici à quels résultats je suis conduit.

III.

INDICES DE RÉFRACTION.

Dissolutions.	Indices observés.	Carrés corrigés des indices.	Résultats calculés de la formule A.	Différences.
N ^{os} 1.....	1,3397	1,7938	1,7938	0,0000
2.....	1,3404	1,7961	1,7961	0,0000
3.....	1,3446	1,8002	1,8000	— 0,0002
4.....	1,3442	1,8077	1,8077	0,0000
5.....	1,3461	1,8135	1,8134	— 0,0001
6.....	1,3517	1,8309	1,8311	+ 0,0002
7.....	1,3563	1,8469	1,8468	— 0,0001
8.....	1,3608	1,8637	1,8623	— 0,0014
9.....	1,3643	1,8893	1,8780	— 0,0113

$$\text{Formule A : } i^2 \frac{d'}{d} = C = 1,7844 + 0,52947 p$$

En comparant les résultats fournis par la formule A avec les produits $i^2 \frac{d'}{d}$ contenus dans la troisième colonne du tableau, on voit que l'accord est complet pour les sept premières lignes ; il cesse dans les deux autres, et l'écart est très marqué dans la dernière. Remarquons cependant que cet écart est exagéré par le calcul même. La comparaison doit se faire non entre les nombres 1,8893 et 1,8780, mais entre leurs racines carrées 1,3745 et 1,3707, dont la différence est 0,0038. Remarquons d'autre part que les dernières dissolutions, étant presque saturées, se trouvaient très fortement colorées, et que le spectre qu'elles fournissaient s'arrêtait presque au jaune verdâtre, en sorte que l'expérience a réellement dû fournir des résultats trop forts. Je crois donc pouvoir considérer mon point de départ comme suffisamment établi ; et, sans citer d'autres séries analogues condui-

sant aux mêmes conséquences, j'aborde la question des conductibilités.

L'évaluation des conductibilités de mes neuf dissolutions salines a été faite par la méthode différentielle de M. Becquerel, modifiée cependant de la manière suivante. L'équivalence de la résistance de la dissolution était obtenue par M. Becquerel au moyen du rhéostat Wheatstone; or il est impossible de fixer d'une manière précise la température que prend le fil conducteur de cet appareil sous l'influence du courant qui le traverse, et comme la résistance de ce fil monte avec sa température, il en résulte une cause d'incertitude dans l'évaluation des résistances. J'ai donc ajouté à mon rhéostat une série de fils de platine de longueurs graduées, renfermés chacun dans un tube plein d'eau, dont un thermomètre indiquait la température et pouvant isolément être introduits dans le circuit. Le rhéostat ne fournissait que le complément nécessaire par la faible différence qui existait entre les résistances de deux fils successifs. L'erreur ainsi se trouvait sinon annulée complètement, du moins considérablement réduite.

Les résultats que j'ai obtenus par cette méthode sont renfermés dans le tableau suivant : ici c'est la conductibilité elle-même qui est proportionnelle à la masse; c'est donc cette conductibilité que j'ai multipliée par le rapport $\frac{d'}{d}$, ce qui m'a donné les nombres de la troisième colonne.

IV.

CONDUCTIBILITÉS.

Conductibilités en millionièmes.

Dissolutions.	Observées.	Corrigées.	Calculées.	Différences.
Nos 1.....	0,92	0,92	4,05	+ 0,13
2.....	1,15	1,15	4,17	+ 0,02
3.....	1,34	1,34	4,36	+ 0,02
4.....	1,80	1,80	4,77	- 0,03
5.....	2,08	2,08	2,07	- 0,01
6.....	3,04	3,04	2,95	- 0,06
7.....	3,66	3,67	3,72	+ 0,05
8.....	4,16	4,19	4,46	+ 0,27
9.....	4,55	4,62	5,01	+ 0,39

$$\text{Formule B: } C = 0,0000054 + 0,000280 p.$$

On ne peut pas espérer apporter dans l'évaluation des conductibilités le degré de précision que comporte la mesure des indices de réfraction ; les résultats précédents ne m'ont cependant pas satisfait.

Tous les résultats de la deuxième colonne ont été obtenus à une température à peu près constante ; cependant, quand on considère la grandeur du coefficient d'accroissement de conductibilité des dissolutions salines pour une variation de température de 1°, on comprend qu'il faut que la température de toutes les dissolutions soit rigoureusement la même, ou que l'on corrige les résultats obtenus de la variation de température. Il peut résulter de ce premier chef des écarts de 3 à 4 centièmes dans la valeur des conductibilités observées ; mais il est une autre cause d'erreur plus difficile à éviter entièrement, même dans le procédé de M. Becquerel, et qui provient des résistances au passage.

Dans ce procédé, on partage le courant d'une pile entre deux circuits comprenant chacun l'un des fils d'un galvanomètre différentiel et une colonne de la dissolution sur laquelle on opère.

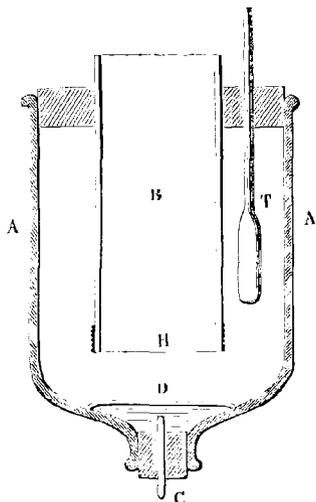
L'une de ces colonnes est réglée une première fois, et ne change plus pendant la durée de l'expérience; l'autre, au contraire, à laquelle fait suite le rhéostat, éprouve des variations dans sa longueur que l'on compense par des variations inverses dans la longueur du fil du rhéostat. Il semble donc qu'on se soit mis complètement à l'abri de l'influence des résistances au passage. Mais quand on considère combien la valeur de ces résistances, même pour le cuivre plongeant dans sa dissolution, est mobile avec l'intensité du courant, avec l'état variable des surfaces des électrodes, avec le degré d'aération des liqueurs, on comprend qu'il doit régner encore une grande incertitude dans les résultats; qu'une erreur de 3 ou 4 centièmes est encore fort possible, et que ces deux causes d'erreur pourraient à la rigueur suffire pour expliquer les écarts présentés par le tableau IV, si leur régularité n'excluait pas cette interprétation. La méthode différentielle d'ailleurs n'est applicable qu'aux dissolutions de facile électrolyse, comme les sels de cuivre et de zinc. Pour les sels alcalins, la résistance au passage est si considérable et les erreurs qui en découlent si grandes, qu'on ne peut plus compter sur rien.

J'ai donc changé le procédé opératoire; voici celui auquel je me suis arrêté.

Une cloche à tubulure A (fig. 1) a été fermée à sa tubulure par un bouchon verni à la cire à cacheter et traversé par un fil de platine G. Cette cloche est posée sur un godet plein de mercure dans lequel plongent le fil de platine et l'un des bouts du circuit; elle contient en outre un amalgame de zinc distillé qui recouvre l'extrémité supérieure du fil de

platine, et enfin la dissolution alcaline sur laquelle je veux opérer.

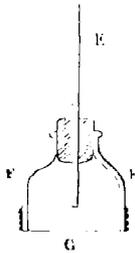
FIG. 1.



Au milieu de la cloche est suspendu verticalement un tube de verre bien cylindrique, B, fermé inférieurement par un morceau de boudin à ballon, H, qui ne permet aux dissolutions de se mélanger qu'avec une extrême lenteur. Dans ce tube je verse la même dissolution que dans la cloche, la boudin ne servant qu'à empêcher les traces de sel de zinc qui se forment pendant l'expérience de passer dans l'intérieur du tube. Cependant lorsque la dissolution sur laquelle je veux opérer ne supporte pas le contact de l'amalgame de zinc, je la remplace dans la cloche par une dissolution à même acide et dont la conductibilité soit le plus près possible de la conductibilité cherchée. C'est là une condition défavorable, mais dont j'apprécierai plus loin l'influence. Un thermomètre très sensible est placé verticalement dans la cloche, à côté du tube.

Dans ce premier tube, qui reste fixe, s'en meut un second, F (fig. 2), par le moyen d'une crémaillère. Ce dernier a été formé par la partie supérieure d'un petit flacon coupé à la moitié de sa hauteur. Il est fermé à son extrémité inférieure par un morceau de bandruche à ballon, G, serré par un fil sur son bord, et par son col il est mastiqué sur un gros fil de cuivre E, verni avec soin sur toute sa partie située au-dessus

FIG. 2.



du flacon mobile. C'est par ce fil de cuivre que le flacon est suspendu verticalement à la crémaillère. Ce flacon enfin est rempli par une dissolution de sulfate de cuivre quand j'opère sur les sulfates, de nitrate de cuivre quand j'opère sur les nitrates, etc. Quand l'appareil est en repos pendant quelque temps, un peu de la dissolution du sel de cuivre passe dans le tube fixe, qui prend une légère teinte bleue, surtout avec les nitrates ; mais quand le courant passe, l'effet est beaucoup moins prononcé, parce que le courant a pour tendance très marquée de porter les dissolutions qu'il traverse dans le sens de sa propagation, et par conséquent du tube fixe au tube mobile. J'examinerai plus loin l'influence de cette cause d'erreur qui est réelle, quoique faible, lorsque j'opère sur des sels alcalins dont l'acide forme un sel insoluble avec le cuivre.

J'ai donc constitué avec mes dissolutions une véritable pile

Daniell dont la constance n'est pas parfaite, mais est cependant suffisante.

L'opération est conduite de la manière suivante :

Le vase mobile F étant à son point le plus bas, auquel cas les deux boudruches sont à 2 centimètres environ l'une de l'autre, et le circuit étant ouvert, je prends le zéro de ma boussole. Je ferme le circuit, dans lequel est compris une de mes résistances en platine r , et je mesure l'intensité i du courant; je note en même temps la température t de cette résistance. Une minute après la fermeture du circuit, j'enlève r , et je mesure l'intensité i' du courant. Je soulève le tube mobile à son point le plus haut; j'obtiens une troisième intensité i'' du courant, et je note la température θ de la dissolution. J'interromps le circuit, je reprends le zéro, et je recommence la même série d'expériences en sens inverse, en laissant toujours écouler une minute entre deux déterminations successives. Les expériences ont toujours été croisées comme je viens de l'indiquer, mais j'ai quelquefois changé l'ordre dans lequel se suivaient les expériences. Lorsque la boussole était tranquille, je négligeais aussi quelquefois de reprendre le zéro au milieu de la série. Chaque série complète dure environ un quart-d'heure; à chaque série je renouvelle la dissolution préparée à l'avance. Le détail de toutes mes expériences donnerait à ce mémoire une longueur démesurée; j'en indiquerai donc quelques-unes seulement, afin de bien faire comprendre la méthode. Les résultats bruts et les calculs auxquels ils ont donné lieu sont déposés dans les archives de l'Institut, où ils pourront être consultés par tous les physiciens qui en auraient le désir.

Dans les tableaux qui suivent, ∞ correspond à l'interruption du circuit; r est la résistance en platine; l , la résistance de la colonne de la dissolution introduite dans le circuit par l'élévation du tube mobile; ρ , la résistance du reste du circuit.

Je ne ramène les intensités de courant et les résistances à leurs unités normales qu'à mesure des besoins, pour éviter des calculs inutiles. Par la même raison, la valeur de A obtenue pour la force électromotrice a besoin d'être multipliée par un facteur constant pour être ramenée à l'unité correspondante; cette réduction étant sans influence sur le résultat cherché, je la néglige.

V.

SULFATE DE POTASSE.

Eau, 100 grammes; sulfate anhydre, 4 ^{gr} ,6750.		
Densité calculée.....	1,04675	
Densité observée à 40°.....	1,03683	
Rapport des deux densités.....	1,00957.	

∞	250,8	
$\rho + r$	459,9	$t = 9^{\circ},7$
ρ	440,9	
$\rho + l$	164,7	$\theta = 9^{\circ},84$
ρ	442,7	
$\rho + r$	464,9	$t = 9^{\circ},7$
∞	250,9	

De cette série je déduis :

$$i = 89,95$$

$$i' = 139,05$$

$$i'' = 86,45$$

D'autre part, j'ai

$$i = \frac{A}{\rho + r}, \quad i' = \frac{A}{\rho}, \quad i'' = \frac{A}{\rho + l},$$

et en supposant, pour la simplicité des calculs, $r = 100$, il vient :

$$\rho = 181,97$$

$$A = 23304 \qquad l = 414,73$$

$$\rho + l = 293,7$$

Une seconde expérience, faite avec la même dissolution une demi-heure après la première, m'a donné les résultats suivants :

VI.

SULFATE DE POTASSE (même dissolution).

∞	251,0	
$\rho + r$	162,0	$t = 9^{\circ},9$
ρ	113,9	
$\rho + l$	166,1	$\theta = 9^{\circ},75$
ρ	114,7	
$\rho + r$	163	$t = 9^{\circ},0$.
∞	251,0	
	$i = 88,5$	
	$i' = 136,7$	
	$i'' = 84,9$	

Ces valeurs me donnent :

$$\begin{aligned} \rho &= 183,59 \\ A &= 25097 & l &= 112,01 \\ \rho + l &= 295,60 \end{aligned}$$

Ces deux valeurs de l diffèrent peu l'une de l'autre ; mais elles doivent subir une double correction, provenant des changements de température éprouvés par r et par l . Si je fais égale à 100 la résistance de r à 0, cette résistance à $9^{\circ},7$ et à $9^{\circ},9$ devient :

$$A \ 9^{\circ},7, \quad 102,415. \quad A \ 9^{\circ},9, \quad 102,465.$$

Les deux valeurs de l doivent être accrues dans la même proportion. Ce qui donne d'abord :

$$l = 114,43, \quad l = 114,77.$$

Le coefficient d'accroissement de conductibilité ou de

diminution de résistance étant de 0,035 par degré, si nous ramenons les deux résistances ci-dessus à ce qu'elles eussent été à 40°, il vient finalement :

$$l = 443,68, \quad l = 443,77.$$

La résistance de la dissolution n'a donc varié dans cet intervalle de temps que de 0,001. Les variations de température de r , et surtout de l , auraient une importance beaucoup plus grande. Toutes les dissolutions salines ne comportent pas toutefois un aussi grand degré de précision ; il oscille généralement entre quelques millièmes.

Les nombres 443,68 et 443,77, trouvés pour la résistance de la dissolution de sulfate de potasse, ne sont rattachés à aucune unité fixe. En passant de ces nombres aux conductibilités, j'ai voulu exprimer celles-ci en fonction d'une unité constante, celle du mercure distillé à zéro. J'ai donc déterminé de la manière suivante le facteur de la transformation.

Le pignon de la crémaillère qui servait à faire croître ou diminuer la longueur de la colonne liquide, portait une tête graduée qui me permettait de lui faire subir à chaque mouvement trois révolutions exactes, afin d'éliminer l'influence des défauts de construction de l'appareil. La course constante a été mesurée au cathétomètre et trouvée égale à 0^m,0480.

Le flacon mobile étant au bas de sa course, j'ai marqué sur le tube la position qu'y occupait la baudruche de ce flacon ; puis j'ai enlevé le flacon, j'ai versé de l'eau distillée un peu au-dessous du repère ; j'ai pris le niveau de l'eau au cathétomètre ; j'ai versé ensuite 20 grammes d'eau distillée, et j'ai pris de nouveau le niveau de l'eau. La différence des hauteurs a été de 0^m,06290. La section du tube était donc de 477 millimètres carrés.

Une colonne de mercure d'une hauteur égale à la course du flacon et d'une section égale à celle du tube équivaldrait donc à 0,0001044 de mon unité normale. D'un autre côté, la résistance additionnelle r dont je fais habituellement usage équivalant à 28,596 ($1 + 0,06249 t$) de mon unité normale; et comme pour simplifier les calculs, je l'ai fait égale à 100, la valeur l obtenue doit être multipliée par

$$\frac{28,596 (1 + 0,00249 t),}{100}$$

et, par conséquent, la conductibilité spécifique de la dissolution rapportée à celle du mercure est

$$C = \frac{0,0001044 \times 100}{l \times 28,596 (1 + 0,00249 t)} = 0,0003651 \frac{1}{l(1 + 0,00249 t)}$$

C'est à l'aide de cette méthode qu'ont été prises toutes les mesures qui suivent. Ce travail a été effectué pendant l'hiver, la température de mon laboratoire oscillant autour de 10°. J'ai donc mesuré la conductibilité de chaque dissolution à une température aussi voisine que possible de 10°. Mais comme ce n'est qu'exceptionnellement que j'ai pu atteindre juste cette température, j'ai opéré également à une température ou plus basse ou plus haute, suivant les cas, afin d'évaluer le coefficient d'accroissement de conductibilité pour une élévation de température de 1°, et ramener ensuite toutes les observations à 10°. La mesure de ces coefficients a été faite dans un simple but de correction. Si j'avais voulu les mesurer pour eux-mêmes, j'aurais fait varier la température dans des limites beaucoup plus larges, et recherché si la variation de conductibilité est bien proportionnelle à la variation de température. Voici d'abord les résultats que j'ai obtenus avec le sulfate de cuivre.

VII.

SULFATE DE CUIVRE ET EAU DISTILLÉE.

Dissolutions.	Poids du sel anhydre dans 1 gramme d'eau.	Densités.		Rapports.
		Calculées.	Observées.	
N ^{os} 1....	0,00384	1,00384	1,0046	0,9992
2....	0,00980	1,00980	1,0100	0,9998
3....	0,01950	1,01950	1,0196	0,9999
4....	0,03858	1,03858	1,0385	1,0002
5....	0,07351	1,07351	1,0727	1,0026
6....	0,13648	1,13648	1,1324	1,0040

VIII.

CONDUCTIBILITÉS EN MILLIONIÈMES.

Dissolutions.	Conductibilités observées et corrigées.	Conductibilités calculées. Formule A.	Différences.
N ^{os} 1.....	0,248	0,322	+ 0,074
2.....	0,457	0,466	+ 0,009
3.....	0,700	0,700	"
4.....	1,160	1,160	"
5.....	1,842	2,050	+ 0,208
6.....	2,452	3,519	+ 1,067

$$\text{Formule A : } C = 0,00000023 + 0,0000244 p.$$

$$\delta = 0,045.$$

Le tableau IV m'avait conduit pour le même sel à la formule :

$$C = 0,00000054 + 0,0000280 p.$$

la température étant de 24° au lieu de 10°. La comparaison de ces deux formules montre que c'est sur l'eau que l'élé-

vation de température exerce l'influence la plus marquée.

Si nous revenons au tableau VIII, nous voyons que les écarts entre les résultats du calcul et de l'expérience sont trop marqués et trop réguliers pour qu'on n'en recherche pas la cause.

Or, les atmosphères éthérées qui enveloppent chaque élément matériel ne sauraient être considérées comme ayant une densité constante dans toute leur étendue. Cette densité doit nécessairement aller en décroissant du centre de l'élément jusqu'au milieu de l'intervalle qui sépare deux éléments voisins, points où la répulsion due à la condensation de l'éther fait équilibre aux pressions dues aux attractions des éléments matériels. Un corps peut donc être considéré comme formé par une masse continue d'éther de densité à peu près constante au milieu de laquelle sont régulièrement distribués des espèces d'îlots à densité plus grande. La vibration lumineuse se transmet difficilement dans un milieu éthéré de densité périodiquement variable. La lumière qui traverse un corps transparent doit donc s'y propager, surtout par l'intermédiaire de la portion de l'éther qui y forme un milieu de densité sensiblement constante ; sa vitesse, et par suite l'indice de réfraction du corps, doit dépendre de la densité de cette portion de l'éther, et non de son étendue, qui n'exerce d'influence que sur le degré de transparence du corps. Pour le mouvement électrique il n'en est plus ainsi. La conductibilité spécifique d'un corps dépend, non de la densité, mais de la masse de l'éther conducteur, c'est-à-dire du produit de la densité de cet éther par le volume qu'il occupe dans le corps. Or, si en augmentant la proportion du sel dissous, on augmente dans le même rapport la densité de l'éther conducteur, de l'autre on diminue son volume d'une quantité croissant avec le nombre d'éléments salins, et par suite avec le poids de ce sel. En admettant qu'il y ait proportionnalité

entre ces deux éléments, la formule des conductibilités devient

$$C = A + Bp(1 - ep)$$

$$C = A + Bp - Dp^2 \quad (1)$$

L'application de cette formule conduit aux résultats suivants.

IX.

MÊMES DISSOLUTIONS QUE DANS LE TABLEAU VIII.

Dissolutions.	Conductibilités observées et calculées.	Conductibilités calculées. Formule B.	Différences.
N ^{os} 1.....	0,248	0,289	+ 0,041
2.....	0,457	0,452	- 0,005
3.....	0,700	0,705	+ 0,005
4.....	1,160	1,155	- 0,005
5.....	1,842	1,833	+ 0,011
6.....	2,452	2,446	- 0,006

Formule B: $C = 0,0000018 + 0,0000287 p - 0,0000885 p^2$.

Il n'y a réellement qu'un écart un peu marqué, le premier, présenté par une dissolution contenant moins de 4 millièmes de son poids de sel et dont la conductibilité est extrêmement faible. Le nombre des termes compris dans ce tableau est peu élevé; mais la proportion de sel y a varié de 1 à 35 et a presque atteint le point de saturation. L'irrégularité des écarts, alternativement positifs et négatifs, me dispensait de multiplier les termes intermédiaires. Remarquons

(1) Cette correction est en réalité un peu trop forte. A mesure que la quantité de sel dissous augmente, la densité de l'éther conducteur augmente, et l'étendue de chacun des noyaux inerts qui entoure chaque élément salin diminue. Je signale ce fait sans pouvoir en indiquer la loi. Je m'arrête donc à la formule approchée qui précède.

de plus que l'influence du terme négatif ne devient appréciable que lorsque la proportion du sel dissous dépasse une certaine limite ; mais au delà de cette limite, le terme négatif acquiert une importance de plus en plus grande, et pour une certaine valeur de p , C passe par un maximum. Pour le sulfate de cuivre à 10°, nous avons :

$$\frac{dc}{dp} = 0,0000287 - 0,000177 p = 0.$$

$$\text{d'où } p = 0,162.$$

Or, à cette température, l'eau ne dissout que 0,25 de son poids de sulfate de cuivre cristallisé, ou 0,159 de sulfate anhydre. On ne peut donc constater l'existence du maximum de conductibilité dans les dissolutions de sulfate de cuivre ; mais ce maximum a été reconnu par MM. de la Rive, Matteucci et Ed. Becquerel, dans les dissolutions de sels ou d'acides très solubles dans l'eau.

Voici ce que me donne l'acide sulfurique monohydraté :

X.

ACIDE SULFURIQUE SO^4H ET EAU DISTILLÉE.

	Poids du sel dissous.	Densités calculées.	Densités observées.	Rapports.
N ^{os} 1.	0,01484	1,01484	1,00969	1,00507
2.	0,02967	1,02967	1,01913	1,01034
3.	0,04326	1,04326	1,02759	1,01525
4.	0,07198	1,07198	1,04439	1,02540

CONDUCTIBILITÉS EN MILLIONIÈMES.

	Observées.	Corrigées.	Calculées.	Différences.
N ^{os} 1.	5,28	5,30	5,30	0,00
2.	9,83	9,93	9,93	0,00
3.	13,70	13,91	14,03	+ 0,12
4.	21,90	22,37	22,27	- 0,10

$$\text{Formule C: } C = 0,00000054 + 0,000327 p - 0,000330 p^2.$$

Cette dernière formule donne pour la valeur de p correspondant au maximum de conductibilité :

$$p = 0,47$$

nombre très rapproché de celui auquel est arrivé M. Matteucci, mais trop faible, parce que la formule à trois termes est encore incomplète et qu'elle donne un décroissement trop rapide, comme je l'ai indiqué plus haut.

