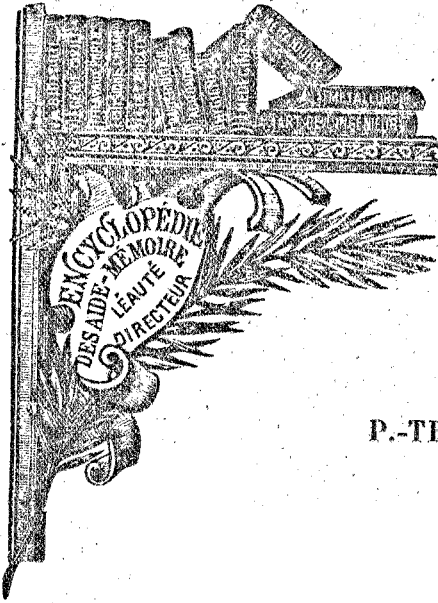


Section de l'Ingénieur



P.-TH. MULLER

LOIS FONDAMENTALES

DE

L'ÉLECTROCHIMIE

GAUTHIER-VILLARS

MASSON & C^{tes}

ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE

DES

AIDE-MÉMOIRE

PUBLIÉE

SOUS LA DIRECTION DE M. LÉAUTÉ, MEMBRE DE L'INSTITUT

P.-Th. MULLER — Lois fondamentales de l'Électrochimie 1

*Ce volume est une publication de l'Encyclopédie
Scientifique des Aide-Mémoire : L. ISLER, secrétaire
Général, 20, boulevard de Courcelles, Paris*

N° 345 B

ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE DES AIDE-MÉMOIRE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION

DE M. LÉAUTÉ, MEMBRE DE L'INSTITUT.

LOIS FONDAMENTALES

DE

L'ÉLECTROCHIMIE

PAR

P.-TH. MULLER

Professeur à l'Université de Nancy

PARIS

GAUTHIER-VILLARS

IMPRIMEUR-ÉDITEUR

Quai des Grands-Augustins, 55

MASSON et C^{ie}, ÉDITEURS,

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

Boulevard Saint-Germain, 120

(Tous droits réservés)

INTRODUCTION

—

Ce petit livre reproduit une partie des cours de Chimie physique et d'Électrochimie que nous faisons aux élèves de la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy (Instituts chimique et électrotechnique).

Nous avons essayé de condenser en peu de pages les connaissances essentielles, indispensables actuellement à celui qui veut comprendre et approfondir quelque peu les phénomènes assez complexes de l'Électrochimie.

Nous supposons le lecteur au courant des notions *élémentaires* concernant les unités électriques, la pression osmotique, la règle d'Avogadro, les équilibres chimiques simples ⁽¹⁾.

Nous admettons sans démonstration la loi générale de l'équilibre à température constante (p. 64), ainsi que l'équation de Helmholtz sur le coefficient de température des piles réversibles. Les calculs sont réduits au maximum de simpli-

(1) Dans le cas contraire, nous recommandons vivement la lecture du livre de M. ETARD : *Les Nouvelles théories chimiques*. Troisième édition (Encyclopédie des Aide-Mémoire).

cité. On a rejeté en appendice la démonstration de la formule donnant le travail des forces osmotiques lors du changement de concentration.

Dans l'étude des forces électromotrices, nous nous bornons presque uniquement aux phénomènes réversibles, les seuls qui soient régis par des lois relativement simples et dont quelques-uns peuvent être regardés comme établis définitivement.

Nous nous sommes placé sur le terrain de la dissociation électrolytique ; l'hypothèse féconde des ions est maintenant aussi indispensable à l'électrochimiste que l'hypothèse moléculaire et les formules de structure à la chimie organique.

Nous ne pouvons mieux terminer ces quelques lignes qu'en citant les paroles de Crum-Brown ⁽¹⁾ (il s'agit de la théorie d'Arrhénius) :

« On m'a souvent posé la question : croyez-vous, en somme, qu'elle soit vraie ? Ma réponse est que je la tiens pour une théorie d'une éminente utilité. Elle a déterminé un grand nombre de travaux expérimentaux de haute valeur ; elle a permis de comparer et de grouper des notions qui semblaient n'avoir aucun rapport commun ; elle a conduit à la discussion de problèmes dont on n'aurait pas eu idée sans ses indications. Elle

(1) *Conférence faite à « Royal Institution », Londres (1902).*

n'a pas l'apparence d'être épuisée et j'en attends encore beaucoup de bien dans l'avenir ; aussi je suis prêt à la prendre pour guide. Mais je ne la considère pas comme un guide infaillible, nous ne pouvons pas exiger de guide infaillible et d'ailleurs nous n'en avons nul besoin dans les sciences physiques. On peut prévoir que cette théorie jouira d'une longue vie ; aussi pouvons-nous être sûrs qu'elle subira des modifications, car si elle doit agir, il faut qu'on agisse sur elle. »

Abréviations fréquemment employées.