La suppression du terme $- Dp^2$ conduirait aux résultats suivants :

CONDUCTIBILITÉS EN MILLIONIÈMES.

N ^o	Observées.	Corrigées.	Calculées.	Différences.
1.....	5,28	5,30	5,30	0,00
2.....	9,83	9,93	9,93	0,00
3.....	43,70	43,94	44,16	+ 0,25
4.....	24,90	22,37	23,09	+ 0,72

$$\text{Formule : } C = 0,00000068 = 0,0003416 p.$$

Cette dernière formule est évidemment incomplète ; cependant elle représente encore d'une manière assez approchée les résultats de l'expérience tant que p ne dépasse pas quelques centièmes.

DEUXIÈME PARTIE.

DES COEFFICIENTS DE CONDUCTIBILITÉ SPÉCIFIQUE DES DIVERS SELS.

Parmi les substances salines que je vais passer en revue dans ce mémoire, il en est un certain nombre dont la solubilité est très faible. Le terme négatif ne se faisant sentir d'une manière bien marquée que lorsque la proportion du sel dissous est un peu grande, il en résulte que dans un grand nombre de cas, une erreur d'observation de l'ordre même de celles

que le procédé d'observation comporte, aurait pu faire varier du simple au double le terme négatif, et apporter une erreur très notable dans le terme positif en p . J'ai donc préféré m'en tenir pour chaque sel à un petit nombre de dissolutions très peu chargées de matière saline, afin de pouvoir négliger le terme en p^2 et apporter tous mes soins à l'évaluation des conductibilités de ce petit nombre de dissolutions. La formule ainsi réduite aux deux termes

$$C = A + Bp$$

est certainement inexacte. Mais l'erreur porte surtout sur A ; elle est au contraire faible sur B , et les valeurs de B ainsi obtenues pour les divers sels sont plus exactement comparables entre elles que si je m'étais étendu entre des limites plus larges, mais variables d'un sel à l'autre.

Je ne reviendrai pas sur la méthode déjà décrite dans la première partie de ce mémoire. J'arrive immédiatement aux résultats obtenus.

SULFATES SO_4^M .

Sulfate d'hydrogène. . .	$C = 0,00000068 + 0,0003446p$	$\delta = 0,020$
— d'hydrog. et potass.	$C = \dots\dots\dots 48 + \dots\dots 1252p$	$\delta = 0,020$
— d'ammonium.	$C = \dots\dots\dots 30 + \dots\dots 757p$	$\delta = 0,030$
— de potassium	$C = \dots\dots\dots 29 + \dots\dots 642p$	$\delta = 0,040$
— de sodium	$C = \dots\dots\dots 49 + \dots\dots 640p$	$\delta = 0,040$
— de magnésium.	$C = \dots\dots\dots 44 + \dots\dots 449p$	$\delta = 0,050$
— de zinc.	$C = \dots\dots\dots 48 + \dots\dots 272p$	$\delta = 0,035$
— de fer.	$C = \dots\dots\dots 20 + \dots\dots 262p$	$\delta = 0,030$
— de manganèse.	$C = \dots\dots\dots 25 + \dots\dots 250p$	$\delta = 0,035$
— de cuivre	$C = \dots\dots\dots 24 + \dots\dots 244p$	$\delta = 0,045$
— de cadmium.	$C = \dots\dots\dots 47 + \dots\dots 240p$?

CHLORURES CIM.

Chlorure d'hydrogène.	C=0,00000090 + 0,0004959 p	$\delta=0,015$
— d'ammonium.....	C=.....44 +4376 p	$\delta=0,025$
— de potassium....	C=.....24 +4044 p	$\delta=0,030$
— de sodium.....	C=.....26 +4035 p	$\delta=0,030$
— de magnésium...	C=.....34 +938 p	$\delta=0,035$
— de calcium.....	C=.....00 +824 p	$\delta=0,640$
— de strontium....	C=.....29 +710 p	$\delta=0,045$
— de baryum.....	C=.....24 +560 p	$\delta=0,045$
— de zinc.....	C=.....00 +773 p	$\delta=0,030$
— de ferrosium....	C=.....28 +799 p	$\delta=0,045$
— de ferricum.....	C=.....42 +855 p	$\delta=0,022$
— de cuivre.....	C=.....36 +592 p	»
— de mercure.....	C=.....02 +006 p	»

NITRATES AzO⁶M.

Nitrate d'hydrogène..	C=0,00000166 + 0,0003077 p	$\delta=0,020$
— d'ammonium.....	C=.....39 +933 p	$\delta=0,030$
— de potassium.....	C=.....22 +747 p	$\delta=0,035$
— de sodium.....	C=.....32 +573 p	$\delta=0,030$
— de strontium....	C=.....17 +383 p	$\delta=0,032$
— de baryum.....	C=.....32 +355 p	$\delta=0,020$
— de plomb.....	C=.....27 +258 p	$\delta=0,055$
— d'argent.....	C=.....30 +329 p	$\delta=0,025$

SELS DE POTASSE.

Chlorure.....	C=0,00000024 + 0,0004049 p	$\delta=0,030$
Cyanure.....	C=.....00 +4043 p	$\delta=0,040$
Bromure.....	C=.....00 +734 p	$\delta=0,015$
Iodure.....	C=.....45 +525 p	$\delta=0,035$
Chlorate.....	C=.....44 +573 p	$\delta=0,045$
Bromate.....	C=.....44 +302 p	$\delta=0,050$
Iodate.....	C=.....20 +237 p	$\delta=0,050$

Sulfate.....	C=0,00000029 + 0,0000612 p	δ=0,040
Sulfite.....	C=.....37 +620 p	δ=0,020
Hyposulfate S ² O ⁵ KO..	C=.....44 +470 p	δ=0,053
Hyposulfate S ³ O ⁵ KO..	C=.....22 +490 p	•
Azotate.....	C=.....22 +747 p	δ=0,035
Phosphate tribasique..	C=.....00 +655 p	δ=0,040
Arséniate.....	C=.....11 +300 p	•
Oxalate.....	C=.....21 +721 p	δ=0,020
Acétate.....	C=.....55 +410 p	δ=0,042
Citrate.....	C=.....26 +381 p	δ=0,030

Les divers résultats consignés dans ce mémoire nous conduisent aux considérations suivantes :

La formule des indices de réfraction des dissolutions de sulfate de cuivre est

$$i^2 \frac{d'}{d} = 1,7844 + 0,52947 p.$$

Si, au lieu de prendre comme variable le poids p du sel dissous dans un gramme d'eau, je prends le nombre n d'équivalents du sel occupant dans la dissolution un volume égal à celui qu'occupe un équivalent d'eau, la formule devient :

$$i^2 \frac{d'}{d} = 1,7844 + 4,677 n.$$

Le rapport des densités de l'éther conducteur du mouvement lumineux dans l'eau et le sulfate de cuivre, dont l'équivalent serait supposé occuper le même volume, serait donc de :

$$\frac{1,7844}{4,6770}$$

A la même température de 24°, le rapport des conducti-

bilités de l'eau et du sel serait, dans la même hypothèse, et en partant de la formule du tableau IV :

$$C = 0,00000054 + 0,0000280 p,$$

$$\text{de } \frac{54}{24700}.$$

Mais si je pars de la formule plus complète obtenue à 10° (tabl. IX), et que je lui fasse subir la même transformation, j'obtiens :

$$C = 0,00000054 + 0,0002534 n - 0,00690 n^2.$$

Or, d'après cette dernière formule, la conductibilité du sulfate de cuivre deviendrait nulle dès que n serait égal à 0,0367, ou dès que le volume occupé par un équivalent de sel de cuivre serait égal à 27,2 fois le volume occupé par l'équivalent d'eau. Il est bien évident qu'une formule qui a été calculée dans des conditions aussi restreintes que la précédente ne saurait être étendue comme je viens de le faire. J'ai d'ailleurs indiqué la raison qui me la fait considérer comme incomplète. On comprendra du moins comment il se fait que la condensation d'une substance donnée accroisse indéfiniment son indice de réfraction, tandis qu'elle produira un effet inverse sur sa conductibilité, du moins au delà d'une certaine limite. Dans les dissolutions salines sur lesquelles j'ai opéré, les éléments salins sont relativement très écartés; entre eux existe un champ très étendu sur lequel peut s'établir le mouvement électrique. Cet établissement y est relativement facile et la transformation du mouvement électrique en chaleur peu active. Dans l'eau, au contraire, le rapprochement des éléments matériels est tel, que la densité de l'éther y varie d'une manière rapide d'un élément à

l'autre, condition défavorable à l'établissement du mouvement électrique, favorable au contraire à sa transformation rapide en chaleur. Dans les métaux, nous avons bien un rapprochement analogue des particules matérielles; mais la grande conductibilité calorifique de ces corps montre que le mouvement calorifique peut se transmettre facilement de l'une à l'autre, et que, par conséquent, la variation de densité de l'éther est peu marquée dans l'intervalle qui les sépare. Il existe, en effet, une grande analogie entre les causes qui favorisent la transmission du mouvement calorifique dans un corps et celles qui y favorisent la transmission du mouvement électrique. Enfin, si dans les gaz, les intervalles des éléments matériels sont considérables, la densité de l'éther y est par contre excessivement faible. Ajoutons que dans l'évaluation des conductibilités des gaz, on ne tient pas assez compte ni de la couche du gaz, qui adhère même dans le vide à la surface des métaux, ni du changement brusque de densité de l'éther en passant du métal au gaz, ou réciproquement.

Le rapprochement des deux formules :

$$40^{\circ}. \quad C = 0,00000023 + 0,0000241 p,$$

$$24^{\circ}. \quad C = 0,00000054 + 0,0000280 p,$$

correspondant toutes deux au sulfate de cuivre, mais à deux températures différentes, montre que la chaleur agit à la fois sur le sel de cuivre et sur l'eau, mais d'une manière bien plus prononcée sur celle-ci que sur celui-là. Cette action consisterait dans une diffusion plus grande des atmosphères éthérées par l'influence de la chaleur.

Le terme indépendant de p représentant la conductibilité de l'eau, il semblerait qu'il dût rester constant. Remarquons toutefois que la faiblesse de la conductibilité de l'eau pure

tient, non à la faiblesse de ses atmosphères éthérées, mais à la variation trop rapide de leur densité entre deux éléments matériels. La superposition des atmosphères salines, en affaiblissant l'influence de ces variations, permet à une portion plus grande des atmosphères aqueuses de participer au mouvement électrique. De plus, ainsi que je l'ai déjà dit, c'est sur ce terme constant que la suppression du terme en p^2 exerce surtout son influence.

L'alcool et l'éther sont encore moins conducteurs que l'eau ; mais quand ils contiennent un sel métallique en dissolution, ces dissolutions conduisent l'électricité comme celles que l'on obtient avec l'eau. On peut trouver là une source nouvelle de réactions chimiques dignes d'intérêt.

Si nous passons enfin aux tableaux qui représentent d'une manière approchée les conductibilités relatives des divers sels, nous voyons que ces conductibilités décroissent d'une manière générale avec le degré de stabilité de ces sels, fait contraire à une opinion que l'on retrouve assez généralement exprimée dans les traités d'électricité. Sous ce rapport, l'hydrogène serait à la tête de tous les métaux ; cela suffirait toutefois pour montrer que ces deux faits, stabilité et conductibilité d'un sel ne sont pas liés par une relation simple.

Passant des divers métaux en combinaison avec un même acide aux combinaisons formées par un même métal, le potassium, avec les divers acides ou corps haloïdes, nous voyons la même relation se reproduire pour le chlore, le cyanogène, le brome et l'iode. Mais les chlorures conduisent mieux que les azotates, les azotates mieux que les sulfates. L'oxygène paraît affaiblir notablement la conductibilité des composés où il entre : ainsi, les chlorates, bromates, iodates, conduisent moins bien que les chlorures, bromures, iodures. Toutefois l'influence du corps simple métalloïde combiné avec l'oxygène reste prépondérante dans son composé. De là

probablement les conductibilités élevées de l'acide azotique et des azotates, et celles du cyanogène et des cyanures.

Il y a certainement un rapport intime entre la grandeur des atmosphères éthérées des métaux, leur conductibilité électrique et celles de leurs sels, d'une part, et de l'autre les quantités de travail moléculaire qui résultent de leurs combinaisons chimiques. Je considère, en effet (voyez le résumé page 105), ce travail moléculaire comme étant une portion de la puissance vive normale à ces atmosphères avant la combinaison, portion qui deviendrait disponible par suite de la condensation de ces atmosphères par l'effet de la combinaison. Mais cette liaison est elle-même sous la dépendance de la loi encore inconnue de la variation des densités de l'éther autour de chaque élément matériel. Les faibles ressources dont je dispose, et surtout le petit nombre d'heures que je puis consacrer par semaine à mes recherches, ne m'ont pas permis d'élargir davantage le champ de l'expérimentation. Pour que les données que celle-ci peut fournir produisissent tout leur effet utile, il faudrait d'ailleurs que l'analyse vînt à son secours en s'appliquant à formuler les lois de la distribution des atmosphères éthérées autour des particules matérielles, en prenant pour point de départ non plus les phénomènes d'élasticité dans les solides, phénomènes trop complexes et qui ne laissent à l'expérience qu'un champ trop restreint, mais les phénomènes d'élasticité dans les gaz d'abord, et surtout les phénomènes de réfrangibilité simple et de conductibilité électrique et calorifique. On pourrait ainsi négliger dans une première approximation la forme des éléments matériels des corps, et l'on provoquerait l'apparition de nouvelles données expérimentales permettant d'entrer plus avant dans l'étude de la constitution moléculaire des corps.

CINQUIÈME MÉMOIRE.

Des causes de l'affaiblissement du courant résultant de son passage d'un conducteur à un autre.

Les résistances qu'un conducteur solide ou liquide oppose au passage d'un courant sont simples et nettement définies. Elles sont résumées dans la formule suivante :

$$Tr = \frac{\mathfrak{G}}{k^2} \frac{\rho}{s} \frac{i^2}{c} = \frac{k^2}{\mathfrak{E}} \frac{s}{l} \frac{c'}{c} \frac{c}{i^2}.$$

dans laquelle :

T est le travail résistant par seconde ;

\mathfrak{G} et k , des coefficients constants ;

s , la section du conducteur ;

ρ , sa longueur réduite ;

l , sa longueur vraie ;

c , la conductibilité du conducteur normal ;

$\frac{c'}{c}$, le rapport des conductibilités du conducteur employé et

du conducteur normal. Le même accord n'existe plus entre les physiciens relativement à la *résistance au passage*.

Cette *résistance au passage* d'un métal à un autre métal (pour conserver l'expression de Fechner) a été spécialement étudiée par M. Peltier. Les résultats obtenus par cet habile physicien sont trop connus pour que je les transcrive ici.

M. E. Becquerel a repris les expériences de M. Peltier ; il formule de la manière suivante ses résultats, qui du reste sont d'accord avec ceux de M. Peltier.

« Lorsqu'un courant électrique circulant dans un circuit » métallique composé de deux métaux arrive à la surface » de séparation de ceux-ci, alors l'élévation de température » restant la même dans le reste du circuit, celle qui a lieu à la » surface de séparation dépend du sens du courant, l'inten- » sité électrique ne changeant pas. Si sa direction est la même » que celle du courant thermo-électrique produit en chauf- » fant ces métaux, alors l'élévation de température à la » surface de jonction est la moins forte. Si cette direction est » inverse de celle du courant électrique auquel donnerait » lieu l'échauffement, alors l'élévation de température est » la plus forte. Il y a même des métaux qui dans le premier » cas donnent un abaissement de température au-dessous de » la moyenne. »

M. E. Becquerel, reconnaissant que les effets calorifiques qui se manifestent aux surfaces de jonction des métaux indiquent un changement de résistance à la conductibilité, a cherché à déterminer directement la valeur de cette résistance et à voir si elle varie avec le sens du courant ; mais il n'a, dit-il, obtenu que des résultats qui sont du même ordre que ceux auxquels donneraient naissance les variations de température des soudures ; en sorte qu'on tournerait dans un cercle vicieux : car « on ne sait si le changement de résistance est dû au changement de température, ou bien si ces variations de température sont dues au changement de résistance. »

Si les variations de température n'étaient pas dues à des changements de résistance, il serait fort difficile de trouver leur origine. Je reviendrai sur ce point ; mais dans le présent mémoire je n'apporte aucun fait nouveau sur cette partie de la question. Je ne m'y occupe que des résis-

tances au passage entre deux conducteurs dont l'un au moins est liquide.

Un grand nombre d'électriciens se sont occupés de la résistance au passage dans cette dernière condition. MM. Ritter, de la Rive et Marianini paraissent être les premiers qui en aient reconnu l'existence ; MM. Fechner, Ohm, Poggen-dorff, Lenz, Vorrsselman, de Heer, H. Buff, E. Becquerel, Gaugain, en ont fait successivement l'objet de leurs recherches.

MM. Fechner et Poggen-dorff attribuent cette résistance à une propriété particulière de l'électricité : ce serait une *résistance* passive, selon l'expression de M. Poggen-dorff. Ohm, niant l'existence de cette résistance passive, attribuait les effets observés à une *force électromotrice inverse* qui diminue d'autant la force électromotrice de la pile : ce serait donc une *résistance active*. M. de la Rive n'attribue la résistance au passage qu'au dépôt de gaz qui s'effectue sur les électrodes mises en contact avec les conducteurs liquides pendant le passage du courant, et l'opinion généralement admise aujourd'hui est que la résistance au passage est due à la *polarisation* des électrodes par le fait de ce dépôt gazeux.

C'est à ce point de vue que la question a été envisagée par M. E. Becquerel dans son mémoire déjà cité (tome XX, *Annales de physique et de chimie*, 1847). L'auteur y distingue deux cas :

1° S'il n'y a pas dépôt de gaz ou de matière étrangère aux électrodes, ou, en d'autres termes, s'il n'y a pas de polarisation, la perte au passage, si elle existe, est très faible et inappréciable aux appareils.

Voici le tableau qu'il donne des résultats obtenus par lui sur ce point.

I. — *Dissolution de sulfate de cuivre renfermée dans un tube de verre vertical, disques de cuivre servant d'électrodes.*

Hauteur de la colonne liquide traversée.	Longueurs complémentaires du fil de platine	
	observées.	calculées.
448,5 millim.	0	07
68,5	66,5	67,0
48,5	434,0	434,0
0	458,0	458,8

On ne peut en effet trouver dans ces résultats aucune trace de résistance au passage ; car si elle eût existé, la longueur du fil de platine correspondant au contact des disques aurait été brusquement accrue, tandis qu'elle est légèrement plus faible (458) que la longueur calculée (458,8).

2° S'il y a dépôt de gaz, et par suite polarisation de l'un ou de l'autre des électrodes, la perte au passage devient considérable ; elle varie avec l'intensité du courant et peut s'exprimer par la formule :

$$r = C + \frac{A}{i},$$

dans laquelle r est la longueur d'un fil de platine dont la résistance serait la même que la résistance au passage, C et A , des paramètres variables avec la nature des liquides et des électrodes.

M. Gaugain a aussi étudié les effets de la résistance au passage (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1855, t. XLI, p. 4164) ; mais il s'est exclusivement occupé de la mesure de la résistance active, ou de la force électromotrice développée par la polarisation des électrodes de platine employées dans l'électrolyse d'une solution aqueuse très étendue d'acide sulfurique. Voici le résumé de ses conclusions :

1° La force électromotrice de polarisation des électrodes va croissant avec la durée de l'électrolyse. Dans beaucoup de cas, il faut prolonger la décomposition de l'eau pendant une heure pour que cette force atteigne son maximum.

2° Quand le courant est assez énergique pour produire un dégagement abondant de gaz, l'intensité du courant peut varier du simple au décuple, sans que la valeur de la force électromotrice de polarisation éprouve une augmentation notable.

3° Quand le dégagement de gaz est très faible ou à peine sensible, l'intensité de la force électromotrice de polarisation augmente avec celle du courant.

La résistance au passage est-elle une force active ou passive, ou tient-elle des deux à la fois ?

Cette résistance tient-elle exclusivement au dépôt de matières gazeuses à la surface des électrodes, et est-elle nulle quand ce dépôt est nul, ainsi qu'il semble résulter des expériences de M. E. Becquerel ?

La résistance active ou force électromotrice inverse est-elle variable avec le temps et avec l'intensité du courant, ainsi qu'il résulte des expériences de M. Gaugain ? Cette variation, lorsqu'elle existe, est-elle un phénomène dépendant de la résistance elle-même ou de circonstances étrangères au fait principal du changement de conducteur ?

Telles sont les questions que je me propose d'examiner dans ce mémoire.

Mes premières recherches sur les résistances au passage remontent à l'année 1846. Elles sont insérées dans les *Mémoires de l'Académie des sciences et lettres de Mont-*

pellier, année 1847, p. 21, et dans les *Annales de physique et de chimie*, 3^e série, 1846, p. 401.

Généralement j'ai vu la résistance au passage augmenter quand l'intensité du courant diminue, mais augmenter moins rapidement que la raison inverse de l'intensité du courant. De plus, tandis que dans son mémoire (*Annales de physique et de chimie*, t. XX), M. E. Becquerel admet que cette résistance peut être exprimée d'une manière assez approchée par le binôme :

$$r = C + \frac{A}{i},$$

j'ai toujours trouvé dans mon premier travail que l'intervention d'un troisième terme était nécessaire, et j'avais admis la formule :

$$r = C + \frac{A}{i} - \frac{B}{i^2}.$$

J'ajouterai que ce troisième terme est demandé même par les résultats de M. E. Becquerel.

Voici en effet le premier des tableaux contenus dans le mémoire de M. E. Becquerel.

II. — *Dissolution du sulfate de cuivre. Lames positives, platine; lames négatives, cuivre.*

Intensités.	Résistances R observées.	Calculées.	Différences.
0,03432	609	609	»
0,05233	444	444	»
0,08745	264	259,9	— 4
0,18225	126,6	142,6	+ 16,0

Cette dernière différence n'est certainement pas de l'ordre des erreurs d'expériences, d'autant plus qu'elle se reproduit partout dans le même sens.

Voici maintenant quelques-uns des résultats ramenés aux unités normales, auxquels je suis arrivé dans ce premier travail.

I. — *Acide sulfurique étendu dans lequel plongent deux lames de zinc amalgamé.*

Intensités du courant.	Résistances observées.	Résistances calculées.	
		Formule A.	Formule B.
648,9	49,5	49,5	20,4
512,4	24,8	24,3	24,6
454,6	23,4	23,2	23,3
347,2	26,4	25,6	26,4
304,8	27,6	27,4	27,6
261,9	29,9	29,8	30,0
219,7	33,2	33,2	33,0
175,4	33,4	38,4	33,3
134,7	32,3	47,0	33,4
109,8	34,9	53,9	34,9
87,8	25,5	64,3	23,0

$$\text{Formule A : } r = 42,46 + \frac{4551}{i}.$$

$$\text{Formule B : } r = 44,26 + \frac{6447}{i} - \frac{465744}{i^2}.$$

Les résultats calculés de la formule binôme A sont en désaccord trop évident avec l'observation, pour que cette formule soit acceptable ici. La formule B donne au contraire une concordance assez satisfaisante. Remarquons de plus que la résistance au passage, qui a d'abord été en croissant, finit par décroître d'une manière très marquée, bien que le courant continue à faiblir. Nous verrons plus loin un cas où la décroissance de r est continue.

II. — *Acide chlorhydrique étendu dans lequel plongent deux lames de zinc amalgamé.*

Intensités.	Résistances observées.	Résistances calculées.
532	33,6	33,5
472	34,8	34,8
434	35,9	35,9
389,3	37,4	36,9
347,2	38,4	38,4
304,8	40,0	40,4
264,9	42,3	42,4
218,7	44,6	44,8
175,4	47,8	47,8
131,7	50,8	50,8
87,8	48,8	48,7

$$\text{Formule B: } r = 22,46 + \frac{6612}{i} - \frac{379165}{i^2}.$$

III. — *Acide nitrique étendu. Lames de zinc amalgamé.*

Intensités.	Résistances observées.	Résistances calculées.
432	48	48,2
472	48,3	48,2
434	48	48,2
389,3	48,3	48,2
347,2	48,2	48,4
304,8	48,0	48,0
262,0	47,7	47,7
218,7	47,2	47,4
175,4	44,5	44,5
131,7	42,4	42,4
109,8	8,5	8,7

$$r = 47,16 + \frac{944}{i^2} - \frac{204845}{i^2}.$$

Les mêmes faits se reproduisent même dans le cas où il n'y a pas de polarisation apparente.

IV. — *Diaphragme de zinc. Sulfate de zinc en dissolution concentrée.*

Intensités.	Résistances observées.		Résistances calculées.	Différences.
	Courant de 3 couples Bunsen.	Courant de 1 couple Daniell.		
529,9	1,89	»	4,83	— 0,06
469,5	2,34	»	2,39	+ 0,08
390,7	2,73	»	2,86	+ 0,13
309,0	3,54	»	3,54	— 0,03
275,6	3,78	»	3,88	+ 0,10
244,9	4,20	4,44	4,35	+ 0,05
207,9	»	5,04	4,93	— 0,09
173,6	»	6,25 ?	5,73	— 0,52 ?
139,2	7,14	6,93	6,82	— 0,21
104,5	10,5	10,29	10,46	+ 0,06
69,8	»	10,5	10,60	+ 0,10

$$\text{Formule commune : } r = 0,1 + \frac{1150,8}{i} - \frac{30439}{i^2}.$$

Dans cette dernière série, le courant passait d'une manière continue à travers la dissolution ; pour produire la résistance au passage, on interposait un diaphragme de zinc ayant exactement même section que le liquide. Il en a été de même pour le sulfate de cuivre.

V. — *Dissolution de sulfate de cuivre. Lame de cuivre.*

Intensités.	Résistances observées.	Résistances calculées.	Différences.
224,9	7,24	7,20	»
207,4	7,98	7,94	»
190,8	8,64	8,61	»
173,6	9,45	9,43	»
156,4	10,74	10,40	— 0,3
139,2	11,55	11,57	»
121,9	13,23	13,10	— 0,1
104,5	14,94	15,12	+ 0,2
87,2	18,00	17,79	— 0,1
69,8	21,84	21,73	— 0,1
52,3	27,30	27,46	+ 0,1
34,9	36,54	37,04	— 0,5

$$r = \frac{4724}{i} - \frac{430642}{i^2}.$$

Le terme constant est nul ou à peu près dans ces deux cas, mais la résistance au passage ne l'a jamais été comme dans les expériences de M. E. Becquerel.

Une formule empirique ne saurait être l'expression d'une loi. Il me fallait donc donner de ma formule trinôme une interprétation que je ne possédais pas encore lors de la rédaction de mon premier mémoire. Cette interprétation la voici, je crois.

r ne représente pas en réalité la résistance au passage, même en y comprenant celle du liquide lui-même ; ce n'est que la longueur du conducteur normal ayant une même résistance pour une même intensité de courant. Or, la résistance vraie d'un conducteur homogène croît comme l'intensité du courant qui le traverse ; en sorte que la résistance au passage a en réalité pour expression :

$$ri = Ai + B - \frac{c}{i},$$

et le travail résistant :

$$ri^2 = Ai^2 + Bi - c.$$

Le coefficient A représente la résistance du conducteur liquide et de la couche de gaz (quand elle existe) qui se dépose sur les deux rhéophores. Ces deux résistances sont de même nature.

Le coefficient B représente le travail spécifique, ou par équivalent, de l'action moléculaire qui s'opère dans la dissolution moléculaire, car à l'action chimique j'ajouterai l'action physique ou mécanique produite dans cette dissolution. En effet, B n'est pas nul toujours quand il y a dissolution du zinc d'un côté et réduction du zinc de l'autre, deux effets qui devraient se compenser, si le zinc était au même état dans les deux cas ; or, un métal laminé donne toujours moins de chaleur en se

dissolvant que le même métal réduit par la pile, et ce phénomène est surtout marqué pour le manganèse, l'aluminium et le fer. B représente donc bien en réalité la force électromotrice inverse de Ohm.

Reste le terme en C. Le signe — dont il est affecté indique une action ou travail chimique de même sens que celle de la pile, et de sens contraire à celle qui produit B. Mais son indépendance de l'intensité du courant montre que si cette action est due au courant, elle ne s'y rattache que d'une manière indirecte. Or, ce terme C disparaît quand on opère sur des dissolutions privées d'air, et dans lesquelles il ne se produit ni eau oxygénée, ni aucun produit réductible, autre que la dissolution elle-même. Là est donc l'origine de ce terme C.

Toutes les fois que l'on opère sur des dissolutions acides aérées, une portion de l'hydrogène mis en liberté par le courant repasse à l'état de combinaison, ce qui diminue d'autant le travail de ségrégation de l'hydrogène ; mais la proportion d'hydrogène ainsi brûlée dépend de la quantité d'oxygène contenu dans la liqueur et non de l'intensité du courant : d'où la constance relative du terme négatif C dans l'expression du travail résistant πi^2 . M. E. Becquerel néglige le terme en C, mais ses résultats montrent qu'il ne s'est pas mis à l'abri complètement de l'influence perturbatrice qui lui donne naissance. En opérant dans les limites assez étendues pour que ce terme s'imposât dans ma formule, j'ai été amené à en rechercher l'origine, et à découvrir une cause d'erreur qu'il importe d'éviter à l'avenir.

La force électromotrice inverse a donc en réalité pour expression dans des liqueurs aérées $B - \frac{c}{i}$, ce qui nous donne l'explication des résultats obtenus par M. Gauguain.

1° En faisant passer pendant longtemps un courant élec-

trique au travers d'une dissolution faible d'acide sulfurique sans toucher aux électrodes, on finit par épuiser l'oxygène qui se trouve dans le voisinage de l'électrode négative ; le terme c disparaît, et $B - \frac{c}{i}$ se réduit à sa valeur maximum B (propos. 1^{re}).

2° Lorsque l'intensité du courant est très grande, $\frac{c}{i}$ devient très faible, et la force électromotrice inverse $B - \frac{c}{i}$ est sensiblement indépendante de i (propos. 2).

3° Quand au contraire i est faible, $B - \frac{c}{i}$ augmente à mesure que i augmente (propos. 3).

En résumé, la résistance au passage se décompose en deux parties principales. L'une est de même nature que la résistance des conducteurs homogènes : elle provient, d'une part, du dépôt de matières gazeuses à la surface des électrodes, quand ce dépôt a lieu ; d'autre part, de la résistance au passage proprement dit, mais cette dernière est toujours très faible parce qu'elle se compose de deux termes de signes contraires qui s'annulent presque entièrement. Il est évident en effet qu'on ne peut faire passer le courant d'un liquide à un solide sans le faire passer en même temps du solide au liquide. L'autre partie a la même origine que la force électromotrice des piles, et constitue, dans le langage habituel de la science, une force électromotrice inverse due à la ségrégation des dissolutions acides ou salines, lorsqu'il n'y a pas restitution dans ces dernières du métal qui leur est enlevé par le courant ; due à la différence d'état du métal qui se dissout et du métal qui se réduit, lorsqu'au contraire cette restitution est effectuée.

A ces deux termes vient s'en ajouter encore un troi-

sième, lorsque les liqueurs conductrices sont aérées ou qu'elles renferment des produits réductibles qui leur sont étrangers. On doit toujours s'efforcer de faire disparaître ce dernier terme, parce qu'il constitue une complication dont il est presque impossible d'apprécier rigoureusement l'influence.

Voici maintenant les expériences qui servent de base à cette interprétation.

L'évaluation des résistances au passage d'un courant au travers d'une eau acidulée, par l'intermédiaire de fils ou de lames de platine, est à peu près impraticable, quand on y veut apporter quelque précision, à cause de l'eau oxygénée qui se produit sur le platine positif, et de là se dissémine dans toute la liqueur, et aussi parce que le platine platiné est légèrement attaqué. C'est dans la pile de Smée que nous pourrons apprécier sûrement le rôle joué par l'air en dissolution sur ce que l'on appelle la résistance au passage du liquide au platine négatif. C'est donc plus spécialement du terme B que je vais m'occuper ici.

J'ai d'abord opéré par la méthode différentielle de M. E. Becquerel; mais les raisons qui m'avaient fait abandonner cette méthode dans le travail qui fait l'objet de mon quatrième mémoire, conservant ici toute leur valeur, j'ai eu recours au procédé suivant.

Une pile de Bunsen, une pile de Smée, ou plus généralement une pile au sulfate de bioxyde de mercure, était placée au milieu d'un vase plein d'une eau constamment renouvelée, afin de rendre sa température aussi constante que possible. Sur le parcours du courant de cette pile se trouvaient placées mes résistances fixes de platine avec leur thermomètre, dans des conditions telles que ces résistances puissent à volonté être introduites dans le circuit, ou en être retirées par le simple déplacement du fil de platine gros et court qui m'avait servi

(2^e mémoire) à rattacher ces résistances à leur unité. Une disposition semblable me permettait d'introduire dans le circuit ou d'en retirer l'auge sur laquelle je voulais expérimenter.

J'ai d'abord mesuré la force électromotrice de la pile en l'absence de l'auge, puis l'auge étant en place.

Si je désigne par A la force électromotrice de la pile, par i l'intensité du courant, par ρ la résistance de la partie fixe de la pile, par r les résistances additionnelles de platine, et par r' la résistance de l'auge.

J'aurai d'abord, en l'absence de l'auge :

$$i = \frac{A}{\rho + r} ;$$

puis l'auge étant introduite dans le circuit :

$$i = \frac{A}{\rho + r + r'}$$

Or, l'expression la plus générale de r' est

$$r' = a + \frac{b}{i} - \frac{c}{i^2}.$$

En faisant la substitution, il vient :

$$i = \frac{A - b + \frac{c}{i}}{\rho + r + a} = \frac{A'}{(\rho + a) + r}$$

Si c n'est pas nul, en faisant varier r , et par suite i , la force électromotrice A' de la pile et de l'auge devra varier. Cette force électromotrice A' , au contraire, sera constante tant que c sera nul, pourvu, bien entendu, qu'il n'intervienne pas d'autres causes perturbatrices. A' étant supposé constant différera de A d'une quantité égale à b ; la valeur de a , enfin, se trouvera dans l'accroissement de résistance du circuit.

La première chose à faire était donc de m'assurer : 1° si A est constant; 2° si et quand A' est constant.

La constance de ces deux termes une fois obtenue, je n'avais plus qu'à rapprocher les différences $A - A'$ des conditions dans lesquelles elles apparaissent. Voici les résultats que j'ai obtenus dans cette direction :

VI. — *Un élément Bunsen faiblement chargé.*

	Résistance r .	Intensité i .		
	93,38	64,5		
	57,76	109,5		
	44,57	140,7		
	24,19	251,0		
	15,58	375,0		
	33,01	187,5		
	15,58	375,1		
	24,19	251,0		
	44,57	140,8		
	57,76	109,5		
	93,38	64,7		
Résistance r .	Intensité moyenne i .	Valeur de A .	Différences.	
15,58	375,05			
24,19	251,0	6526		— 3
33,01	187,5	6535		+ 6
44,57	140,75	6534		+ 2
57,76	109,5	6523		— 6
93,38	68,6	6532		+ 3
	Moyenne.....	6529		

Comme il s'agit seulement ici de démontrer la constance de A , j'ai négligé de ramener ses valeurs à l'unité normale, ce que j'ai fait cependant dans toutes les expériences qui suivent.

La même opération a été faite sur un élément Bunsen, dans le circuit duquel était introduite une dissolution de

sulfate de cuivre pur dans de l'eau distillée, laquelle dissolution avait préalablement été privée d'air par le vide. Voici les résultats que j'ai obtenus :

VII.

Résistances.	Intensités moyennes.	Valeur de A.	Différences.
ρ	208,0		4
$\rho + 48,8$	169,1	44124	— 4
$\rho + 118,28$	133,55	44148	+ 20
$\rho + 218,28$	102,5	44111	— 17
Moyenne.....		44128	

La même dissolution a été agitée au contact de l'air et additionnée d'une très faible quantité d'acide sulfurique. Cet acide a été décomposé par le courant en même temps que le sulfate de cuivre, mais sans production d'eau oxygénée ni d'hydrogène libre. Voici les résultats obtenus :

VIII.

Résistances.	Intensités moyennes.	Valeur de A.	Différences.
ρ	141,6		
$\rho + 48,8$	122,2	43504	
$\rho + 118,28$	102,25	43577	66
$\rho + 218,28$	83,1	43629	128

Des résultats semblables ont été obtenus avec les trois genres de piles citées plus haut.

Avec des dissolutions pures privées d'air, avec des électrodes bien décapées, A' reste constant dans les limites où A reste constant lui-même. C'est dans ces conditions que j'ai opéré, en prenant les précautions convenables pour éliminer l'influence des variations presque inévitables de A.

Dans un tube de verre de 4 centimètres de diamètre, j'en

ai introduit un second très court de 2 centimètres de diamètre, au moyen d'un bouchon de liège revêtu de cire à cacheter; le tube intérieur était lui-même fermé inférieurement avec un bouchon recouvert de cire à cacheter. Dans le tube intérieur, j'ai versé un amalgame de zinc liquide et pur que j'ai fait communiquer au dehors au moyen d'un fil de platine traversant le bouchon. Dans l'espace annulaire compris entre les deux tubes j'ai versé le même amalgame communiquant au dehors de la même façon. J'ai rempli les deux tubes avec une dissolution de sulfate de zinc pur dans de l'eau distillée. L'appareil ainsi monté a été placé dans le vide pendant une heure pour donner à l'air le temps de quitter le mercure auquel il adhère avec une grande énergie, et comme il en reste encore malgré le vide, j'ai introduit l'appareil dans le circuit d'une pile en y changeant de temps à autre le sens du courant. L'ange étant amenée dans cet état et ayant de nouveau été replacée dans le vide, je l'ai soumise à l'expérience qui précède; j'ai obtenu les résultats qui suivent :

IX. — *Pile Bunsen (1 élément faible).*

$$t = 12^{\circ} \quad r = 103 \quad k = 1,1037$$

Résistances.	Déviations.		
∞	249,8		
$\rho + r$	139,8	$i = 450,4$	
ρ	96,6	$i = 109,75$	
$\rho + r$	140,1		$A = 45060$
∞	249,6		

La dissolution c est introduite dans le circuit :

∞	249,5		
$\rho + c + r$	195,9	$i = 61,7$	
$\rho + c$	187,8	$i' = 53,6$	
$\rho + c + r$	195,9	$A' = A - b = 45062$	
∞	249,5	$b = 0$	

Ici les deux rhéophores sont identiques ; du zinc est pris au mercure et rendu au mercure. Le terme b est nul. Il n'en est pas toujours ainsi, comme le montrent les résultats qui suivent.

X. — *Pile de Smée (1 élément).*

Le courant traverse une auge c contenant une dissolution de sulfate de zinc pur, mais conservant une légère réaction acide au moyen de deux lames de zinc ordinaire décapées. Les lames et la dissolution sont purgées d'air.

∞	250,4	
$\rho + r + c$	194,4	
$\rho + r$	181,2	Pile de Smée seule :
$\rho + r + c$	194,7	$i = 123,4$
$\rho + c$	158,4	$i' = 68,9$
ρ	127,0	
$\rho + c$	158,4	Pile de Smée et auge c :
$\rho + r + c$	194,4	$i = 102,0$
$\rho + r$	181,2	$i' = 53,7$
$\rho + r + c$	194,3	
∞	250,2	
	$t = 41^{\circ}$	$k = 1,401$

De ces nombres je tire :

$$A = 17228$$

$$A' = A - b = 16474$$

$$b = 750$$

J'ai donné ces deux séries dans leurs détails pour fournir, surtout par la dernière, un exemple de la manière dont mes expériences ont été conduites. Dans cette dernière expérience, je n'ai pris le zéro qu'au commencement et à la fin de l'expérience, parce que la boussole était calme. Dans beaucoup de cas, la vérification doit se faire plus fréquem-

ment. Ici, ce sont les valeurs corrigées de A , A' et b qu'il n'importe de connaître. J'ai supposé $r = 100$ à 0° , pour simplifier les calculs. Au moyen des formules $i = \frac{A}{\rho}$ et $i' = \frac{A}{\rho + 100}$, je déduis une première valeur de A . Et comme $r = 100$ à 0° devient à t° , $r = 100 (1 + 0,00249 t)$, il me faut, pour corriger A de cette influence, la multiplier par $(1 + 0,00249 t)$; enfin, pour que A soit exprimé en fonction du nombre de calories qui représente le travail de combinaison des éléments chimiques de la pile, il me faut encore le multiplier par un facteur constant 1,0716 (voyez VII^e mémoire pour la détermination de ce coefficient). Le produit des deux facteurs $(1 + 0,00249 t)$ et 1,0716 est ce que je représente ordinairement par k . La force électromotrice de mon élément de Smée n'est ici que de 17228, au lieu de 18796. J'indiquerai dans le mémoire suivant les causes qui la font varier.

La lame de zinc ordinaire positive ayant été remplacée par une lame du même zinc, mais amalgamée, j'ai trouvé :

$$b_1 = 580.$$

J'ai remis en place la lame positive de zinc ordinaire, et j'ai remplacé la lame négative de zinc ordinaire par la lame amalgamée, ce qui m'a donné :

$$b_2 = 1270.$$

J'ai donc en résumé, le courant passant :

Du zinc ordinaire au zinc amalgamé.	$b_2 = 1270$
Du zinc amalgamé au zinc ordinaire.	$b_1 = 580$
Différence.	<u>690</u>
Du zinc ordinaire au zinc ordinaire.	$b = 750$
Différence.	<u>60</u>

Cette différence dernière, 60, pourrait tenir, soit à des erreurs d'expérience, soit à de légères différences dans l'état des lames, comme nous verrons s'en manifester plus loin. Je l'attribuerai plus volontiers à la conductibilité propre de l'eau qui se trouve décomposée en proportion de sa conductibilité. La valeur de b pour l'eau étant de 34462, il suffit d'admettre que la conductibilité de l'eau soit les

$$\frac{60}{34462} = 0,002 \text{ de celle du sel de zinc.}$$

Nous aurions alors :

$$\begin{aligned} b_2 &= 4210 \\ b_4 &= 520 \\ b = b_2 - b_4 &= 690 \end{aligned}$$

Le cuivre me conduit à des résultats analogues.

Le courant passant au travers d'une dissolution de sulfate de cuivre, du cuivre amalgamé au cuivre amalgamé, $b_1 = 70$, que j'attribuerai, comme précédemment, à la conductibilité propre de l'eau. L'influence de l'eau est un peu plus marquée ici que précédemment, parce que la dissolution, moins chargée en sel, avait un pouvoir conducteur moindre.

Le courant du cuivre fortement martelé, décapé à froid par l'acide, au cuivre non amalgamé.....	$b_2 = 770$
Du même cuivre martelé, décapé à la ponce, au cuivre non amalgamé.....	$b_3 = 570$
Du même cuivre martelé et décapé à la ponce au cuivre amalgamé.....	$b_4 = 450$
Du même cuivre recuit au cuivre non amalgamé.....	$b_5 = 530$
Du même cuivre recuit au cuivre amalgamé.....	$b_6 = 430$

$$b_3 - b_4 = 120 \quad b_5 - b_6 = 100.$$

La différence 20 s'explique par les suivantes :

$$b_2 - b_3 = 200 \quad b_4 - b_5 = 240 \quad b_3 - b_6 = 40.$$

Dans b_2 la couche superficielle du cuivre fortement battu a été à peine entamée par l'acide ; dans b_3 , cette couche a été presque entièrement enlevée par la ponce, ou mieux la ponce a changé l'état de cette surface.

J'ai opéré de la même manière sur le sulfate de protoxyde de fer en dissolution, dans lequel plongeaient deux bouts d'une forte aiguille à tricoter d'acier fondu trempé et poli ; seulement, comme le sulfate de fer exerce une action très active sur l'oxygène de l'air, je l'avais recouvert d'une couche d'huile d'olive.

Une première expérience m'a donné..... $b = 8235$

Une seconde..... $b = 8233$

Je supprime ordinairement le dernier chiffre, qui est incertain ; d'où :

$$b = 8230.$$

On comprendrait difficilement le rôle que pourrait jouer la polarisation dans ces diverses valeurs de b .

On n'aperçoit pas trace de gaz ni sur le cuivre, ni sur le zinc, dans les expériences qui précèdent. Par contre, s'il n'y a aucune consommation de puissance vive sur les deux électrodes quand les phénomènes moléculaires s'y reproduisent identiquement dans un ordre inverse, on voit cette consommation grandir avec l'importance du phénomène purement physique de désagrégation effectuée.

J'ajouterai, bien plus, qu'alors même qu'il y a dépôt d'oxygène et d'hydrogène sur les deux électrodes de platine platiné, la résistance au passage n'est nullement le résultat de la tendance que présentent ces gaz à se combiner pour reconstituer de l'eau. S'il en était ainsi, en effet, la différence $A - A'$ serait égale dans ce cas à 34462 , chaleur de

combustion de l'hydrogène. Cette valeur $A - A'$ serait, en outre, indépendante de la nature de la substance qui rend l'eau conductrice, pourvu, bien entendu, qu'elle fût sans action et sur l'hydrogène et sur l'oxygène. Or, il en est tout autrement. Je ne citerai pas les cas où l'eau est rendue conductrice par des sels de potasse, de soude, d'ammoniaque, de lithium, de baryum, dans lesquels $A - A'$ dépasse 80000, parce que l'on pourrait, et avec raison, invoquer l'apparition des métaux alcalins sur l'électrode négative; mais je prendrai deux expériences où l'eau était acidulée par l'acide sulfurique pur et par de l'acide phosphorique. Dans la première, j'ai trouvé $A - A' = b = 45900$; dans la seconde, $A' - A = b = 47600$. C'est qu'en réalité ce n'est pas l'eau qui est décomposée, ce sont les sels conducteurs, sulfate et phosphate d'eau, et qu'aux 34462 calories absorbées par l'équivalent d'eau décomposé s'ajoutent les calories dégagés par l'effet de l'hydratation des acides sulfurique et phosphorique anhydres.

Le phénomène est double, je le répète.

1° La couche gazeuse déposée sur une électrode s'y comporte comme un conducteur ordinaire dont la *résistance passive* augmente avec l'épaisseur. Une pile de Smée, parfaitement purgée d'air, donne un courant d'intensité décroissante depuis la fermeture du circuit jusqu'au moment où le dégagement des bulles de gaz apparaît sur le platine. Cette couche de gaz, qui sur le platine platiné a une épaisseur indépendante de l'intensité du courant après l'apparition des bulles, agit sur la *résistance intérieure* ρ qu'elle accroît d'une constante, et non sur la force électromotrice A de la pile. Mais si l'on substitue au platine platiné du platine blanc, de l'argent, de l'or, etc., l'épaisseur de la couche gazeuse varie avec l'intensité du courant, ρ lui-même devient conséquemment variable, et dans le calcul de A déduit de la

formule $i = \frac{A}{\rho + r}$, où ρ est considéré comme constant, la variation de ρ est faussement reportée sur A.