Mol.-gr. = molécule-gramme (poids moléculaire exprimé en grammes);

Éq. ou éq.-gr. = équivalent-gramme (équivalent électrochimique exprimé en grammes);

Cal.-gr. = calorie-gramme (petite calorie);

Cal. = calorie-kilogr. = 1000 cal.-gr. (grande calorie);

Solution uni-éq. ou 1 éq. = solution renfermant 1 éq. gr. par litre;

KCl (1 éq.) = solution de chlorure de potassium contenant 1 éq.-gr. par litre;

KCl (0,01) = solution de chlorure de potassium contenant 0,01 éq.-gr. par litre;

f. é. m. = force électromotrice;

d. d. p. = différence de potentiel.

NOTA. — Dans ce volume, on a placé les coefficients des formules chimiques en *indices*, au lieu de les mettre en exposants; on écrit, par exemple, H_2SO_4 , au lieu de H^2SO^4 . Cette notation est généralement adoptée dans les autres pays. Elle est d'ailleurs logique, si l'on s'en tient aux conventions du Congrès international de Chimie appliquée (1903), relatives à la représentation des ions par des points ou des apostrophes (voir p. 13).

CHAPITRE PREMIER

—

ÉLECTROLYSE

On distingue deux espèces de conducteurs du courant électrique que l'on désigne sous les noms de conducteurs de *première* et de *seconde* classe.

Les conducteurs de première classe laissent passer le courant sans subir d'altération chimique ⁽¹⁾. Ex. : les métaux, les alliages, le charbon. C'est avec ces conducteurs que l'on vérifie le plus facilement la loi d'Ohm :

$$i \text{ (ampères)} = \frac{E \text{ (volts)}}{r \text{ (ohms)}}$$

et la loi de Joule :

$$q = i^2 r t \text{ (}^2\text{)}$$

(joules) (*t* exprimé en secondes)

(1) Les altérations éventuelles sont dues, soit à la présence de l'air, soit à la chaleur créée par le passage du courant.

(2) Nous rappelons que 1 joule = 1 watt-seconde (énergie); 1 watt = 1 volt-ampère (puissance); 1 coulomb = 1 ampère-seconde (quantité d'électricité).

Les conducteurs de seconde classe comprennent, en général, les solutions des acides, des bases et des sels dans l'eau ou dans certains dissolvants (gaz sulfureux liquéfié, ammoniac liquide, alcool, pyridine, etc.), ainsi que les sels fondus. Le passage du courant dans ces conducteurs est toujours accompagné de la décomposition chimique du corps dissous ou du sel fondu. De là, le nom d'*électrolyte* donné au conducteur de seconde classe et d'*électrolyse* à la décomposition par le courant.

On amène le courant dans l'électrolyte à l'aide de conducteurs de première classe désignés sous le nom d'*électrodes*. L'*anode* est l'électrode qui est reliée au pôle positif du générateur d'électricité, la *cathode* est celle qui communique avec le pôle négatif du générateur (1).

En adoptant les mêmes conventions que pour les conducteurs métalliques, nous dirons que le courant circule à l'intérieur de l'électrolyte de l'anode vers la cathode et qu'il va des points où le potentiel est le plus élevé vers ceux où le potentiel est moindre.

Il y a une autre distinction importante à faire entre les deux catégories de conducteurs : en accouplant d'une façon quelconque les conduc-

(1) Il est bon de limiter les termes d'anode et de cathode, pour plus de précision, aux portions des électrodes qui *baignent* dans l'électrolyte.

teurs de première classe, on n'obtient pas de courant permanent ; les systèmes de conducteurs de première classe ne sont pas susceptibles de fournir de l'énergie électrique. Au contraire, on obtient un courant durable en accouplant les conducteurs de seconde classe avec ceux de première (Ex. : piles⁽¹⁾, accumulateurs), ou même simplement, en associant des conducteurs de seconde classe.