2° A côté de cette *résistance passive* due aux dépôts gazeux, il en est une autre d'un tout autre ordre, qui affecte non plus ρ , mais A. Le dégagement gazeux accuse un travail moléculaire négatif effectué. L'expression *résistance active*, ou mieux l'expression *force électromotrice inverse* est exactement en rapport avec la nature du phénomène, surtout si l'on attribue à cette force inverse la même signification qu'à la force directe. La force électromotrice directe, ainsi que nous le verrons (VI^e mémoire), est la représentation exacte du travail spécifique total des actions moléculaires, tant négatives que positives, qui ont lieu dans la pile. La force électromotrice inverse est à son tour la représentation exacte du travail spécifique total des actions moléculaires, tant négatives que positives, qui ont lieu dans l'auge traversée par le courant. Il n'existe absolument aucune différence entre ces deux forces, et je me servirai indifféremment de l'une ou de l'autre dans l'évaluation du travail spécifique des diverses actions moléculaires.

Si je reviens maintenant sur les nombres qui précèdent, pour en donner l'interprétation à ce point de vue, je trouve que 1 équivalent, ou 32^k,5 de zinc en lames, pour se désagrégier d'une part, et se reconstituer de l'autre à l'état de zinc réduit par la pile, consomment 690 calories; que 32^k,5 de zinc amalgamé et formant un amalgame concret cristallin, en consomment 520 pour se reconstituer de même à l'état de zinc réduit par la pile. L'amalgamation en a donc déjà consommé 170. Le passage du zinc de l'état de zinc laminé à l'état de zinc réduit par la pile comprend deux phases: la désagrégation du zinc laminé et sa séparation des matières étrangères qu'il contient, ce qui donne lieu à une consom-

mation de puissance vive ; de l'autre, la réaggrégation du zinc sur la lame négative, et sans doute la dissolution d'une partie des matières étrangères contenues dans le zinc, ces deux derniers faits restituant de la puissance vive. 690 est la différence de ces deux sommes. La somme soustractive s'affaiblit lorsque la lame négative est amalgamée, aussi la différence remonte-t-elle à 1210.

D'autres expériences faites également sur d'autres échantillons de zinc m'ont donné :

Le courant allant d'une lame de zinc ordinaire à du	
mercure pur recevant le zinc réduit	} $b = 4433$
	} $b = 4424$
Moyenne	$b = 4430$

Le courant passant d'une lame de zinc ordinaire
amalgamé depuis vingt-quatre heures au mercure. $b = 378$

Le courant passant d'un bâton de zinc distillé et coulé
et amalgamé depuis vingt-quatre heures au mercure. $b = 461$

Que l'on construise des piles de Smée avec ces diverses lames positives, et toutes ces différences reparaîtront en partie dans la valeur de leur force électromotrice. Aussi, dans mes piles de Smée, j'emploie toujours un amalgame liquide de zinc distillé pour éliminer cette cause de variation.

Pour le cuivre, j'arrive aux résultats suivants, rapportés à 1 équivalent ou 31^k,5 du métal, chaleur dégagée :

Amalgamation de cuivre réduit par la pile	+ 400 calories.
Amalgamation de cuivre en lame recuit	— 360
Passage du cuivre en lame recuit au cuivre réduit par la pile	— 460
Passage du cuivre en lame martelé, décapé à la ponce, au cuivre réduit par la pile	— 500
Passage du cuivre en lame martelé, décapé à l'acide	— 700

Pour l'acier fondu et trempé, les effets sont encore beaucoup plus prononcés. La décomposition de cet acier, la dissolution de ses parties solubles et la réagrégation d'une quantité correspondante de fer, donnent lieu en tout, et par équivalent du fer, à une consommation de 8230 calories.

Il ressort clairement de ce qui précède, que dans tout travail ayant pour objet de fixer les affinités des métaux pour l'oxygène ou les acides d'après les quantités de chaleur dégagées pendant leur combinaison avec ces corps, il est indispensable de tenir compte de leur état moléculaire. Le fer que la pile place très loin derrière le zinc remonte au contraire à la première place, lorsqu'on tient compte de l'influence de son état d'agrégation.

Les deux mémoires suivants étant consacrés à l'étude des forces électromotrices des diverses piles et des quantités de chaleur dégagées pendant la dissolution des métaux dans les acides, j'y reviendrai pour chaque métal sur les faits qui terminent ce mémoire.

J'ajouterai, en forme de conclusion de ce mémoire, que pour un courant arrivé à son état permanent :

1° La résistance au passage due au *gaz déposé* est une résistance passive semblable à celle des conducteurs ordinaires.

2° La résistance au passage due à l'action chimique ou moléculaire *qui s'effectue* est une résistance active, et l'un des éléments essentiels de la puissance électromotrice de la pile telle qu'elle est constituée avec son circuit.

3° Cette seconde résistance existe encore alors même qu'il n'y a pas dépôt gazeux, toute action chimique ou tout changement moléculaire pouvant la produire.

4° Cette même résistance est indépendante du temps, pourvu que l'action chimique ou moléculaire qui la pro-

duit soit elle-même indépendante du temps, c'est-à-dire que la pile ou l'auge ne change pas de nature.

5° La résistance active due au dépôt gazeux est indépendante du courant sur le platine platiné, une fois que les bulles se dégagent; elle varie au contraire avec ce courant même après l'apparition des bulles sur le platine blanc, l'argent, l'or, etc. Dans tous les cas, elle varie avec le temps jusqu'à l'apparition des bulles.

6° La résistance au passage, indépendamment de tout dépôt gazeux et de toute action chimique, a une existence réelle, mais qui n'a pas encore été mesurée.

SIXIÈME MÉMOIRE.

Origine et nature de la puissance électromotrice des piles.

La théorie mécanique de l'électricité nous conduit, relativement à l'objet de ce mémoire, à des conclusions nettes, précises, que l'expérience vérifie encore d'une manière complète. Nous avons trouvé en effet (résumé, page 104), pour expression du travail moteur T_m par seconde :

$$T_m = \frac{i}{k} \frac{A}{c};$$

et comme dans une pile ordinaire dans laquelle il n'y a pas d'usure inutile, le travail chimique est évidemment proportionnel à la quantité de matière consommée par seconde, et celle-ci à l'intensité $\frac{i}{k}$ du courant, $\frac{A}{c}$ est proportionnel lui-même à ce que l'on est convenu d'appeler travail spécifique des combinaisons chimiques de la pile. D'un autre côté, nous avons trouvé également, page 102 :

$$i = \frac{k}{\mathfrak{S}} \frac{cs}{l} A',$$

qui devient

$$i = \frac{k}{\mathfrak{S}} \frac{cs}{l} A.$$

en supposant que l représente la longueur réduite du circuit total, et A , par conséquent, la pression électromotrice totale. Or, dans cette dernière formule, $\frac{k}{\epsilon} A$ est ce que l'on nomme communément force électromotrice. Le rapprochement de ces deux expressions $\frac{A}{c}$ et $\frac{k}{\epsilon} A$ montre que la force électromotrice n'est pas en réalité une *pression statique*, mais une *force vive*, et c'est pour cela que je préfère lui donner le nom de *puissance électromotrice*.

Les données théoriques successivement acquises depuis les remarquables recherches de M. Joule viennent toutes s'accorder avec les considérations qui précèdent.

Dans son beau travail sur les lois du dégagement de la chaleur par les courants électriques (*Archives de l'électricité*, 1842, t. II, p. 54), M. Joule avait posé les conclusions suivantes :

« 1° Les plaques métalliques d'un couple voltaïque d'intensité donnée étant mises en communication par un corps simplement conducteur quelconque, la chaleur totale dégagée dans le circuit entier (en supposant qu'aucune action locale n'a lieu dans le couple) sera, quelle que soit la résistance de conductibilité, *proportionnelle au nombre d'atomes d'eau ou de zinc employés à produire le courant*.

« 2° La chaleur voltaïque totale qui est produite par un couple donné est en proportion directe avec *son intensité et le nombre des atomes qui y sont électrolysés*.

« 3° Lorsque le courant produit par la pile voltaïque, soit simple, soit composée, passe au travers d'une substance quelconque, qu'elle soit ou non un électrolyte, la chaleur totale qui est développée dans un temps donné, *est propor-*

» *tionnelle au nombre des atomes qui sont électrolysés dans*
 » *chaque couple du circuit multiplié par l'intensité virtuelle*
 » *de la pile.* »

Ces trois propositions, qui présentent le développement graduel d'une même idée, sont rigoureusement vraies, si l'on fait disparaître la restriction contenue dans la première; si dans la seconde on remplace le mot *intensité* par l'expression mieux définie de *force électromotrice*, ou mieux encore de *puissance électromotrice*; si enfin, dans la troisième, on remplace les mots *intensité virtuelle* de la pile par la somme des puissances électromotrices tant positives et négatives des éléments de la pile, que négatives de l'électrolyte. Dans ces trois propositions du reste, comme dans tout ce qui va suivre, on suppose que le courant n'effectue aucun travail en dehors de son propre circuit.

M. Favre (*Annales de physique et de chimie*, 3^e série, 1854, t. XL, p. 293; — *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1854, t. XXXIX, p. 1212) a donné une démonstration complète d'une partie des principes de M. Joule, en en étendant encore la portée. Il a mesuré en effet la quantité de chaleur dégagée par la dissolution d'un poids déterminé de zinc dans l'acide sulfurique étendu, d'abord sans former de pile avec ces deux éléments, puis en faisant intervenir une lame de platine qui, par sa réunion au zinc au moyen d'un fil gros et court, constituait un véritable élément de Smée à faible résistance, puis enfin en variant dans d'assez grandes limites la résistance du circuit. Il a trouvé, dans tous les cas, que la quantité totale de chaleur dégagée dans le circuit et la liqueur, ou dans la liqueur seule quand il n'y avait pas de circuit, restait dans un rapport sensiblement constant avec le poids du zinc dissous. On ne saurait donc douter que tout au moins, dans la pile de Smée, la chaleur totale dégagée dans le circuit a pour origine l'action de l'acide sur le zinc. J'a-

joute qu'il est dès lors permis d'étendre cette conclusion à toutes les piles.

Mais ce n'est là qu'une partie des principes de M. Joule ; ce dernier ajoute, en effet (propos. 3) que la chaleur, proportionnelle au nombre des atomes qui sont électrolysés ou au poids du zinc dissous, est en même temps *proportionnelle à l'intensité virtuelle de la pile*. Pour compléter la vérification expérimentale des principes énoncés plus haut, il aurait donc fallu, d'une part, répéter sur d'autres piles l'expérience de M. Favre sur la pile de Sméc; puis, de l'autre, mesurer d'une manière exacte les forces électromotrices de ces mêmes piles, et voir si ces deux ordres de déterminations conduisaient à des nombres qui fussent entre eux dans un rapport constant. Je me hâte d'ajouter que les recherches calorimétriques de M. Favre fournissent un ensemble de matériaux dans lesquels on peut puiser déjà, et dans des conditions assez variées, l'un des deux termes de cette comparaison. C'est ainsi que M. J. Regnaud (*Recherches sur les forces électromotrices*, Paris, 1855, p. 53), après avoir trouvé que le rapport des forces électromotrices d'un couple de Grove et d'un couple de Daniell est

$$\frac{310}{479} = 4,734,$$

a pu déduire des données de M. Favre que le rapport des quantités de chaleur développées dans le couple de Grove et dans le couple Daniell est compris entre

$$\frac{46373}{23653} = 4,964 \text{ et } \frac{39624}{23653} = 4,673.$$

Ce rapprochement a conduit M. J. Regnaud à penser que la force électromotrice d'un couple devrait être proportionnelle à la somme des affinités mises en jeu dans l'action

chimique génératrice du courant. Mais, ajoute ce physicien, avant d'admettre un semblable principe comme général, il serait nécessaire de comparer un grand nombre de couples dans lesquels des métaux très différents, pris pour éléments positifs, seraient attaqués par divers liquides actifs.

La question soulevée comprend en réalité trois parties bien distinctes.

M. Joule conclut de ses expériences, que la chaleur dégagée par une pile dans son circuit est à la fois proportionnelle à sa consommation en zinc et à sa *force virtuelle*.

MM. Favre et Silbermann déduisent d'un fait expérimental isolé, mais facile à généraliser, que cette chaleur dégagée dans le circuit n'est autre que celle qui provient de l'action chimique de la pile.

De ce second point rapproché du premier, nous pouvons déjà conclure que la *force virtuelle* d'une pile doit être proportionnelle à la chaleur spécifique de combinaison de ses éléments actifs, sauf à établir sur des données expérimentales suffisamment larges ce qui n'est encore qu'une induction très plausible.

M. J. Regnaud ajoute que la force électromotrice d'un couple doit être proportionnelle aux affinités chimiques mises en jeu. Cette proposition n'a aucun rapport immédiat avec les deux autres et n'est amenée par rien. Il faut d'abord démontrer que les affinités chimiques sont proportionnelles aux quantités spécifiques de chaleur qu'elles dégagent ; or, la démonstration n'en est pas encore complète, même après les expériences de MM. Favre et Silbermann. Il faut démontrer de plus, par des expériences aussi précises que variées, que pour toutes les piles, la force électromotrice est proportionnelle à la quantité spécifique de chaleur des combinaisons qui s'y produisent.

C'est ce double travail commencé en octobre 1854 que je

me propose de résumer dans ce mémoire et dans le suivant.

Dans une série de mémoires présentés à l'Académie des sciences dans les séances du 23 avril et des 7 et 21 mai 1855, et dans lesquels j'envisageais déjà l'électricité au point de vue mécanique, et considérais la pile dans son état d'activité normale comme une machine ordinaire en équilibre, je suis arrivé, entre autres conclusions, aux suivantes :

1° Quelle que soit la nature du mouvement électrique, ondulatoire ou continu, la résistance que ce mouvement rencontre en chaque point du circuit y est proportionnelle à son intensité.

2° En chacun de ces points du circuit, le travail de cette résistance est proportionnel au carré de l'intensité du mouvement électrique.

3° Dans une pile en activité, *le travail total des résistances du circuit est proportionnel à la force électromotrice de la pile et à sa dépense utile en zinc.*

La théorie mécanique de l'électricité me ramenait donc aux lois posées par M. Joule.

Le travail résistant du circuit se traduit par de la chaleur dégagée ; il n'est lui-même que la transformation de la puissance vive électrique en puissance vive calorifique, ou chaleur. Cette chaleur déposée par seconde en chaque point du circuit, y est proportionnelle au carré de l'intensité du courant.

Ce travail résistant doit avoir son équivalent dans un travail moteur engendré dans la pile ; ce travail, comme le travail résistant qui lui est égal, est proportionnel à la force électromotrice de la pile et à sa consommation utile en zinc. Si donc on considère un courant d'une intensité telle que la consommation utile en zinc par seconde soit égale à un équivalent de zinc ; si de plus on choisit convenablement ses unités, la force électromotrice sera égale à la quantité de

travail moteur et à la quantité de travail résistant engendré par la pile et évalués en calories. Ou ce qui vaut mieux : *La puissance électromotrice d'une pile est égale à la somme totale des quantités de puissance vive qui y sont rendues disponibles par la dissolution d'un équivalent de métal dans chaque élément.*

Restait à vérifier par l'expérience ces déductions de la théorie. Les recherches calorimétriques de M. Favre fournissaient de précieux termes de comparaison qui ont été mis à profit dans un premier travail, pour lequel M. Troost a bien voulu me prêter son concours, et dont les résultats ont été communiqués à l'Institut, dans les séances du 12 avril et du 17 mai 1858. Voici les résultats de ce travail exécuté en commun.

Notre premier soin a été de fixer convenablement nos unités. Or, dans la formule $i = \frac{\Lambda}{\rho}$, d'où $\Lambda = i\rho$, Λ dépend du choix et de l'unité du courant et de l'unité de résistance. L'unité du courant a bien été choisie en partant de la quantité de zinc évaluée en équivalent qui est consommée par unité de temps ; mais le choix de l'unité de résistance est complètement arbitraire. Si donc nous voulions exprimer Q en calories, il nous fallait faire intervenir un coefficient à déterminer, et poser $\Lambda a = Q = ai\rho$. Dans la pratique, la question peut dès lors se simplifier, i et ρ rester complètement arbitraires, sauf, pour chaque cas, à déterminer convenablement a . C'est à la pile de Smée que nous avons eu recours pour cette détermination.

Je crois inutile de revenir sur la méthode que nous avons employée pour mesurer les forces électromotrices ; c'est celle dont j'ai toujours fait usage, et qui se trouve suffisamment développée dans les mémoires précédents. La pile de Smée nous a donné :

I. — Un élément platine platiné, zinc amalgamé, acide sulfurique étendu.

∞	251,5		
$\rho + 189,8$	168,3	$i = 83,45$	
$\rho + 451,0$	240,4	$i' = 41,4$	
$\rho + 189,8$	168,4		$A = 21534$
∞	251,5		
∞	251,5		
$\rho + 189,8$	168,3	$i = 83,45$	
$\rho + 341,0$	199,0	$i' = 52,5$	
$\rho + 189,8$	168,4		$EA = 21525$
∞	215,5		$E \text{ moyen} = 21530$

Or, d'après M. Favre, $Q = 18796$ pour la pile de Smée ;
donc :

$$a = \frac{18796}{21530} = 0,873.$$

Parmi les données calorimétriques de M. Favre, celles qui forment l'ensemble le plus complet au point de vue qui nous occupe, sont les chaleurs de combinaison des acides avec les bases. C'est donc par elles que nous avons commencé.

Nous avons essayé d'abord de combiner l'acide sulfurique et la potasse, en les séparant par un vase poreux et plongeant des lames de platine dans l'acide et l'alcali. Le courant étant trop faible, nous l'avons renforcé par un élément Bunsen. Mais chaque fois qu'un dégagement d'oxygène naissant a lieu dans une liqueur acide ou alcaline, des réactions secondaires et variables ont lieu, qui troublent les résultats. La méthode qui nous a le mieux réussi, a consisté à remplacer la lame de platine positive par une lame de zinc amalgamé qui se dissout dans la potasse. C'est une nouvelle action qui s'ajoute à l'autre, mais qui reste constante. La pile ainsi montée se suffit à elle-même, et jamais la quantité de zincate formée

ne peut troubler l'action de l'acide sur la potasse qui imprègne les parois du vase poreux.

Dans cette pile, l'action se décompose en deux parts : 1° double décomposition du sulfate d'eau et de l'hydrate de potasse ; 2° substitution du zinc à l'hydrogène dans l'hydrate de potasse. La somme des caloriques spécifiques de ces deux actions chimiques est égale à la force électromotrice de la pile. Celle-ci, dans nos expériences a été trouvée égale à $32630 \times 0,873 = 28486$. De plus, d'après les expériences de M. Favre, la double décomposition d'un équivalent d'hydrate de potasse et de sulfate d'eau dégage 16083 ; la substitution du zinc à l'hydrogène dans l'hydrate de potasse doit donc en dégager de son côté $28486 - 16083 = 12400$. Si nous montons d'autres piles semblables à la précédente, mais dans lesquelles l'acide sulfurique aura été remplacé par un autre acide non attaqué par l'hydrogène ; que nous désignons par Q les forces électromotrices, en calories, de ces nouvelles piles, nous aurons, pour l'action Q₁ de la potasse sur l'acide, $Q_1 = Q - 12400$.

D'après ce qui précède, la marche suivie par nous est la suivante. Nous admettons comme vraie la loi en discussion, nous empruntons à M. Favre deux de ses données pour déterminer la valeur de nos constantes. Celles-ci connues, nous déterminons par la pile seule les chaleurs spécifiques de combinaison des acides avec la potasse. Si la loi est vraie, les résultats obtenus doivent être d'accord avec ceux déduits de ses observations calorimétriques, du moins dans la limite de précision que comportent les deux méthodes. Les deux tableaux suivants contiennent en regard ces deux séries de déterminations.

Des quantités de travail moléculaire, exprimé en calories, produites par la combinaison d'une proportion d'alcali en dissolution étendue avec une proportion d'acide étendu.

II. — *Potasse.*

Acides.	Résultats fournis par le calorimètre.	Résultats fournis par la pile.
Sulfurique	16083	16083
Chlorhydrique. .	15665	15697
Bromhydrique .	15510	15525
Iodhydrique . . .	15698	15608
Oxalique	14156	14226
Tartrique	13425	13508
Acétique	13973	13955

III. — *Soude.*

Sulfurique	16120	16120
Chlorhydrique. .	15273	15408
Bromhydrique. .	15159	15186
Iodhydrique . . .	15090	14968
Acétique	13600	13670
Citrique	13178	13200
Formique	13308	13267

Le premier nombre 16083 du premier tableau nous avait servi à calculer la chaleur dégagée par la substitution du zinc à l'hydrogène dans l'hydrate de potasse, et que nous avons prise égale à 12350. Le premier nombre 16120 du deuxième tableau nous a donné de même 12368 pour la chaleur de substitution du zinc à l'hydrogène dans l'hydrate de soude.

Les nombres que nous avons obtenus par la pile ne diffèrent de ceux que M. Favre a déduits de ses résultats calorimétriques que de quantités comprises dans les limites d'incertitude de notre procédé. Une étude prolongée de la pile m'a permis, depuis, de resserrer beaucoup plus ces limites

d'incertitude. Je n'ai pas cru cependant devoir reprendre ces expériences, parce que des incertitudes du même ordre pèsent sur les résultats de MM. Favre et Silbermann; j'en citerai seulement deux exemples :

Chaleur dégagée par la combinaison d'un équivalent de potasse avec

1 équivalent d'acide sulfurique.	1 équivalent d'acide acétique.
45622	43907
45600	43968
2 équivalents d'acide sulfurique.	2 équivalents d'acide acétique.
45632	43844
45674	43715
45646	43942
45590	

Je me hâte d'ajouter que les nombres qui précèdent ne sont pas ceux qui ont été directement obtenus par MM. Favre et Silbermann, qui opéraient sur 1 gramme, et non sur un équivalent de chaque substance essayée. Leurs résultats ont dû être multipliés par l'équivalent de l'alcali, ce qui nécessairement multiplie l'erreur. Dans le calcul des forces électromotrices, il intervient des facteurs d'un ordre encore plus élevé; mais la précision que l'on peut apporter dans la détermination des données de ce calcul est telle, que la pile bien conduite devient incontestablement l'appareil calorimétrique le plus délicat que l'on puisse trouver dans les conditions où elle est applicable.

Les quantités de chaleur dégagées dans la combinaison des acides et des bases ne varient pas dans des limites très étendues; il fallait voir ce que devient dans d'autres conditions la concordance relative des résultats fournis par les deux méthodes.

IV. — *Zinc.*

1° Une pile de Smée, montée acide chlorhydrique, zinc amalgamé, platine platiné, nous a donné

$$Q = 48626$$

$$Q = 48648$$

$$\text{Moyenne. } Q = 48622$$

MM. Favre et Silbermann, en dissolvant directement du zinc non amalgamé dans de l'acide chlorhydrique, n'ont obtenu que 46373. La différence 2249 est due en partie à l'amalgamation du zinc; mais il faut certainement aussi la chercher dans une condition de leurs expériences qui nous est inconnue. Cet écart dès le début va se reproduire dans la plupart des résultats suivants :

2° La décomposition du chlorure de zinc par 2 éléments Bunsen nous a donné d'autre part :

2 éléments seuls,

$$Q = 403533.$$

2 éléments et l'aube,

$$Q' = 41537$$

$$Q' = 41534$$

$$\text{Moyenne. } 41536$$

Le travail négatif de décomposition du chlorure de zinc est donc :

$$Q - Q' = 62000 \quad \text{F et S } 56667.$$

3° Dans la pile de Smée il y a substitution du zinc à l'hydrogène dans l'acide chlorhydrique :

$$\text{Cl } \frac{\text{Zn}}{\text{H}} = 18622$$

$$\text{Cl Zn} = 62000$$

d'où

$$\text{Cl H} = 43378 \quad \text{F et S } 40492.$$

Le nombre 40192 a été obtenu par MM. Favre et Silbermann en combinant directement le chlore à l'hydrogène, ce qui leur a donné 23783, puis en dissolvant de l'acide chlorhydrique sec dans de l'eau distillée, ce qui leur a donné 16409, et en faisant la somme de ces deux nombres. Or, quand on considère combien il est difficile de dessécher complètement l'acide chlorhydrique gazeux, on peut admettre que le nombre 16409 est un peu faible. Nos résultats précédents le porteraient à 19600.

4° La formation du chlorure de zinc peut se décomposer en plusieurs parties distinctes : l'oxydation du zinc et l'hydratation de l'oxyde, résultant de la décomposition de l'acide chlorhydrique hydraté, et la double décomposition de l'hydrate d'oxyde de zinc et de l'acide chlorhydrique hydraté. Nous aurons ainsi :

$$\begin{array}{l} \text{ZnO,HO} + 8307 = 62000 \\ \text{d'où} \quad \text{ZnO,OH} = 53693 \quad \text{F et S 47744.} \end{array}$$

Mais si à ce dernier nombre 47744 nous ajoutons la différence $19600 - 16409 = 3191$, il vient, F et S 50935, qui ne diffère de notre nombre 53693 que d'une quantité à peu près égale à l'écart des nombres 18622 et 16373.

D'après la manière même dont MM. Favre et Silbermann ont opéré, l'écart entre les nombres 62000 et 53693 serait la somme des deux précédents.

V. — Cuivre.

Une pile montée protochlorure de cuivre, cuivre, acide chlorhydrique, zinc amalgamé, nous a donné :

$$\begin{array}{l} Q = 23560 \\ Q = 23431 \\ \text{Cl} \frac{\text{Zn}}{\text{Cu}^2} = 23496 \\ \text{ClCu}^2 = 38504. \end{array}$$

La même expérience faite sur le bichlorure de cuivre, donne

$$\text{ClCu} = 34062 \quad \text{F et S } 34500.$$

VI. — Fer.

MM. Favre et Silbermann donnent pour le chlorure de fer dissous, 53350.

Une pile montée fer, acide chlorhydrique, platine platiné, nous a donné :

$$Q = 4063$$

$$3994$$

$$\text{Cl} \frac{\text{Fe}}{\text{H}} = 4028$$

$$\text{ClFe} = 47406$$

Or, l'affinité du fer dépend essentiellement de l'état moléculaire du métal. Dans un travail ultérieur dont les résultats sont compris dans le mémoire suivant, j'ai trouvé pour la combinaison du fer avec SO^4 .

Fer naissant sur mercure.....	72180
Fer naissant sur fer en grumeaux adhérents.....	62820
Tôle anglaise.....	53440
Tôle des Ardennes.....	53520
Tôle d'acier trempé doux.....	53940

Et avec l'acide chlorhydrique :

Tôle d'acier trempé doux.....	48160
Tôle des Ardennes.....	48400
Tôle anglaise.....	48700

Le fer sur lequel auraient opéré MM. Favre et Silbermann serait du fer très pur et très doux.

VII. — *Plomb.*

Une pile montée plomb, chlorure de plomb, zinc amalgamé, acide chlorhydrique, nous a donné :

$$\begin{aligned}
 Q &= 44475 \\
 &44366 \\
 \text{Cl } \frac{\text{Zn}}{\text{Pb}} &= 44422 \quad . \\
 \text{Cl Pb} &= 62000 - 44422 = 50579.
 \end{aligned}$$

Ce nombre est un peu trop fort à cause de l'acide chlorhydrique qui imprégnait le chlorure de plomb. Le nombre exact est :

$$\text{Cl Pb} = 49820.$$

MM. Favre et Silbermann ont trouvé 44730 en dissolvant de l'oxyde de plomb anhydre dans l'acide chlorhydrique. En admettant la correction que nous avons indiquée plus haut sur l'acide chlorhydrique, ce nombre deviendrait 47922, très rapproché du mien.

Les nombres suivants

MD et T	F et S
ClK = 88646	97090
ClNa = 88854	94325

ne peuvent être comparés entre eux, attendu que nous avons opéré sur des amalgames, tandis que MM. Favre et Silbermann ont opéré sur les métaux libres.

Les comparaisons qui précèdent me paraissent fournir une démonstration suffisante de la loi suivante fournie par la théorie.

La puissance électromotrice d'une pile est exactement proportionnelle :

1° *A la somme algébrique des travaux moléculaires spécifiques des combinaisons chimiques qui s'y produisent.*

2° *A la somme des travaux résistants que le courant subit dans son circuit ou en dehors de lui.*

3° *A la quantité de chaleur que ce même courant développe dans son circuit, les résistances extérieures au circuit étant supposées nulles, et les actions chimiques produites accidentellement ou normalement entrant dans l'expression de la puissance électromotrice.*

4° *Proportionnelle enfin à la quantité de chaleur qui provient des travaux moléculaires des combinaisons effectuées.*

Ces quatre propositions ne forment en réalité qu'une seule et même loi. Dans la pile de Smée, par exemple, la substitution de Zn à H rend disponible une quantité de puissance vive équivalente à 18 796 calories : c'est la puissance électromotrice de la pile. Cette puissance vive se manifeste dans le circuit sous forme de mouvement électrique ; ce mouvement éprouve des résistances dont l'effet est de transformer graduellement la puissance vive électrique en puissance vive calorifique ou chaleur. Quand rien n'est consommé au dehors, l'équivalence est rigoureuse entre le travail chimique spécifique ou la puissance électromotrice de la pile et la chaleur dégagée dans le circuit par le courant provenant de la dissolution utile d'un équivalent de zinc.

Une autre manière de vérifier la même loi consiste à l'admettre résolument, à l'appliquer dans tous les cas où son application est possible, et à soumettre les résultats obtenus à toutes les comparaisons que la physique et la chimie permettent d'établir. C'est ce que nous avons fait M. Troost et moi, dans le travail dont je donne en ce moment l'analyse et dont les résultats sont renfermés dans le tableau suivant.

On remarquera des différences sensibles entre ces résultats et ceux qui ont été publiés dans les *Comptes rendus de l'Académie des sciences* ; c'est que dans nos premiers calculs nous étions partis du nombre 18456 pour la puissance électromotrice de la pile de Smée, au lieu de 18796, et que nous avons négligé de tenir compte de l'influence des variations de température. J'ai donc dû reprendre tous les calculs ; toutefois les corrections dues à la température conservent un peu d'incertitude parce que cette température n'a pas été notée d'une manière assez régulière. J'ai repris ce travail ultérieurement et dans de meilleures conditions ; néanmoins les nombres qui suivent présentant déjà un assez grand degré d'approximation et ne m'appartenant pas à moi seul, j'ai cru ne pouvoir pas les laisser de côté.

Tableau des quantités de travail moléculaire spécifique exprimé en calories produites dans la formation des chlorures métalliques dissous.

	CIM ²	CIM	CIM ³
Hydrogène.....	»	43378	»
Potassium.....	»	88646	»
Sodium.....	»	88851	»
(*) Aluminium.....	»	»	53080
(*) Manganèse.....	»	49400	»
(*) Fer.....	»	47406	40040
(1) Cobalt.....	»	55035	»
(1) Nickel.....	»	54644	»
Zinc.....	»	62000	»
Cadmium.....	»	55954	»
Étain.....	»	48900	»
Plomb.....	»	50577	»
Bismuth.....	»	»	37764
Antimoine.....	»	»	36424
Cuivre.....	38500	34062	»
Mercure.....	35676	32030	»
Argent.....	»	33840	»
Palladium.....	»	37785	»
Platine.....	»	27364	»
Or.....	»	»	13124

Les nombres contenus dans ce tableau ne sont pas tous

également comparables. Les uns ont été obtenus en décomposant le sel correspondant par la pile ; le métal obtenu était à l'état naissant, surtout s'il était reçu sur le mercure qui empêchait son agrégation ; d'autres ont été obtenus en attaquant le métal amalgamé. Dans ces deux cas, la comparaison est possible ; mais certains métaux ont été attaqués à l'état métallique : tels sont l'aluminium, le manganèse, le fer. Les résultats obtenus pour ces métaux sont trop faibles de toute la quantité de puissance vive qu'ils perdent en passant de l'état de métal naissant à l'état de métal agrégé compacte. Or, cette quantité de puissance vive dépasse 20 000 calories pour le fer, et quoiqu'un peu moindre, elle est encore très considérable pour le manganèse et l'aluminium. Ces trois métaux seraient donc classés beaucoup trop bas d'après les nombres qui leur correspondent dans le tableau ci-dessus.

La même observation s'applique au cobalt et au nickel, qui ont bien été réduits de leur chlorure, mais qui ont été reçus sur une lame de platine où ils ont pris déjà un certain degré de cohésion. Toutefois la différence est moins grande pour ces deux derniers métaux.

A part ces restrictions qui sont d'ailleurs confirmées par les données de la chimie et qui disparaîtront dans le mémoire suivant, nous voyons que les rapports des travaux spécifiques de chloruration des métaux représentent assez exactement les rapports des affinités de ces métaux pour le chlore.

Je puis donc ajouter :

5° *Les affinités chimiques des corps sont proportionnelles aux quantités de puissance vive ou de chaleur qui résultent de leurs combinaisons chimiques par équivalent.* Cette conclusion ressortira plus nette encore du mémoire suivant, où la pile sera livrée à ses seules ressources, et pour lequel je n'emprunterai à M. Favre qu'un seul nombre, 48796.

SEPTIÈME MÉMOIRE.

De l'emploi de la pile comme appareil calorimétrique.

La pile, dans les conditions très nombreuses où elle est applicable, forme l'appareil calorimétrique le plus délicat et le plus précis qui soit entre les mains du physicien. Elle permet d'opérer sur quelques milligrammes de matière ; mais, par cela même, elle exige les plus grandes précautions dans son emploi. Aussi, depuis Ohm et Fechner jusqu'à M. du Moncel, voyons-nous les physiciens revenir presque périodiquement sur la variabilité des constantes de la pile, qui dès lors ne seraient plus des constantes. Si dans une pile de Smée en activité on venait à jeter quelques fragments de sulfate de cuivre, nul ne se croirait en droit d'admettre que les constantes de la pile de Smée aient varié ; la pile aurait changé de nature. Or, ce sont des faits de ce genre qui se produisent dans les piles ordinaires en service courant : tout y est perpétuellement mobile, nature des liqueurs, température de la pile et de son circuit, état des surfaces, etc. Qu'en se plaçant au point de vue industriel et pratique, on admette la variation des constantes de ces piles, je le conçois. Au point de vue scientifique je ne puis m'y résoudre. Chaque fois que dans mes piles une variation se produit, j'en recherche la cause, et généralement je la trouve et l'écarte.

De quelque façon qu'on s'y prenne, la mesure de la puis-

sance électromotrice A d'une pile ne donne qu'un nombre proportionnel à la somme totale des travaux moléculaires spécifiques qui s'y produisent, proportionnel par conséquent à la quantité de chaleur Q , qui est la représentation de ce travail. Je pose donc $A = \frac{Q}{a}$, a étant un paramètre dépendant des unités adoptées et qu'il faut déterminer par une expérience directe.

C'est à la pile de Smée, la plus simple de toutes et la plus facile à replacer dans des conditions identiques, que je me suis adressé pour la fixation de a . La pile de Smée, d'ailleurs, est la seule qui ait été l'objet d'expériences calorimétriques directes de la part de MM. Favre et Silbermann. Je laisse ici de côté et l'unité du courant, et l'unité de résistance. Ces unités peuvent être quelconques; pourvu qu'elles restent invariables, elles viennent se noyer dans le paramètre a , qui reste lui-même invariable.

Or, plus de 500 déterminations de la force électromotrice de piles de Smée placées dans des conditions variables ne m'ont pas donné dix résultats concordants. Je me serais donc trouvé arrêté dès le début de mon travail, si je n'avais pu discerner et éliminer les causes de ces écarts, causes qui pourraient se reproduire avec plus ou moins d'activité dans une pile quelconque. Il m'est donc indispensable de commencer ce mémoire par une discussion complète de la pile de Smée, et par l'indication des causes d'erreur qui peuvent influencer la mesure de sa puissance électromotrice.

La méthode que je préfère à toute autre dans l'évaluation des puissances électromotrices est la méthode primitive adoptée par M. Pouillet. C'est de toutes incontestablement la plus simple, et sa précision n'est limitée que par le degré de précision apporté dans la mesure des déviations de l'aiguille aimantée; aussi a-t-elle été employée par les principaux

physiciens avec des modifications plus ou moins heureuses, mais qui n'en *changent* pas le caractère principal.

ρ étant la résistance réduite et fixe de la pile, et r une résistance additionnelle connue, je pose :

$$i = \frac{1}{a} \frac{Q}{\rho} \qquad i' = \frac{1}{a} \frac{Q}{\rho + r}$$

d'où

$$\frac{Q}{a} = \frac{i i' r}{i - i'}$$

ρ disparaît, tout porte sur les intensités du courant i et i' et sur la résistance additionnelle r .

Toutefois il est bien évident que cette dernière formule n'est vraie qu'à la condition que ρ garde même valeur dans les deux observations.

1° *Influence de la température de la pile.*

Il faut donc d'abord que la température de la pile n'ait pas varié sous l'influence du courant pendant la durée totale de l'expérience. Mes piles sont renfermées dans des vases de verre à parois minces plongeant dans un réservoir plein d'eau; l'intensité des courants y est toujours faible; enfin les expériences sont croisées pour plus de sécurité.

2° *Influence du dépôt gazeux effectué sur la lame négative par l'action du courant.*

Une bonne partie de la résistance ρ est due généralement au dépôt d'hydrogène qui a lieu sur le métal négatif de la pile. Il faut qu'elle soit annulée, ou du moins qu'elle soit indépendante de l'intensité du courant. Le platine platiné

satisfait très bien à cette condition. On s'en assure en mesurant $\frac{Q}{a}$ à l'aide d'intensités i et i' que l'on fait varier dans d'assez grandes limites, ce à quoi on arrive par des changements convenables apportés à r à l'aide de conducteurs métalliques supplémentaires. Toute autre chose égale d'ailleurs, $\frac{Q}{a}$ reste constant quand le métal négatif est du platine platiné ou du charbon des cornues bien pur, comme je l'ai montré dans mon cinquième mémoire. Il varie beaucoup, au contraire, quand on emploie du platine blanc, de l'argent, de l'or, du mercure, du cuivre... Le platine platiné doit être préféré à tout autre, à cause de sa pureté, pour le dégagement d'hydrogène. Il faut avoir recours au charbon des cornues pour le chlore, le brome, l'iode, le cyanogène et même l'oxygène. Les dimensions de ces lames sont sans importance quand il n'y a pas d'air condensé à leur surface ou dissous dans la pile.

3° Influence de la température du circuit.

Les deux conditions qui précèdent suffisent pour assurer la constance de $\frac{Q}{a}$ pendant la durée d'une série d'expériences; mais si la température a changé d'une manière notable d'une série à l'autre, les résultats obtenus ne seront plus comparables entre eux, parce que dans l'expression $\frac{Q}{a} = \frac{ii'r}{i-i'}$, r aura varié en valeur absolue, quoique son expression numérique reste la même. Il faut donc que le coefficient d'accroissement de conductibilité de r avec la température soit exactement connu, et qu'on apporte à la valeur de r les cor-

rections relatives aux variations de température. Dans tout ce qui suit,

$$r = 100 (1 + 0,00249 t);$$

les trois conditions qui précèdent étant remplies, toute variation de $\frac{Q}{a}$ porte sur Q , et indique un changement réel dans la puissance électromotrice de la pile. Voici les principales causes qui peuvent amener ce changement.

4° Influence des gaz dissous dans la pile.

Une des causes les plus importantes de la variation de la pile de Smée et de la plupart des autres piles provient de l'air qui s'y dissout. Le zinc et le platine étant hors de l'eau acidulée, si l'on vient à faire plonger cet élément dans l'acide, on voit apparaître un courant d'une grande énergie relative qui décroît graduellement jusqu'à ce que l'hydrogène apparaisse en bulles sur le platine et même assez longtemps après. Cette apparition d'hydrogène est très lente à se produire quand la résistance du circuit est grande. Après que le dégagement est bien établi, si l'on interrompt le circuit quelques minutes et qu'on le rétablit, l'apparition des bulles d'hydrogène est au contraire rapide, et la variation du courant peu marquée. Ce dernier effet se reproduit lorsque le platine platiné n'ayant pas servi a été plongé dans l'acide, et ainsi placé sous le vide pendant un temps assez long pour que le dégagement du gaz qui apparaît à sa surface ait eu le temps d'arriver à sa fin. Ces phénomènes ont une explication facile. L'air atmosphérique se condense à plusieurs atmosphères sur tous les métaux en contact avec lui. L'immersion de ces métaux dans l'eau ne fait pas disparaître ce gaz. Il suffit, pour s'en assurer, de prendre une lame métallique quel-

conque, de la laisser séjourner quelques heures dans de l'eau, et de placer ensuite le tout dans le vide. Il faut plusieurs heures avant que tout dégagement gazeux ait cessé. Or tant qu'il reste de l'oxygène sur le platine, au lieu d'une pile de Smée, on a une espèce de pile de Grove, zinc et oxygène, dont la puissance électromotrice est deux ou trois fois plus grande que celle de la pile de Smée.

L'affaiblissement graduel de la pile se prolonge même beaucoup au delà du moment où toute trace d'oxygène a disparu sur le platine, lorsque l'eau acidulée n'a pas été primitivement purgée d'air. L'agitation que le dégagement du gaz produit dans la liqueur amène sans cesse au contact du platine des couches de liquide aérées, et par suite de l'oxygène. J'en ai cité déjà un exemple dans mon cinquième mémoire. En voici un second.

Dans une dissolution d'acide sulfurique pur étendue d'eau pure au dixième, j'ai plongé parallèlement une lame de zinc amalgamée et une lame de platine platiné. Rien n'a été fait pour purger d'air ni la dissolution, ni les lames. Après avoir établi les communications jusqu'à ce que l'hydrogène apparût abondamment sur le platine, j'ai mesuré la puissance électromotrice de la pile de cinq en cinq minutes. Voici les résultats que j'ai obtenus :

Q = 19090
 18970
 18810
 18710
 18680

Les deux premiers sont exagérés par la présence de l'oxygène dissous ; le troisième est à très peu près juste ; le quatrième et surtout le cinquième sont affaiblis par une autre cause qui commence à se manifester, et que nous allons examiner.

5° *Influence du sel de zinc formé.*

L'action du sulfate de zinc dissous dans la pile de Smée est inverse de la précédente. Tant que le sel n'arrive pas au platine, rien n'est changé. Le sel et l'acide, tous deux bons conducteurs, quoique à des degrés divers, sont tous les deux décomposés dans la proportion où ils conduisent; mais la décomposition du sel de zinc se faisant dans la liqueur, elle est immédiatement suivie d'une recombinaison; sur le platine où se termine l'action définitive, il n'y a que dépôt d'hydrogène, et le travail moléculaire se réduit à la substitution de Zn à H dans SO^4, H , qui constitue un travail total constant. Mais que le sel de zinc touche le platine, du zinc sera réduit sur ce métal, et à $\text{SO}^4 \frac{\text{Zn}}{\text{H}}$ se substituera en certaine proportion $\text{SO}^4 \frac{\text{Zn}}{\text{Zn}}$, correspondant à un travail nul.

Il est très vrai que le zinc qui arrive sur le platine n'y reste pas, il se redissout immédiatement; mais il se fait alors sur le platine une pile locale dont le courant ne profite pas au courant général; l'intensité de ce dernier est la même que si le zinc restait en dépôt sur le métal négatif. En voici quelques exemples.

La pile de Smée précédente a été remontée à neuf avec une dissolution purgée d'air. Après quelques minutes d'activité continue, je trouve :

$$Q = 48800$$

Pendant l'action il s'est formé une très petite quantité de sulfate de zinc. La liqueur est agitée pour opérer le mélange. Il vient alors :

$$Q = 48560 \\ 48550$$

Je dissous dans la liqueur quelques décigrammes de sulfate de zinc pur :

$$Q = 17990$$

Je remonte la pile de la manière suivante. Un creuset de platine platiné forme le métal négatif; j'y verse de l'eau acidulée par l'acide sulfurique, préparation précédente, et j'y plonge verticalement la même lame de zinc amalgamé. Dès que le courant passe, des stries, dues au sulfate de zinc formé, coulent le long du zinc, descendent verticalement au fond du creuset, puis s'élèvent le long de ses parois internes aidées dans ce mouvement par l'ascension de l'hydrogène. Quelque faible que soit la quantité de sulfate de zinc formé, c'est donc sur le platine qu'elle se trouve. J'obtiens :

$$Q = 18090$$

$$18020$$

Un peu de sulfate de zinc a été ajouté et la liqueur agitée :

$$Q = 18060$$

$$17990$$

Malgré l'accroissement du sel de zinc, l'agitation a fait un peu remonter la pile, parce que la couche de sel en contact avec les parois du creuset de platine avait en réalité diminué.

Une nouvelle dose de sulfate de zinc a donné :

$$Q = 17740$$

$$Q = 17540$$

La millième partie à peine de l'acide sulfurique avait été consommée. L'effet est encore beaucoup plus prononcé lorsque, au lieu de sel de zinc, c'est un sel alcalin qui se

trouve au contact du platine. Ce sel est décomposé comme le sel de zinc, et il consomme encore plus de travail moléculaire pendant cette décomposition que ne le fait le sel de zinc, bien que le métal alcalin ne reste pas plus que le zinc sur le platine. Cette influence des sels en dissolution dans la pile est certainement la cause la plus active de l'affaiblissement graduel de toutes les piles et de la variation apparente de leurs constantes. On doit donc l'éviter avec le plus grand soin. On ne peut évidemment pas empêcher le zinc de se dissoudre, mais on peut empêcher son sel d'arriver jusqu'au platine. Le paragraphe suivant va nous montrer jusqu'où la précaution doit être poussée sur ce point.

6° *Influence de la nature de l'eau.*

Une pile de Smée, montée à la manière ordinaire avec une dissolution à 10 pour 100 d'acide pur dans l'eau pure, m'a donné :

$$Q = 48800$$

La même pile, montée avec le même acide dissous en même proportion dans de l'eau ordinaire de Paris au lieu d'eau distillée, m'a donné :

$$Q = 47830$$

$$47860$$

Cet abaissement si marqué de la valeur de Q tient évidemment aux substances salines qui sont contenues dans l'eau ordinaire.

7° *Influence du degré de pureté de l'acide.*

L'expérience précédente a été reprise en substituant de

l'acide sulfurique ordinaire du commerce à de l'acide pur dans l'eau ordinaire. J'ai trouvé :

$$Q = \begin{array}{r} 18000 \\ 18040 \end{array}$$

Il y a eu accroissement dans la valeur de Q , dû sans doute aux traces de composés nitreux que contient l'acide ordinaire.

8° *Influence du degré de concentration de l'acide.*

Le degré de concentration de l'acide sulfurique exerce sur la puissance électromotrice de la pile de Smée une influence dont il est aisé de se rendre compte. C'est l'acide et non l'eau qui conduit et est décomposé. Or la décomposition de SO^4, H en SO^3, O et H entraîne l'absorption : 1° de la chaleur que dégage la combinaison de O avec H ; 2° de la chaleur que dégage la combinaison de SO^3 avec HO ; 3° de la chaleur que dégage la dissolution de SO^4, H dans l'eau. Les deux premières quantités de chaleur sont fixes ; la troisième varie avec le degré de concentration de l'acide.

Voici le tableau résumé des résultats que j'ai obtenus :

	gr.	$Q =$
Eau, 400 grammes. Acide SO^4, H :	4,17	48740
—	2,42	48760
—	3,79	48800
—	7,22	48800
—	15,80	49130
—	25,07	49270
—	50,00	20340
—	100,00	20650

De 4 à 15 pour 100 d'acide, Q change extrêmement peu. C'est la proportion de 40 pour 100 que je crois la plus convenable et à laquelle je m'arrête.

9° *Influence de la nature et de l'état du zinc.*

Chacun sait que le zinc amalgamé donne des piles plus fortes que le zinc non amalgamé. La différence tient surtout à ce que le zinc amalgamé est dans un état de désagrégation qui a déjà exigé l'emploi d'un certain nombre de calories qu'il devient inutile de lui fournir, et qu'il faut au contraire retrancher du travail de combinaison du zinc avec l'acide lorsque le zinc n'a pas été amalgamé à l'avance. L'état de l'amalgame n'est pas non plus sans importance, et il en est de même de la nature du zinc.

Une pile de Smée montée avec une dissolution à 10 pour 100, et une lame de zinc pur amalgamé, et dont l'amalgame était cristallin sans excès de mercure, m'ayant donné :

$$Q = 48800$$

une pile montée avec la même dissolution et une lame de zinc ordinaire du commerce amalgamée, l'amalgame dans le même état, m'a donné :

$$Q = 49000$$

Ce nombre varie avec l'échantillon de métal employé.

En remplaçant le zinc amalgamé par un amalgame liquide de zinc pur placé au fond de ma cloche A, j'ai au contraire obtenu les résultats suivants :

$$\begin{array}{r}
 Q = 48559 \\
 \quad 48556 \\
 \quad 48557 \\
 \hline
 \text{Moyenne. } 48557
 \end{array}$$

Un bâton de zinc pur amalgamé très récemment avec excès de mercure m'a donné de même :

$$\begin{array}{r} Q = 18546 \\ \quad 18538 \\ \hline \text{Moyenne. } 18542 \end{array}$$

Ces deux moyennes ne diffèrent que dans les limites des erreurs possibles des expériences.

10° *Influence des vases poreux.*

La nécessité d'empêcher le sel de zinc d'arriver au contact du platine m'a fait revenir aux vases poreux ; mais toutes les fois que j'ai opéré sur des vases de terre cuite, j'ai eu beaucoup de peine à obtenir des résultats concordants. Ces vases doivent être lavés avec le plus grand soin et pendant longtemps à l'eau acidulée, placés pendant plusieurs heures dans le vide, et ne servir qu'une fois, parce qu'il est presque impossible de les débarrasser du sel de zinc dont ils s'imprègnent. Je préfère donc de beaucoup faire usage de baudruche, que j'attache avec un fil blanc de lin ou de coton à l'extrémité d'un tube de verre.

Une baudruche prise sur un vieux ballon ayant servi plusieurs années à contenir de l'hydrogène m'a donné avec une lame de zinc amalgamé :

$$Q = 18590$$

Je devais m'y attendre ; mais cette baudruche, ayant été lavée avec soin, m'a donné :

$$Q = 18800$$

Une baudruche simple, achetée fraîche chez le charcutier,

lavée à l'eau, étalée humide sur une toile cirée et séchée sans autre préparation, m'a donné :

$$\begin{array}{r}
 Q = 48820 \\
 48790 \\
 \hline
 \text{Moyenne. } 48800
 \end{array}$$

Lorsqu'on a égard aux nombreuses causes perturbatrices qui précèdent et qu'on les évite, on obtient des résultats qui concordent dans la limite de précision de la méthode, limite que je ferai bientôt connaître.

FIG. 3.

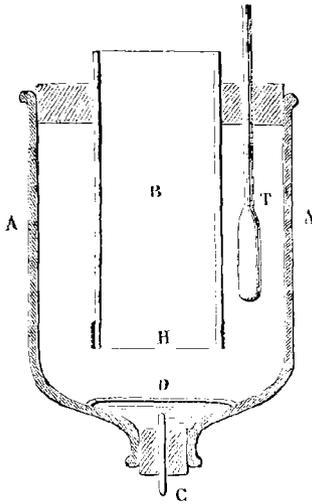
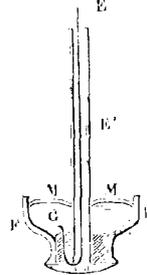


FIG. 4.



Voici comment je monte ordinairement mes piles de Smée. Une cloche A, de 5 centimètres environ de diamètre sur 8 de hauteur (fig. 3), a sa tubulure fermée par un bouchon de liège recouvert d'une couche de cire à cacheter rouge et traversé par un fil de platine C. Cette cloche est posée sur un godet plein de mercure dans lequel plonge le platine.

Dans la cloche est suspendu par un bouchon de liège verni un tube de verre B dont l'extrémité inférieure est fermée par une baudruche. Je remplis la cloche aux deux tiers d'eau acidulée. Je verse également de l'eau acidulée dans le tube de verre, de manière que le liquide s'y élève de 1 à 2 centimètres au-dessus de son niveau extérieur. Le tout est placé sous le vide, les liqueurs sont renouvelées et remises sous le vide, puis une dernière fois l'eau acidulée du tube est remplacée par une dissolution semblable purgée d'air à l'avance.

Lorsque je veux monter cette pile à la manière ordinaire, je suspends à deux pinces montées sur un pied une lame de zinc pur amalgamé et une lame de platine platiné, et je les descends dans l'acide de manière que le platine plonge dans le tube de verre et le zinc en dehors. A cet effet, le bouchon qui porte le tube a été coupé sur un côté. Lorsque je veux substituer l'amalgame de zinc au zinc amalgamé, je supprime la lame de zinc, et je verse l'amalgame au fond de la cloche de manière qu'il recouvre le fil de platine, qui devient alors le pôle négatif. Dans les deux cas, le platine a été purgé d'air par le vide.

Je vais transcrire ici le détail de l'une des expériences faites avec cette pile, montée de la première manière avec une lame de zinc amalgamé, et qui m'ont servi à déterminer la valeur de mon paramètre α .

	$t = 10^{\circ},6$	$r = 102,639$	
∞	249,7		
$\rho + r$	179,1	$i = 120,6$	
ρ	129,1	$i' = 70,7$	
$\rho + r$	178,9		
∞	249,7		

La valeur de r , ramenée à l'unité normale, est :

$$r = 28,596 (1 + 0,00249 t).$$

L'intensité du courant ramenée à l'unité normale est de même $I = 5,235 i$. Pour simplifier les calculs, je supprime cette dernière correction, qui n'est peut-être plus exacte en ce moment, des réparations faites à mon laboratoire m'ayant forcé de déplacer ma boussole. Je pose également $r = 100 (1 + 0,00249 t)$, ce qui, pour la température $10^{\circ},6$, devient $r = 102,64$.

Les corrections négligées sont englobées dans le calcul suivant de a . Je pose donc :

$$\frac{Q}{a} = \frac{420,6 \times 70,7 \times 102,64}{420,6 - 70,7} = 17537,$$

d'où, en prenant $Q = 18796$,

$$a = 1,0719.$$

La moyenne de plusieurs opérations de ce genre est 1,0716. Reste à déterminer la limite de précision des expériences. La lecture des déviations se fait à 0,1 près. Je vais forcer de 0,1 la déviation la plus grande et diminuer de 0,1 la déviation la plus faible. Il vient ainsi :

$$\frac{Q}{a} = \frac{420,7 \times 70,6 \times 102,64}{420,7 - 70,6} = 17458.$$

La différence est de 80, soit de $\frac{1}{200}$. Les erreurs sont très souvent moindres, quelquefois plus fortes lorsque la boussole est trop agitée. Il faut alors multiplier les expériences, qui deviennent assez laborieuses parce qu'il faut en même temps renouveler les liqueurs. Du reste, si l'on examine les résultats obtenus avec les plus grands soins par MM. Favre et Silbermann, on y trouve même degré d'incertitude. La com-

bustion de l'hydrogène a en effet donné à ces habiles physiciens :

34540
34443
34460
34570
34340
34442
<hr style="width: 50px; margin: 0 auto;"/>
Moyenne 34462 ou 34460

Dans tout le cours de ce mémoire, j'ai pris

$$Q = 48796,$$

pour la pile de Smée, zinc pur amalgamé, platine platiné et acide sulfurique pur étendu de dix fois son poids d'eau distillée.

$$a = 1,0746$$

Toutefois, lorsque je veux vérifier ma boussole, je préfère l'amalgame liquide de zinc pur au zinc pur amalgamé. Dans ce cas

$$Q = 48562$$

a est resté sensiblement constant et égal à 1,0746 pendant tout le cours de l'année, hiver et été.

Dans les nombreuses déterminations que j'ai faites de la quantité de puissance vive ou chaleur rendue disponible ou consommée dans les actions chimiques provoquées par moi, le mode opératoire a varié suivant la nature des substances à l'étude. Toutes les fois que j'ai pu monter avec elles des espèces de piles de Smée ou de Daniell, je l'ai fait; dans le cas contraire, j'ai formé avec elles des auges que j'ai introduites dans le circuit d'une pile aussi constante que possible, en partant de ce principe établi dans mon cinquième

mémoire, que la variation produite dans la puissance électromotrice de la pile par l'addition de l'auge, est la représentation exacte de la somme algébrique des travaux spécifiques ou des quantités de chaleur résultant des combinaisons chimiques effectuées dans cette auge. Dans ce cas, la pile qui m'a fourni le meilleur service, et que je recommande pour toutes les recherches analogues aux miennes, est une pile au sulfate de bioxyde de mercure. Un godet de charbon des cornues, de 10 centimètres de diamètre intérieur sur 7 de hauteur, contient un vase poreux de 7 centimètres de hauteur sur 3 à 4 de diamètre. A l'intérieur du vase poreux plein d'acide sulfurique au dixième plonge un bâton de zinc amalgamé ; à l'extérieur du vase poreux se trouve le même liquide dans lequel je verse quelques pincées de sel de mercure. Cette pile est d'une régularité remarquable dans sa marche ; son affaiblissement graduel et lent n'est dû qu'à la filtration du sulfate de zinc formé du vase poreux dans le vase de charbon. Pendant un service de quinze jours, et sans que je m'en sois occupé, sa puissance électromotrice n'est descendue que de 37450 à 37165 ; un mois après elle était encore de 36284, et, ce qui est le plus important, c'est que ses variations accidentelles sont nulles, qualité qu'on ne retrouve ni dans la pile de Daniell, ni même dans la pile de Bunsen, du moins au même degré.

Le zinc et l'hydrogène étant les deux métaux qui me servent le plus fréquemment d'auxiliaires, c'est par eux que j'ai commencé mon travail. Afin d'abrégé ce mémoire, je me contenterai de citer les résultats, renvoyant aux mémoires originaux déposés à l'Institut le lecteur qui serait désireux d'étudier les résultats bruts fournis par l'expérience et de faire la vérification des calculs.

ZINC.

Sulfate de zinc. — Du sulfate de zinc pur dissous dans de l'eau distillée a été décomposé par la pile; le zinc a été recueilli dans du mercure pur placé dans le godet (fig. 4); l'oxygène se dégageait librement sur du charbon pur séparé du godet par une baudruche fixée à l'extrémité inférieure d'un tube de verre. La dissolution et le mercure ayant été préalablement purgés d'air par le vide, la perte de puissance électromotrice de la pile par l'introduction de l'auge dans le circuit a été de

	64480	
	64444	
Moyenne	64462	$\text{SO}^4\text{Zn} = 64462$

Des expériences citées dans mon cinquième mémoire donnent pour la résistance au passage du zinc ordinaire à l'amalgame de zinc 1210. Le zinc, ordinaire en lame donne donc, en se dissolvant dans l'acide, 1210 calories de moins que le zinc en amalgame, d'où je déduis pour le zinc ordinaire $\text{SO}^4\text{Z} = 63250$.

Nitrate de zinc. — La même expérience faite dans les mêmes conditions sur le nitrate de zinc m'a donné :

	62443	
	62401	
Moyenne	62407	$\text{AzO}^6\text{Zn} = 62407$.

Chlorure de zinc. — Le chlorure de zinc a d'abord été traité comme les sels précédents, le chlore sur le platine, et m'a donnée

55682.

Comme le dégagement du chlore sur le platine était très

faible et nullement en rapport avec l'intensité du courant, que le platine platiné devait être attaqué par le chlore naissant, j'ai remplacé le métal par du charbon des cornues purifié par le chlore; j'ai alors obtenu les résultats suivants :

$$\begin{array}{r} 62265 \\ 62293 \\ \hline \text{Moyenne } 62279 \end{array} \quad \text{ClZn} = 62279.$$

HYDROGÈNE.

Sulfate d'hydrogène. — Dans une première série d'expériences, j'ai opéré sur le sulfate d'hydrogène comme sur le sulfate de zinc, si ce n'est que le godet A était remplacé par une lame de platine platiné. J'ai obtenu ainsi les deux nombres suivants :

$$\begin{array}{r} 45293 \\ 45469 \\ \hline \text{Moyenne } 45381 \end{array}$$

Mais si la dissolution neutre de sulfate de zinc est peu favorable à la production de l'eau oxygénée, il n'en est plus de même de la dissolution acide de sulfate d'hydrogène. Il y avait donc dans cette expérience une cause d'erreur que j'ai dû éviter. Il suffisait pour cela d'absorber l'hydrogène par le zinc, et de substituer à l'auge une véritable pile de Smée dans laquelle, pour conserver les mêmes conditions expérimentales, le zinc amalgamé fût remplacé par un amalgame de zinc pur. J'ai ainsi obtenu les nombres suivants avec du zinc amalgamé :

$$\begin{array}{r} 18809 \\ 18800 \\ 18803 \\ \hline \text{SO}^4 \frac{\text{Zn}}{\text{H}} = 18812 \end{array}$$

et avec un amalgame pur de zinc :

$$\begin{array}{r} 48579 \\ 48550 \\ 48557 \\ \hline \text{SO}^4 \frac{\text{Zn}}{\text{H}} = 48562 \end{array}$$

De ce dernier nombre je tire

$$\text{SO}^4\text{H} = 45910.$$

Nitrate d'hydrogène. — Cette dernière méthode a dû encore être modifiée pour le nitrate d'hydrogène, qui ne peut supporter le contact de l'hydrogène naissant. J'ai laissé la dissolution d'acide sulfurique étendu dans le tube de verre où plonge le platine platiné, et j'ai remplacé cette dissolution dans la cloche où est l'amalgame de mercure par une dissolution d'acide nitrique au dixième. Ce qui m'a donné les nombres :

$$\begin{array}{r} 47575 \\ 47566 \\ \hline \text{AzO}^6 \frac{\text{Zn}}{\text{H}} = 47570 \end{array} \quad \text{d'où } \text{AzO}^6\text{H} = 44840$$

Dans cette expérience, l'acide sulfurique hydraté est bien décomposé ; mais il est reconstitué à mesure par l'hydrogène cédé par le nitrate d'hydrogène. L'action chimique se réduit en somme à la substitution de Zn à H dans AzO⁶H. Et en effet, dans une pile de Smée montée avec l'acide chlorhydrique, je puis remplacer l'acide chlorhydrique du vase poreux dans lequel plonge le platine par de l'acide sulfurique sans modifier la puissance électromotrice de la pile.

Chlorure d'hydrogène. — Une pile montée amalgame de

zinc, chlorure de zinc, acide chlorhydrique, platine platiné, m'a donné :

$$\begin{array}{r}
 48443 \\
 48426 \\
 48448 \\
 \hline
 \text{Cl } \frac{\text{Zn}}{\text{H}} = 48420 \qquad \text{d'où ClH} = 43860.
 \end{array}$$

MÉTAUX DE LA PREMIÈRE SECTION.

Les sels alcalins, alcalino-terreux et terreux, ont tous été traités de la même manière. Leur dissolution a été décomposée par un élément mercuriel, avec réception, d'une part, du métal dans du mercure pur; d'autre part, de l'acide sur un amalgame pur de zinc avec formation de sel de zinc.

POTASSIUM.

Sulfate de potassium. — La substitution du zinc au potassium m'a donné pour le sulfate de potassium :

$$\begin{array}{r}
 - 26144 \\
 - 26078 \\
 - 26085 \\
 \hline
 \text{SO}^4 \frac{\text{K}}{\text{Zn}} = 26103 \qquad \text{d'où SO}^4\text{K} = 90540.
 \end{array}$$

Chlorure de potassium. — Le chlorure de potassium donne dans les mêmes conditions :

$$\begin{array}{r}
 - 25713 \\
 - 25760 \\
 - 25793 \\
 \hline
 \text{Cl } \frac{\text{K}}{\text{Zn}} = 25765 \qquad \text{d'où ClK} = 88130.
 \end{array}$$

Nitrate de potassium. — Le nitrate de potassium m'a fourni des résultats assez concordants, mais évidemment inexacts d'après ceux qui précèdent :

— 16427
— 16446
— 16456

$$\text{AzO}^6 \frac{\text{K}}{\text{Zn}} = 16433 \quad \text{d'où } \text{AzO}^6\text{K} = 78720.$$

J'avais, antérieurement à ces dernières expériences, décomposé le nitrate de potasse par trois éléments sans intervention d'amalgame de zinc et en recevant l'acide et l'oxygène sur du platine platiné, et j'avais obtenu pour résultat moyen :

84867

L'excès 3152 de ce dernier nombre sur le précédent tient à l'oxygène qui se dissolvait dans la liqueur, et c'est pour éviter cet inconvénient que j'ai ultérieurement toujours absorbé l'oxygène naissant; mais dans l'un et l'autre cas le potassium naissant a dû réagir sur le nitrate, et le transformer partiellement en nitrite. Cet effet s'est reproduit avec tous les métaux alcalins. J'en citerai seulement un nouvel exemple dans la soude. Les résultats fournis par les nitrates alcalins doivent donc être laissés de côté.

SODIUM.

Sulfate de sodium. — Même opération que pour le sulfate de potassium.

— 25325
— 25300

$$\text{SO}^4 \frac{\text{Na}}{\text{Zn}} = 25347 \quad \text{d'où } \text{SO}^4\text{Na} = 89760.$$

Chlorure de sodium.

— 25007

— 25070

$$\text{Cl} \frac{\text{Na}}{\text{Zn}} = 25038 \quad \text{d'où ClNa} = 87320.$$

Nitrate de sodium.

— 47194

— 47249

$$\text{AzO}^5 \frac{\text{Na}}{\text{Zn}} = 47206 \quad \text{d'où AzO}^5\text{Na} = 79900.$$

Même observation sur ce dernier nombre que pour le nitrate de potasse. Je ne reviendrai plus sur les nitrates alcalins.

LITHIUM.

Sulfate de lithium.—Je n'ai eu à ma disposition que du sulfate de lithine, que je dois à l'obligeance de M. Troost. La décomposition de ce sel avec réception du lithium sur le mercure m'a donné les résultats suivants :

— 23974

— 23985

— 23963

$$\text{SO}^4 \frac{\text{Li}}{\text{Zn}} = 23974 \quad \text{d'où SO}^4\text{Li} = 88450.$$

BARYUM.

Chlorure de baryum.—L'insolubilité du sulfate de baryte m'a forcé au contraire à limiter mes recherches au chlorure de baryum. Il en a été de même pour le strontium et le calcium.

La décomposition sur mercure du chlorure de baryum m'a donné :

$$\begin{array}{r} - 24743 \\ - 24772 \\ \hline \text{Cl } \frac{\text{Ba}}{\text{Zn}} = 21758 \end{array} \quad \text{d'où ClBa} = 84040.$$

CALCIUM.

Chlorure de calcium. — Le chlorure de calcium donne dans les mêmes conditions :

$$\begin{array}{r} - 26987 \\ - 27178 \\ - 27073 \\ \hline \text{Cl } \frac{\text{Ca}}{\text{Zn}} = 27079 \end{array} \quad \text{d'où ClCa} = 89360.$$

STRONTIUM.

Chlorure de strontium. — J'ai obtenu de même pour le chlorure de strontium :

$$\begin{array}{r} - 22835 \\ - 22854 \\ \hline \text{Cl } \frac{\text{Sr}}{\text{Zn}} = 22843 \end{array} \quad \text{d'où ClSr} = 88090.$$

AMMONIUM.

Sulfate d'ammoniaque. — Ce sel, traité comme le sulfate de potasse, donne :

$$\begin{array}{r} - 20600 \\ - 20555 \\ \hline \text{SO}^4 \frac{\text{AzH}^4}{\text{Zn}} = 20580 \end{array} \quad \text{d'où SO}^4\text{AzH}^4 = 85040.$$

Chlorure d'ammonium. — Comme le chlorure de potassium.

$$\begin{array}{r} - 20473 \\ - 20543 \\ \hline \text{Cl} \frac{\text{AzH}^4}{\text{Zn}} = 20493 \end{array} \quad \text{d'où ClAzH}^4 = 82770.$$

Si nous comparons les chlorures de potassium, de sodium et d'ammonium aux sulfates correspondants, nous trouvons que les derniers l'emportent sur les premiers des quantités suivantes :

K	2390
Na	2440
AzH ⁴	2270
Moyenne.....	<u>2370</u>

En admettant que la même différence se reproduise pour les métaux alcalins dont je n'ai pu étudier qu'un sel, il viendrait :

	Sulfates.	Chlorures.
Potassium.....	90540	88450
Sodium.....	89760	87320
Lithium.....	88450	(86800)
Calcium.....	(91730)	89360
Strontium.....	(90460)	88090
Baryum.....	(86410)	84040
Ammonium.....	85040	82770

Malgré les chiffres qui précèdent, je n'ai pas cru devoir changer l'ordre de classification des métaux alcalins, parce que je ne les ai employés qu'à l'état d'amalgame, et qu'aux nombres précédents il faudrait ajouter la combinaison du métal avec le mercure.

MÉTAUX DE LA DEUXIÈME SECTION.

GLYCINIUM.

Je n'ai eu à ma disposition que du sulfate de glycine, que je dois à l'obligeance de M. Debray.

Sulfate de glycine. — Comme le sulfate de potasse.

$$\begin{array}{r} - 42748 \\ - 42702 \\ \hline \end{array} \quad \text{SO}^4 \frac{\text{Cl}_3^2}{\text{Zn}} = 42740 \quad \text{d'où } \text{SO}^4 \text{Gl}_3^2 = 77170.$$

MAGNÉSIUM.

Sulfate de magnésie. — Comme le sulfate de potasse.

$$\begin{array}{r} - 49569 \\ - 49475 \\ - 49605 \\ \hline \end{array} \quad \text{SO}^4 \frac{\text{Mg}}{\text{Zn}} = 49548 \quad \text{d'où } \text{SO}^4 \text{Mg} = 84040.$$

Chlorure de magnésium. — Comme le chlorure de potassium.

$$\begin{array}{r} 48616 \\ 48643 \\ 48662 \\ \hline \end{array} \quad \text{Cl} \frac{\text{Mg}}{\text{Zn}} = 48640 \quad \text{d'où } \text{ClMg} = 80920.$$

La même dissolution de chlorure de magnésium a été également décomposée en recevant le magnésium sur le platine blanc au lieu de mercure. Les résultats ont été tout autres, parce que le métal s'agrége sur le platine, bien que

dans cet état il décompose encore l'eau assez rapidement.
Les résultats obtenus sont :

$$\begin{array}{r}
 \text{--- } 5097 \\
 \text{--- } 5249 \\
 \hline
 \text{Cl } \frac{\text{Mg}}{\text{Zn}} = 5158 \quad \text{d'où ClMg} = 67440. \\
 \text{Différence..... } 45170.
 \end{array}$$

Nous verrons se reproduire de nombreux exemples du même fait.

MANGANÈSE.

Sulfate de manganèse. — Comme le sulfate de potasse.

$$\begin{array}{r}
 \text{--- } 40520 \\
 \text{--- } 40444 \\
 \hline
 \text{SO}^4 \frac{\text{Mn}}{\text{Zn}} = 40530 \quad \text{d'où SO}^4\text{Mn} = 74990.
 \end{array}$$

Chlorure de manganèse. — Comme le chlorure de potassium.

$$\begin{array}{r}
 \text{--- } 40443 \\
 \text{--- } 40210 \\
 \text{--- } 40482 \\
 \hline
 \text{Cl } \frac{\text{Mn}}{\text{Cl}} = 40468 \quad \text{d'où ClMn} = 72450.
 \end{array}$$

Ce dernier nombre est bien éloigné de celui que nous avons trouvé, M. Troost et moi, 49400. C'est que dans notre travail en commun nous avons opéré sur du métal compacte, renfermant très probablement des métaux étrangers, que nous avons attaqué par l'acide chlorhydrique, tandis que dans celui-ci j'ai séparé de son chlorure du manganèse naissant sur du mercure qui ne lui permet pas de s'agglomé-

mérer. Il n'existe pas de manganèse métallique dans les collections du lycée Bonaparte, et mes ressources sont tellement faibles, que je n'ai pu ni en préparer, ni m'en procurer. Je n'ai donc pu vérifier le nombre 49400. Mais nous verrons bientôt un fait exactement du même ordre se reproduire pour l'aluminium et surtout pour le fer. Pour montrer d'ailleurs combien est grande l'influence de l'état moléculaire du manganèse sur ses affinités chimiques, j'ai repris la décomposition de son chlorure en recueillant le métal réduit, non plus sur du mercure, mais sur une lame de platine, où il acquiert un premier degré d'agrégation. Comme dans l'expérience précédente faite sur le magnésium, je n'ai pas obtenu de résultats constants. Le manganèse déposé sur le platine décompose l'eau moins rapidement que le magnésium, mais cependant d'une manière très marquée ; mais de plus il se forme un oxyde insoluble qui se répand en partie dans la liqueur et la trouble, en partie reste sur le platine, et met obstacle à l'agrégation du métal ultérieurement déposé, en sorte que le travail de ségrégation du sel croît d'une manière continue pour se rapprocher du nombre trouvé avec le mercure. Pareil effet n'a pas lieu avec ce dernier métal, l'amalgame de manganèse se conservant bien sous l'influence du courant.

Voici les résultats obtenus :

Cl $\frac{\text{Zn}}{\text{Mn}}$	= + 5540	d'où ClMn = 56740
	— 3260	65540
	— 4540	66820
	— 5330	67610

Le nombre 49400 n'a donc en lui-même rien qui doive surprendre ; seulement il a dû dépendre du degré de pureté du métal essayé.

ALUMINIUM.

Sulfate d'alumine. — Comme le sulfate de potasse.

L'aluminium métallique s'amalgame difficilement ; cependant, quand on pose un morceau d'aluminium fondu sur du mercure, qu'on verse au-dessus de l'acide sulfurique étendu et qu'on place le tout dans le vide, on voit le mercure mouiller l'aluminium et en même temps l'action chimique se développer rapidement. Le mercure se recouvre de bulles d'hydrogène volumineuses et s'en détachant avec peine, et de plus des bulles très fines et très nombreuses se détachent de tous les points de l'aluminium lui-même. Une fois commencée, la réaction ne s'arrête plus à la pression ordinaire.

Dans la série des expériences que j'ai faites pour mesurer le travail spécifique de combinaison de $\text{Al}^{\frac{2}{3}}$ avec SO^4 , le métal naissant, en arrivant au mercure, y était presque immédiatement attaqué ; de sorte qu'il se produisait sur ce mercure un dégagement très rapide de bulles d'hydrogène excessivement fines. Voici les résultats que j'ai obtenus :

$$\begin{array}{r} - 5044 \\ - 4974 \\ - 4976 \\ \hline \text{SO}^4 \frac{\text{Al}^{\frac{2}{3}}}{\text{Zn}} = 4990 \end{array} \quad \text{d'où } \text{SO}^4 \text{Al}^{\frac{2}{3}} = 69450.$$

La même expérience, faite en recevant l'aluminium sur une lame d'aluminium, m'a donné :

$$\begin{array}{r} - 4096 \\ - 4005 \\ \hline \text{SO}^4 \frac{\text{Al}^{\frac{2}{3}}}{\text{Zn}} = 4050 \end{array} \quad \text{d'où } \text{SO}^4 \text{Al}^{\frac{2}{3}} = 68540.$$

Dans une troisième série d'expériences, j'ai attaqué l'aluminium substitué au zinc dans une pile de Smée. Un morceau d'aluminium fondu a été posé sur du mercure pur au fond de ma petite cloche; par-dessus j'ai versé de l'eau acidulée par de l'acide sulfurique au dixième. Dans l'eau acidulée plongeait le tube à baudruche garni du même liquide et de son platine platiné. Dès que l'appareil ainsi monté a été placé dans le vide, l'attaque de l'aluminium a commencé, et non-seulement il apparut sur le mercure des bulles volumineuses et s'en détachant avec peine, mais l'aluminium lui-même a été le point de départ de bulles très fines et extrêmement nombreuses. La substitution du sulfate de zinc à l'eau acidulée n'a pas arrêté la réaction. La pile montée comme je viens de l'indiquer m'a donné :

$$\begin{array}{r} + 44570 \\ + 44528 \\ \hline \end{array} \quad \text{SO}^4 \frac{\text{Al}^{\frac{3}{2}}}{\text{Zn}} = 44549 \quad \text{d'où } \text{SO}^4 \text{Al}^{\frac{3}{2}} = 60460.$$

La résistance de tout le circuit a été trouvée en même temps égale à 1,1.

Le même morceau d'aluminium a été fixé à l'extrémité d'une lame de platine et suspendu ainsi dans la cloche, le platine restant hors de l'eau acidulée. Le courant a été tellement affaibli par ce simple changement, que je n'ai pu mesurer la puissance électromotrice de la pile de Smée ainsi formée; j'ai dû forcer le courant en introduisant un couple mercuriel dans le circuit. Les résultats obtenus ont été alors :

$$\begin{array}{r} 45000 \\ 45290 \\ \hline \end{array} \quad \text{SO}^4 \frac{\text{Al}^{\frac{3}{2}}}{\text{H}} = 45140 \quad \text{d'où } \text{SO}^4 \text{Al}^{\frac{3}{2}} = 61040.$$

Les deux nombres 15000 et 15290 diffèrent notablement entre eux ; mais en calculant la résistance totale du circuit dans cette dernière série, je la trouve égale à 825, dans laquelle la part de la pile de Smée est à elle seule de 508 au lieu de 1,1, quoique le courant n'ait eu à traverser que la même colonne liquide. Ce fait, très remarquable déjà et qui va le devenir encore plus, avait cette conséquence que la différence $i - i'$, qui entre en dénominateur dans l'expression de $\frac{Q}{a}$, n'était que de 8 à 9 unités ; une erreur de 0,1 dans l'évaluation de cette différence est plus que suffisante pour produire l'écart observé plus haut.

Il y a là un phénomène anormal qui rend cette dernière détermination de 61040 fort incertaine.

L'adoption du nombre 15000 donnerait :

$$SO^4Al^3 = 60900.$$

Enfin, en substituant dans la même pile une lame d'aluminium laminé à l'aluminium fondu, la résistance intérieure de cette pile monte de 508 à 1479. L'observation perd alors toute précision dans les conditions de mes expériences. J'en citerai un exemple :

∞	249,8		
$\rho + r$	224,3	$i = 29,5$	
ρ	220,3	$i' = 27,7$	
$\rho + r$	222,2		$A = 45400$
∞	249,8		

Si je suppose la moyenne i' en erreur de 0,05 et égale à 27,75, il vient $A = 46779$. Ces deux nombres doivent encore subir quelques transformations avant de donner SO^4Al^3 . Dans ces conditions l'expérience devient impraticable.

Les affinités de l'aluminium pour SO^4 sont donc, en résumé :

Aluminium naissant sur mercure.....	69450
— — sur aluminium.....	68510
— fondu.....	60460

Elles sont toutes considérables. La résistance que l'aluminium oppose à l'oxydation est donc purement accidentelle; elle tient à la résistance énorme que le courant éprouve à passer de l'aluminium à l'acide, à une espèce d'état passif du métal. Dès que cet état passif disparaît, l'attaque est vive. Il faut toutefois reconnaître que cet état est beaucoup plus persistant pour l'aluminium que pour le fer.

Chlorure d'aluminium. — Je n'ai pu opérer directement sur le chlorure d'aluminium, qui se décompose au contact de l'eau distillée. Je me suis adressé à l'aluminium fondu non passif dans l'acide chlorhydrique, et j'ai monté avec lui une pile de Smée, qui m'a donné :

$$\begin{array}{r}
 43046 \\
 43008 \\
 \hline
 42964 \\
 \hline
 \text{Cl} \frac{\text{Al}^{\frac{3}{2}}}{\text{H}} = 43003 \qquad \text{d'où } \text{ClAl}^{\frac{3}{2}} = 56860.
 \end{array}$$

Or, la différence entre les nombres 69450 et 60460 fournis par l'aluminium naissant sur mercure et l'aluminium fondu, doit évidemment se retrouver intégralement ici. Nous avons donc, pour l'aluminium naissant sur mercure, $\text{ClAl}^{\frac{3}{2}} = 65550$. La différence $69450 - 65850 = 3600$ est supérieure à la différence moyenne 2370 trouvée pour les alcalis, ce qui explique l'instabilité du chlorure d'aluminium au contact de l'eau. La variation est inverse pour les sulfates instables.

CHROME.

Sulfate de chrome violet. — La décomposition du sulfate de chrome sur mercure m'a donné :

$$\begin{array}{r}
 5059 \\
 4935 \\
 4780 \\
 4996 \\
 \hline
 \end{array}
 \quad
 \text{SO}^4 \frac{\text{Cr}^{\frac{2}{3}}}{\text{Zn}} = 4943 \quad \text{d'où } \text{SO}^4 \text{Cr}^{\frac{2}{3}} = 69400.$$

Les écarts considérables présentés par ces nombres tiennent à la faiblesse de l'intensité des courants observés. Il suffit d'une erreur maximum de 0,1 de division dans la valeur de ces intensités pour les expliquer.

Chlorure de chrome vert. — La décomposition du chlorure de chrome sur mercure m'a donné pareillement :

$$\begin{array}{r}
 6369 \\
 6274 \\
 \hline
 \end{array}
 \quad
 \text{Cl} \frac{\text{Cr}^{\frac{2}{3}}}{\text{Zn}} = 6320 \quad \text{d'où } \text{ClCr}^{\frac{2}{3}} = 68600.$$

Le même chlorure a été décomposé sur platine et m'a donné :

$$\begin{array}{r}
 - 3433 \\
 - 3400 \\
 \hline
 \end{array}
 \quad
 \text{Cl} \frac{\text{Cr}^{\frac{2}{3}}}{\text{Zn}} = - 3420 \quad \text{d'où } \text{ClCr}^{\frac{2}{3}} = 58860.$$

Les métaux de la seconde section peuvent se partager en deux groupes bien distincts, les métaux à protoxyde et les métaux à sesquioxyde. En laissant de côté l'influence de

l'agrégation pour ne nous occuper que du métal naissant sur mercure, nous aurons donc :

PREMIER GROUPE. — *Métaux à protoxyde.*

	Sulfates.	Chlorures.
Magnésium	84040	80920
Manganèse	75000	72450

DEUXIÈME GROUPE. — *Métaux à sesquioxyde.*

	Sulfates.	Chlorures.
Glycinium	77170	•
Chrome	69400	68500
Aluminium	69450	66080

Le fer servirait de lien entre ces deux groupes. Le rapport entre les quantités de puissance vive rendues disponibles par la combinaison de Fe et de $Fe^{\frac{2}{3}}$ avec SO^4 est de 1,25, comme nous le verrons tout à l'heure ; en admettant que le même rapport soit conservé pour les métaux qui précèdent, nous aurions pour les sulfates hypothétiques de protoxyde

de glycinium	96600 ?
de chrome	86700 ?
d'aluminium	86800 ?

Dans ces conditions, ces protoxydes devraient exister ; il est donc très probable que les premiers nombres représentent réellement l'affinité de ces métaux pour SO^4 ou Cl. Par contre, il faut reconnaître que les sulfates de glycine, de chrome et d'aluminium sont réellement des sels neutres dont la formule chimique est $SO^4M^{\frac{2}{3}}$ ou SO^4M' . S'ils étaient acides pour la pile comme ils le sont pour les papiers réactifs, leur conductibilité électrique en serait accrue, et, comme l'acide serait décomposé en même temps que le sel, et qu'un équivalent d'acide sulfurique ne consomme pour sa décompo-

sition que 45900 calories, cette circonstance affaiblirait la valeur des nombres trouvés pour la réduction des métaux sur mercure, tandis qu'elle serait sans influence sur les nombres provenant de l'attaque directe du métal tout formé par SO^4 ou Cl . Or les premiers nombres l'emportent trop sur les seconds pour qu'une pareille hypothèse soit admissible.

L'identité presque complète des nombres correspondant au chrome et à l'aluminium ne permet guère de séparer ces deux métaux; je les mets tous les deux dans la deuxième section; ils pourraient aussi être descendus dans la troisième. Au reste, on comprend qu'il n'y a aucune limite précise, absolue, entre les diverses sections; on constate seulement des dégradations plus ou moins régulières dans les affinités des métaux pour SO^4 ou Cl .

MÉTAUX DE LA TROISIÈME SECTION.

FER (*ferrosium*).

Sulfate de fer. — Décomposé sur le mercure comme le sulfate de potasse :

$$\begin{array}{r} 7675 \\ 7721 \\ \hline \text{SO}^4 \frac{\text{Fe}}{\text{Zn}} = 7698 \end{array} \quad \text{d'où } \text{SO}^4\text{Fe} = 72180.$$

Le même sulfate a été décomposé sur fer poli sur lequel il s'agrége, et a donné :

$$\begin{array}{r} - 4564 \\ - 4494 \\ \hline \text{SO}^4 \frac{\text{Fe}}{\text{Zn}} = 4528 \end{array} \quad \text{d'où } \text{SO}^4\text{Fe} = 62930.$$

J'ai attaqué diverses espèces de fers du commerce par

l'acide sulfurique, en montant des piles de Smée dans lesquelles le fer était substitué au zinc. Voici les résultats que j'ai obtenus :

Tôle d'acier trempée douce (ressort de jupons).

$$\begin{array}{r} 8044 \\ 8054 \\ 8000 \\ \hline \end{array} \quad \text{SO}^4 \frac{\text{Fe}}{\text{H}} = 8030 \quad \text{d'où } \text{SO}^4\text{Fe} = 53940.$$

Tôle des Ardennes très douce (au bois).

$$\begin{array}{r} 7623 \\ 7603 \\ 7624 \\ \hline \end{array} \quad \text{SO}^4 \frac{\text{Fe}}{\text{H}} = 7612 \quad \text{d'où } \text{SO}^4\text{Fe} = 53520.$$

Tôle anglaise douce (au coke).

$$\begin{array}{r} 7520 \\ 7558 \\ \hline \end{array} \quad \text{SO}^4 \frac{\text{Fe}}{\text{H}} = 7539 \quad \text{d'où } \text{SO}^4\text{Fe} = 53440.$$

Dans une expérience citée cinquième mémoire, j'ai évalué la *résistance au passage* que le courant éprouve à traverser une dissolution de protosulfate de fer dans laquelle plongeaient deux aiguilles à tricoter d'acier fondu, poli et trempé; j'ai trouvé :

$$\begin{array}{r} 8233 \\ 8235 \\ \hline \text{Moyenne..... } 8234 \end{array}$$

que j'ai attribuée au passage du métal de l'état d'acier

trempe à l'état de fer déposé sur fer. La différence entre 62934, réduction du fer sur fer, et 53930, dissolution du ressort du jupon, est de :

$$9004$$

L'écart entre ces deux nombres peut parfaitement être attribué à une différence de nature des deux aciers.

Nous retrouvons ici, à un plus haut degré même que pour l'aluminium, l'influence exercée par l'état d'agrégation du métal. C'est d'ailleurs un fait trop connu en chimie pour que nous croyions devoir y insister.

Chlorure de fer (décomposé sur fer poli).

$$\begin{array}{r} - 3436 \\ - 3436 \\ \hline \text{Cl} \frac{\text{Zn}}{\text{Fe}} = 3436 \end{array} \quad \text{d'où ClFe} = 59440.$$

Si nous ajoutons à ce nombre la différence 9246 entre les nombres 72180 et 62934, il vient pour le fer naissant sur mercure :

$$\text{ClFe} = 68389.$$

J'ai également attaqué par l'acide chlorhydrique étendu les échantillons de tôle soumis à l'action de l'acide sulfurique, ce qui m'a donné :

Tôle d'acier trempée douce.

$$\begin{array}{r} 4350 \\ 4282 \\ 4262 \\ \hline \text{Cl} \frac{\text{Fe}}{\text{H}} = 4300 \end{array} \quad \text{d'où ClFe} = 48160.$$

Tôle des Ardennes très douce.

$$\begin{array}{r} 4994 \\ 4075 \\ \hline \end{array} \quad \text{Cl} \frac{\text{Fe}}{\text{H}} = 4033 \quad \text{d'où ClFe} = 48400.$$

Tôle anglaise douce.

$$\begin{array}{r} 4852 \\ 4822 \\ \hline \end{array} \quad \text{Cl} \frac{\text{Fe}}{\text{H}} = 4837 \quad \text{d'où ClFe} = 48700.$$

FER (*ferricum* $\text{Fe}^{\frac{2}{3}}$).

Sulfate de sesquioxyde de fer. — J'ai fait passer le courant d'une pile dans une dissolution de protosulfate de fer ; le fer a été réduit sur fer ; l'acide SO^4 arrivant sur le platine s'est combiné avec le protosulfate pour former du sesquisulfate, j'ai obtenu les nombres :

$$\begin{array}{r} 34337 \\ 34397 \\ \hline \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{SO}^4\text{Fe} - \text{SO}^4(\text{SO}^4\text{Fe})^2 = 34364 \\ \text{d'où } \text{SO}^4(\text{SO}^4\text{Fe})^2 = 28570. \end{array}$$

Or, en ajoutant ce dernier nombre à $2\text{SO}^4\text{Fe} = 2 \times 72180$, il vient $172933 = 3\text{SO}^4\text{Fe}^{\frac{2}{3}}$, d'où

$$\text{SO}^4\text{Fe}^{\frac{2}{3}} = 57640.$$

Sesquichlorure de fer. — Comme pour le sesquisulfate, j'ai trouvé :

34033

34021

34045

$$\text{ClFe} - \text{Cl}(\text{ClFe})^2 = 31033$$

$$\text{Cl}(\text{ClFe})^2 = 28110$$

$$\text{d'où } \text{ClFe}_3^2 = 55040.$$

Les expériences faites sur le fer me donnent en résumé :

	SO ⁴ M.	CIM.	Différence.
Fer réduit sur mercure.....	Fe 72180	68500	3680
— sur fer.....	<i>id.</i> 62720	59140	3680
Tôle d'acier trempé doux....	<i>id.</i> 53940	48460	5780
Tôle des Ardennes très douce.	<i>id.</i> 53520	48400	5120
Tôle anglaise douce.....	<i>id.</i> 53440	48700	4740
Fer réduit sur mercure.....	Fe ₃ ² 57640	55040	2600
— sur fer.....	<i>id.</i> 54470	48800	2670

Les substances étrangères contenues dans les diverses tôles n'exercent pas la même influence sur l'attaque de ces tôles par l'acide sulfurique et par l'acide chlorhydrique.

COBALT.

Sulfate de cobalt. — Décomposé sur mercure :

5940

6048

$$\text{SO}^4 \frac{\text{Co}}{\text{Zn}} = 5980$$

$$\text{d'où } \text{SO}^4\text{Co} = 70440.$$

Chlorure de cobalt. — Décomposé sur mercure :

4050

4010

3957

$$\text{Cl} \frac{\text{Co}}{\text{Zn}} = 4010$$

$$\text{d'où } \text{ClCo} = 66290.$$

Le même chlorure a été décomposé sur platine et a donné :

$$\begin{array}{r} - 7023 \\ - 6993 \\ \hline \end{array} \quad \text{Cl} \frac{\text{Co}}{\text{Zn}} = 7010 \quad \text{d'où ClCo} = 55270.$$

NICKEL.

Sulfate de nickel. — Comme le sulfate de cobalt :

$$\begin{array}{r} 3705 \\ 3709 \\ \hline \end{array} \quad \text{SO}^4 \frac{\text{Ni}}{\text{Zn}} = 3707 \quad \text{d'où SO}^4\text{Ni} = 68470.$$

Chlorure de nickel. — Comme le chlorure de cobalt :

$$\begin{array}{r} 3727 \\ 3655 \\ \hline \end{array} \quad \text{Cl} \frac{\text{Ni}}{\text{Zn}} = 3691 \quad \text{d'où ClNi} = 65970.$$

Le même chlorure a été décomposé sur métal et m'a donné :

$$\begin{array}{r} 8850 \\ 8940 \\ \hline \end{array} \quad \text{Cl} \frac{\text{Zn}}{\text{Ni}} = 8880 \quad \text{d'où ClNi} = 53460.$$

ZINC.

Voyez précédemment.

CADMIUM.

Sulfate de cadmium. — Comme le sulfate de zinc, métal sur mercure :

$$\begin{array}{r} 55696 \\ 55736 \\ \hline \text{SO}^4\text{Cd} = 55716 \end{array} \quad \text{SO}^4\text{Cd} = 55720.$$

Une lame de cadmium amalgamé attaquée par l'acide sulfurique étendu m'a donné :

$$\begin{array}{r} 40623 \\ 40569 \\ 40613 \\ \hline \text{SO}^4 \frac{\text{Cd}}{\text{H}} = 40602 \end{array} \quad \text{d'où } \text{SO}^4\text{Cd} = 56500.$$

Différence..... 780

Le zinc, dans les mêmes conditions, donne..... 234

Le cadmium est en effet plus soluble que le zinc dans le mercure.

Chlorure de cadmium. — Lame de cadmium amalgamé attaquée par l'acide chlorhydrique étendu :

$$\begin{array}{r} 40747 \\ 40764 \\ \hline \text{Cl} \frac{\text{Cd}}{\text{H}} = 40754 \end{array} \quad \text{d'où } \text{ClCd} = 54610.$$

Nous avons donc, en résumé, pour les métaux de la quatrième section réduits sur mercure :

	Sulfates.	Chlorures.	Nitrates.
Ferrosium	72180	68390	»
Cobalt.....	70440	66290	»
Nickel.....	68170	65990	»
Zinc.....	64460	62280	62410
Ferricum.....	57640	55100	»
Cadmium.....	56500	54580	»

MÉTAUX DE LA QUATRIÈME SECTION.

ÉTAIN.

Sulfate d'étain. — J'ai monté, avec un amalgame d'étain et l'acide sulfurique une pile de Smée dont le courant trop faible a été renforcé par un élément au mercure; j'ai obtenu :

$$\begin{array}{r} 5400 \\ 5275 \\ 5160 \\ \hline \end{array} \quad \text{SO}^4 \frac{\text{St}}{\text{H}} = 5480 \quad \text{d'où } \text{SO}^4\text{St} = 51080.$$

Chlorure d'étain. — Comme pour le sulfate d'étain :

$$\begin{array}{r} 5396 \\ 5346 \\ 5398 \\ \hline \end{array} \quad \text{Cl} \frac{\text{St}}{\text{H}} = 5380 \quad \text{d'où } \text{ClSt} = 49240.$$

Nitrate d'étain. — J'ai dû modifier ici la méthode comme je l'ai déjà indiqué pour l'acide nitrique. De l'acide nitrique a été versé sur l'amalgame d'étain; mais le tube de verre dans lequel plonge la lame de platine platiné renfermait de l'acide sulfurique étendu, l'acide nitrique ne pouvant supporter le contact de l'hydrogène naissant. J'ai obtenu les nombres :

$$\begin{array}{r} 2005 \\ 2007 \\ 4975 \\ \hline \end{array} \quad \text{AzO}^6 \frac{\text{Sn}}{\text{H}} = 4998 \quad \text{d'où } \text{AzO}^6\text{Sn} = 42840.$$

Généralement les chlorure et nitrate d'un même métal

donnent des nombres presque égaux différant d'environ 2000 du nombre fourni par le sulfate. Ici, au contraire, le nitrate est de 8160 inférieur au sulfate ; c'est qu'aussi l'oxyde d'étain n'a qu'une très faible affinité pour l'acide nitrique. La simple évaporation d'une dissolution de nitrate d'étain en sépare l'acide stannique.

PLOMB.

Nitrate de plomb. — J'ai versé dans ma cloche du nitrate de zinc en dissolution sur un amalgame de zinc ; dans le tube de verre j'ai placé une dissolution de nitrate de plomb et le godet à mercure. L'espèce de pile de Daniell, ainsi formée, m'a donné :

$$\begin{array}{r} 12467 \\ 12452 \\ \hline \end{array} \quad \text{AzO}^6 \frac{\text{Zn}}{\text{Pb}} = 42452 \quad \text{d'où } \text{AzO}^6 \text{Pb} = 49820.$$

Chlorure de plomb. — Le sulfate de plomb ne donne que des courants trop variables, à cause de son insolubilité et de son défaut de conductibilité, pour que l'on puisse espérer quelque précision par la méthode employée. Le chlorure de plomb présente les mêmes inconvénients, mais à un degré beaucoup moindre. Une pile de Smée, montée amalgame de plomb, acide chlorhydrique, m'a donné :

$$\begin{array}{r} 4944 \\ 4796 \\ \hline \end{array} \quad \text{Cl} \frac{\text{Pb}}{\text{H}} = 4855 \quad \text{d'où } \text{ClPb} = 48740.$$

Ce sont les deux seuls métaux sur lesquels j'ai pu opérer :

	Sulfates.	Chlorures.	Nitrates.
Étain	51000	49240	42840
Plomb.....	"	48530	49820

MÉTAUX DE LA CINQUIÈME SECTION.

BISMUTH.

Sulfate de bismuth. — Comme le sulfate d'étain :

$$\begin{array}{r} 6965 \\ 6955 \\ \hline \end{array} \quad \text{SO}^4 \frac{\text{Bi}^{\frac{2}{3}}}{\text{H}} = - 6960 \quad \text{d'où SO}^4\text{Bi}^{\frac{2}{3}} = 38950.$$

Nitrate de bismuth. — J'ai formé une espèce de pile de Daniell, montée amalgame de bismuth, nitrate de plomb et mercure. Le courant, forcé par un élément mercuriel, m'a donné :

$$\begin{array}{r} 44365 \\ 44399 \\ 44358 \\ \hline \end{array} \quad \text{AzO}^6 \frac{\text{Bi}^{\frac{2}{3}}}{\text{Pb}} = - 44374 \quad \text{d'où AzO}^6\text{Bi}^{\frac{2}{3}} = 38450.$$

Chlorure de bismuth. — Comme le chlorure d'étain :

$$\begin{array}{r} 4067 \\ 4094 \\ \hline \end{array} \quad \text{Cl} \frac{\text{Bi}^{\frac{2}{3}}}{\text{H}} = - 4079 \quad \text{d'où ClBi}^{\frac{2}{3}} = 39750.$$

Nous retrouvons, comme pour l'étain, une infériorité marquée des sulfate et nitrate par rapport au chlorure ; elle sera plus grande encore pour l'antimoine.

ANTIMOINE.

Sulfate d'antimoine. — Comme le sulfate d'étain :

$$\begin{array}{r} 47039 \\ 47004 \\ \hline \end{array}$$

$$\text{SO}^4 \frac{\text{Sb}^{\frac{2}{3}}}{\text{H}} = - 47020 \quad \text{d'où } \text{SO}^4 \text{Sb}^{\frac{2}{3}} = 28880.$$

Protochlorure d'antimoine. — Comme le chlorure d'étain.

Métal en poudre sur le mercure.

$$\begin{array}{r} 8475 \\ 8463 \\ 8472 \\ \hline \end{array}$$

$$\text{Cl} \frac{\text{Sb}^{\frac{2}{3}}}{\text{H}} = - 8470 \quad \text{d'où } \text{ClSb}^{\frac{2}{3}} = 35690.$$

Amalgame blanc d'antimoine.

$$\begin{array}{r} 7772 \\ 7808 \\ \hline \end{array}$$

$$\text{Cl} \frac{\text{Sb}^{\frac{2}{3}}}{\text{H}} = - 7790 \quad \text{d'où } \text{ClSb}^{\frac{2}{3}} = 36070.$$

CUIVRE.

Sulfate de cuivre. — Le sulfate de cuivre a été décomposé par 2 éléments Bunsen avec dégagement d'oxygène, et réception du cuivre sur le mercure comme pour le sulfate de zinc :

$$\begin{array}{r} 35660 \\ 35685 \\ 35665 \\ \hline \end{array}$$

$$\text{SO}^4 \text{Cu} = 35670 \quad \text{SO}^4 \text{Cu} = 35670.$$

D'après ce nombre, une pile Daniell ordinaire, dans laquelle le cuivre se déposerait dans du mercure, aurait pour force électromotrice :

$$\text{SO}^4 \frac{\text{Zn}}{\text{Cu}} = 64460 - 35670 = 28790.$$

Pile de Daniell.

Une pile Daniell ordinaire, avec amalgame de zinc et réception du cuivre sur cuivre, m'a donné :

$$\begin{array}{r} 28710 \\ 28712 \\ \hline \text{SO}^4 \frac{\text{Zn}}{\text{Cu}} = 28710. \end{array}$$

D'un autre côté, dans mon mémoire sur les résistances au passage, j'ai trouvé que l'amalgamation du cuivre, réduit par la pile, dégage 100 calories. Le nombre précédent devient donc 28810, qui ne diffère de 28790 que de 20 calories, quantité négligeable.

Nitrate de cuivre. — J'ai monté une pile de Daniell, amalgame de zinc, nitrate de zinc, nitrate de cuivre, cuivre ; j'ai obtenu :

$$\begin{array}{r} 26661 \\ 26629 \\ \hline \text{AzO}^6 \frac{\text{Zn}}{\text{Cu}} = 26645 \quad \text{d'où } \text{AzO}^6 \text{Cu} = 35770. \end{array}$$

A ce nombre il faudrait ajouter 100 pour l'amalgamation du cuivre ; mais ce nombre 35770 me paraîtrait plutôt un peu trop fort que trop faible. La dissolution du nitrate de cuivre dans l'eau distillée donnait un léger dépôt blanc que je crois être du nitrate de sous oxyde $\text{AzO}^4 \text{Cu}^2$. La même chose, du

reste, aurait lieu, quoique à un degré moindre, avec le sulfate de cuivre, et c'est probablement à cette cause qu'il faut rattacher ce fait signalé dans mon premier mémoire, premier fascicule, que l'équivalent du cuivre déterminé par la pile est un peu supérieur à celui que donne l'analyse chimique.

Protochlorure de cuivre. — Le bichlorure de cuivre, en contact avec le mercure ou le cuivre, se transforme rapidement en protochlorure. Je n'ai donc pu opérer avec ce sel. Une pile de Smée, montée cuivre écroui décapé au papier de verre, acide chlorhydrique au dixième et platine platiné, m'a donné :

$$\begin{array}{r} 4778 \\ 4762 \text{ cuivre décapé} \\ \hline \text{Cl} \frac{\text{Cu}^2}{\text{H}} = - 4770 \qquad \text{ClCu}^2 = 39090. \end{array}$$

Or, la dissolution dans le mercure du cuivre écroui décapé m'a donné (mémoire sur les résistances au passage) 450 calories. Nous avons donc, pour le cuivre amalgamé :

$$\text{ClCu}^2 = 39540.$$

Ce nombre n'est pas comparable aux précédents, où entre seulement Cu au lieu de Cu².

Nous avons donc, en résumé, pour les métaux de la cinquième section :

MÉTAUX DE LA CINQUIÈME SECTION.

	SO ⁶ M.	AzO ⁶ M.	ClM.
Bismuth	38950	38450	39750
Antimoine	28880	„	36070
Cuivre	Cu 35670	35770	„
	Cu ² „	„	39540

MÉTAUX DE LA SIXIÈME SECTION.

Les métaux de cette dernière section sont nombreux, mais la plupart sont encore trop rares pour que j'aie pu me les procurer. Tous ces métaux, à l'exception du mercure, sont réduits par ce dernier métal ; je n'ai donc pu les examiner que réduits sur platine, ce qui altère un peu les résultats obtenus. Les métaux dont j'ai fait l'étude sont : le mercure, l'argent, le palladium, le platine et l'or.

MERCURE,

Sulfate de bioxyde de mercure. — Du mercure pur a été placé dans le petit godet suspendu au milieu du tube à baudruche plein d'une dissolution d'acide sulfurique au dixième ; en dehors de ce tube a été placé le platine platiné. Le passage du courant agitait fortement la liqueur acide à la surface du mercure. Cette pile, ainsi montée, est bien constante ; elle m'a donné :

$$\begin{array}{r} 29454 \\ 29186 \\ \hline \end{array} \quad \text{SO}^4 \frac{\text{Hg}}{\text{H}} = - 29170 \quad \text{SO}^4\text{Hg} = 16730.$$

Sulfate de protoxyde de mercure. — Dans une seconde pile, le mercure pur a été placé au fond de la cloche, le platine platiné dans le tube à baudruche, au-dessus du mercure. Dans ce cas, le mercure se recouvre presque immédiatement d'un voile blanc qui se déchire, puis se reforme, et la pile est d'une irrégularité telle que toute observation devient impossible. Les nombres obtenus paraissent cependant approcher de

$$\text{SO}^4\text{Hg}^2 = 29800,$$

nombre que l'on ne peut considérer que comme un à peu près, et que je crois au-dessus de la vérité.

Le nombre 16730 donnerait pour la pile au bisulfate de mercure, si ce dernier sel pouvait être employé pur :

$$\text{SO}^4 \frac{\text{Zn}}{\text{Hg}} = 64460 - 16730 = 47730,$$

tandis que cette pile atteint au maximum 40000. C'est que le sulfate neutre de bioxyde de mercure ne se dissout qu'en présence d'un excès d'acide, et que cet acide est décomposé par le courant en même temps que le sel de mercure. La pile au mercure est donc un mélange de pile de Smée et de pile au mercure. L'hydrogène ne s'en dégage pas, il est vrai, parce qu'il réduit du mercure, mais cette réduction secondaire donne lieu à un courant local qui ne profite pas au courant général.

Chlorure de mercure. — La pile précédente, montée avec de l'acide chlorhydrique au lieu d'acide sulfurique, ne donne qu'un courant presque nul, tant la résistance intérieure est grande.

Nitrate de mercure. — Avec l'acide nitrique, au contraire, le passage du courant est assez facile, et la pile bien constante. Dans cette pile, comme dans toutes les piles de Smée, montées avec l'acide nitrique, le platine plonge dans de l'acide sulfurique placé dans le tube de verre à boudruche. J'ai tiré de cette pile, dans laquelle le courant est forcé par un élément mercuriel :

$$\begin{array}{r} 19610 \\ 19570 \\ \hline \text{AzO}^6 \frac{\text{Hg}^2}{\text{H}} = - 19590 \end{array} \qquad \text{AzO}^6 \text{Hg}^2 = 25250.$$

ARGENT.

Sulfate d'argent. — Une lame d'argent fin a été recouverte par la pile d'une couche uniforme d'argent pur. Cette lame a été substituée au zinc d'une pile de Smée montée avec l'acide sulfurique au dixième. Le courant a été forcé par un élément mercuriel :

$$\begin{array}{r} 48304 \\ 48346 \\ \hline \end{array} \quad \text{SO}^4 \frac{\text{Ag}}{\text{H}} = -48340 \quad \text{SO}^4 \text{Ag} = 27590.$$

Nitrate d'argent. — J'ai monté une pile Daniell, amalgame de zinc, nitrate de zinc, nitrate d'argent, argent ; j'en ai obtenu :

$$\begin{array}{r} 36707 \\ 36757 \\ \hline \end{array} \quad \text{AzO}^6 \frac{\text{Zn}}{\text{Ag}} = 36732 \quad \text{AzO}^6 \text{Ag} = 25680.$$

PALLADIUM.

Chlorure de palladium. — Pile de Daniell, amalgame de zinc, chlorure de zinc, chlorure de palladium, platine blanc :

$$\begin{array}{r} 38592 \\ 38406 \\ 38484 \\ \hline \end{array} \quad \text{Cl} \frac{\text{Zn}}{\text{Pd}} = 38494 \quad \text{ClPd} = 23790.$$

PLATINE.

Chlorure de platine. — Comme le chlorure de palladium.
1^o Platine reçu sur le palladium déposé précédemment :

$$\text{Cl} \frac{\text{Zn}}{\text{Pt}^{\frac{1}{2}}} = 33618 \quad \text{ClPt}^{\frac{1}{2}} = 28660$$

2° Platine déposé sur platine blanc décapé :

$$\text{Cl} \frac{\text{Zn}}{\text{Pt}^{\frac{1}{2}}} = 34486 \quad \text{ClPt}^{\frac{1}{2}} = 28090.$$

3° Platine déposé sur platine noir :

$$\text{Cl} \frac{\text{Zn}}{\text{Pt}^{\frac{1}{2}}} = 34386 \quad \text{ClPt}^{\frac{1}{2}} = 27890.$$

OR.

Chlorure d'or. -- Comme le chlorure de palladium.

Dépôt d'or sur platine blanc.

$$\begin{array}{r} 43309 \\ 43357 \\ \hline \text{Cl} \frac{\text{Zn}}{\text{Au}^{\frac{3}{2}}} = 43258 \quad \text{ClAu}^{\frac{3}{2}} = 49020. \end{array}$$

Nous avons donc, en résumé :

MÉTAUX DE LA SIXIÈME SECTION.

		SO ⁴ M.	AzO ⁶ M.	CIM.
Mercure.....	Hg	16730		
	Hg ²	29810 ?	25250	
Argent.....		27590	25680	
Platine.....		"	"	27890
Palladium.....		"	"	23790
Or.....		"	"	49020

J'ai résumé, dans le tableau suivant, les résultats numériques obtenus pour les divers métaux dans les conditions les plus semblables qu'il m'a été possible de réaliser.

*Tableau des quantités spécifiques de chaleur, de combinaison
des principaux métaux.*

	SO ⁴ M.	AzO ⁶ M.	CIM.
Hydrogène	45910	44840	43860

PREMIÈRE SECTION.

M Potassium	90540	»	88150
» Sodium	89760	»	87320
» Lithium	88450	»	86080
» Calcium	»	»	89360
» Strontium	»	»	88090
» Baryum	»	»	84040
» Ammonium	85040	»	82770

DEUXIÈME SECTION.

M Magnésium	84010	»	80920
» Manganèse	74990	»	72450
M ² / ₃ Glycinium	77170	»	»
» Chrome	69400	»	68600
» Aluminium	69450	»	65850

TROISIÈME SECTION.

M Fer	72180	»	68500
» Cobalt	70440	»	66290
» Nickel	68470	»	65970
» Zinc	64460	62440	62280
M ² / ₃ Fer	67640	»	55040
M Cadmium	55720	»	54640

QUATRIÈME SECTION.

M Étain	54080	42840	49240
» Plomb	»	48740	49820

CINQUIÈME SECTION.

M ³	Bismuth	38950	38450	39750
»	Antimoine	28880	»	36070
M	Cuivre	35670	35770	»
M ²	»	»	»	39090

SIXIÈME SECTION.

M	Mercure	46730	»	»
M ²	—	29840 ?	25250	»
M	Argent	27590	25680	»
»	Platine	»	»	28090
»	Palladium	»	»	23790
»	Or	»	»	49020

Il manque à ce tableau plusieurs métaux dont je n'ai pu avoir les sels à ma disposition ; d'un autre côté, les métaux des premières sections forment, avec leurs nitrates, des nitrites qui faussent les résultats, ce qui m'a forcé d'abandonner cette classe de sels ; d'autres sels sont insolubles et mauvais conducteurs, d'autres enfin sont trop instables pour donner des résultats comparables. Je n'ai donc pu réunir, pour le moment, que 56 déterminations dont chacune est la moyenne d'au moins deux nombres, chacun de ces nombres étant lui-même une moyenne de deux observations au moins.

L'ordre dans lequel les métaux étudiés sont classés d'après les nombres qui précèdent, présente, avec la classification résultant des affinités de ces métaux pour l'oxygène, une concordance qu'on ne pourrait guère désirer plus parfaite. Il me paraît donc difficile de se refuser à admettre que l'affinité de deux corps est bien réellement mesurée par la quantité de chaleur ou de puissance vive qui est rendue disponible pendant la combinaison par équivalent de ces deux corps. Cela n'empêchera pas que, dans beaucoup de cas, il pourra

s'effectuer, sous l'influence de la chaleur par exemple, des réactions chimiques à travail négatif. C'est un phénomène du même genre qui se produit dans la fusion de la glace ou l'évaporation de l'eau. En réalité, la chaleur dégagée n'est pas la cause, mais bien l'effet de l'action chimique. C'est dans la constitution moléculaire des corps, dans le mode de distribution des atmosphères éthérées autour de chaque particule, et surtout dans l'installation du mouvement vibratoire calorifique dans ce système complexe, qu'il faut chercher les causes et les lois des réactions chimiques. Quelles qu'elles soient, leur intensité se mesure par l'effet produit, qui est une certaine quantité de puissance vive non créée, mais rendue disponible, c'est-à-dire ayant passé de l'état latent à l'état libre.

La méthode que j'ai suivie dans ce mémoire peut recevoir un grand nombre d'applications variées. L'eau ne conduit pas par elle-même. Dans les dissolutions des sels dans l'eau, ce sont les sels qui conduisent, et ce sont eux qui sont décomposés directement. Pareille chose a lieu avec l'alcool, l'éther et probablement tous les hydrogènes carbonés. Il est donc possible d'obtenir, avec un dissolvant convenable, des métaux qui ne supportent pas le contact de l'eau, tels que le calcium, le baryum, le magnésium, le manganèse, etc. D'un autre côté, en décomposant par la pile un chlorure, par exemple, on peut agir chimiquement sur le dissolvant, soit par le chlore, soit par le métal naissant, faire naître des réactions nouvelles ou mesurer numériquement des affinités complexes. Un tel travail exigerait l'intervention d'un chimiste ; la méthode, du reste, est arrivée à un assez grand degré de simplicité et de précision pour que tout chimiste puisse la manier aisément.

FIN.

TABLE DES MATIÈRES.

PREMIER FASCICULE.

PREMIER MÉMOIRE. — De la mesure des courants électriques.	4
DEUXIÈME MÉMOIRE. — De l'unité de résistance.	38
TROISIÈME MÉMOIRE. — De l'établissement des courants électriques dans les circuits bons conducteurs. — Théorie des courants électriques.	57

DEUXIÈME FASCICULE.

Résumé théorique.	97
QUATRIÈME MÉMOIRE. — De la conductibilité des corps pour l'électricité.	106
CINQUIÈME MÉMOIRE. — Des causes de l'affaiblissement d'un courant résultant de son passage d'un conducteur dans un autre.	136
SIXIÈME MÉMOIRE. — Origine et nature de la puissance électromotrice des piles.	162
SEPTIÈME MÉMOIRE. — De l'emploi de la pile comme appareil calori- métrique	180
Errata	236

Pour paraître prochainement.

TROISIÈME FASCICULE.

HUITIÈME MÉMOIRE. — De la puissance électromotrice des piles thermo- électriques.	
--	--

NEUVIÈME MÉMOIRE. — De la pression électromotrice évaluée en kilogrammes par mètre carré, et de la masse spécifique de l'éther conducteur du mouvement électrique.

DIXIÈME MÉMOIRE. — De la transmission au dehors de la puissance vive électrique d'un courant donné, et de la transformation de cette puissance vive en travail mécanique utilisable.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES.

ERRATA.

- Page 121 $t = 9^{\circ}, 0$ ~~lisez~~ $t = 9^{\circ}, 9$
- 123 ligne 9 28,596 (1 + 0,06249 t) ~~lisez~~ 28,596 (1 + 0,00249 t)
- 125 — 28 qu'il occupe dans le corps ~~lisez~~ dans l'unité de volume du corps
- 128 — 16 $C = 0,00000068 = 0,0003116 p$ ~~lisez~~ + 0,0003116 p
- 130 — 7 $\delta = 0,640$ ~~lisez~~ 0,040
- 136 — 7 $= \frac{k^2 s c' c}{\epsilon l c i^2}$ ~~lisez~~ $= \frac{\epsilon l c i^2}{k^2 s c' c}$
- 138 — 7 Vorsselmann, de Heer ~~lisez~~ Worsselmann de Heer
- 145 — 24 dans la dissolution moléculaire ~~lisez~~ dans la dissolution
- 146 — 25 en opérant dans les limites ~~lisez~~ dans des limites
- 159 — 32 ajoutez au cuivre réduit par la pile
- 161 — 3 La résistance active ~~lisez~~ passive
- 169 EA et E moyen ~~lisez~~ A et A moyen
- 171 — 4 après les tableaux : 12350 ~~lisez~~ 12400
- 174 — 24 62000 et 53693 ~~lisez~~ et 56667

Pour paraître prochainement.

TROISIÈME FASCICULE.

HUITIÈME MÉMOIRE. — De la puissance électromotrice des piles thermoélectriques.

NEUVIÈME MÉMOIRE. — De la pression électromotrice évaluée en kilogrammes par mètre carré, et de la masse spécifique de l'éther conducteur du mouvement électrique.

DIXIÈME MÉMOIRE. — De la transmission au dehors de la puissance vive électrique d'un courant donné, et de la transformation de cette puissance vive en travail mécanique utilisable.

Paris. — Imprimerie de L. MARTINET, rue Mignon, 2.