Classification des électrolytes. — Nous n'avons rangé plus haut, parmi les électrolytes, que les sels fondus, ainsi que les acides, les bases et les sels *dissous*, c'est-à-dire uniquement des corps de nature saline. L'expérience montre que les liquides purs (eau, acide chlorhydrique liquéfié, ammoniac liquide, acide acétique pur, alcool, etc.) ne se laissent presque pas traverser par le courant ; ce sont pratiquement des *non-électrolytes* ⁽²⁾. Il en est de même des solutions aqueuses de la plupart des corps organiques : alcools, éthers, amides, glucose, sucres...., ces substances, qui ne renferment ni fonction acide, ni fonction basique, sont des non-électrolytes.

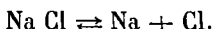
(1) Une pile étant formée d'un électrolyte et de deux électrodes ou pôles, le courant de décharge circule au sein de l'électrolyte, du pôle négatif vers le pôle positif. Le pôle + d'une pile est donc une cathode, le pôle — une anode.

(2) Voir la conductivité de l'eau, p. 73.

Ainsi l'acide chlorhydrique liquéfié anhydre et l'eau pure ne conduisent pour ainsi dire pas le courant ; au contraire, la solution aqueuse d'acide chlorhydrique est un bon électrolyte. Nous sommes ainsi amené à penser que l'acide chlorhydrique dissous et tous les électrolytes, c'est-à-dire les corps de nature saline, possèdent à l'état dissous une constitution différente de celle qu'ils ont à l'état libre, sous la forme de liquides homogènes. Nous savons d'ailleurs que, dans d'autres domaines que l'électrochimie, les électrolytes ont une allure spéciale qui les distingue des molécules organiques : en cryoscopie, l'abaissement moléculaire des électrolytes est supérieur à celui des autres molécules ; il en est de même de l'élévation moléculaire du point d'ébullition. La pression osmotique due à une molécule-gramme d'électrolyte (par exemple de Na Cl) est plus grande que celle produite dans les mêmes conditions de température et de dilution par une molécule-gramme d'urée ou de glucose, etc. Bref, tout porte à croire que les électrolytes sont formés d'un plus grand nombre de particules que les autres corps.

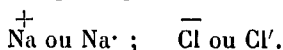
Doctrine de l'ionisation. — On admet actuellement avec Arrhénius (1887) que les électrolytes subissent en se dissolvant une décomposition réversible qui a reçu le nom de *dissociation électrolytique* ou d'*ionisation*. Ainsi le sel marin

dissous se met *partiellement* sous la forme de particules Na et Cl, et entre ces particules et la molécule Na Cl, il s'établit un équilibre indiqué par le schéma

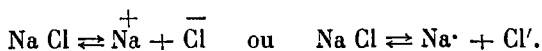


Dans cette dissociation, comme dans celle qui a lieu entre molécules gazeuses, l'équilibre ou le nombre relatif des molécules dissociées dépend de la température et de la concentration du système.

On suppose, de plus, qu'en se formant, les particules se chargent de quantités d'électricité égales et de noms contraires : Na prenant une charge positive, Cl une charge égale négative. Ces particules chargées sont appelées des *ions* ; on les représente par les symboles chimiques surmontés des signes + ou — ou bien d'un point et d'une apostrophe :



La portion du sel marin qui n'est pas dissociée prend le nom de *molécule neutre* ; si bien que l'équilibre indiqué plus haut entre la molécule neutre et ses ions s'écrira



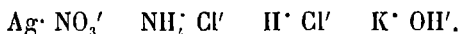
De la même manière, on aura, pour l'ionisation de l'azotate de potassium



Ce sont ces charges électriques qui différencient les ions des atomes ou groupes d'atomes correspondants et qui nous font concevoir la possibilité de leur existence individuelle.

On doit considérer l'ion potassium K^+ ou l'ion azotique NO_3^- comme un *isomère électrochimique* de l'atome de potassium K ou du radical NO_3 . Les différences entre les propriétés de ces isomères peuvent être très grandes, comme celles qui séparent le phosphore blanc du phosphore rouge, ou l'oxygène de l'ozone. La seule analogie nécessaire entre ces corps c'est que, dans des circonstances déterminées, ils sont capables de se transformer l'un dans l'autre (1).

Classification des ions. — L'ionisation des électrolytes univalents ne peut se faire que d'une seule manière; d'une façon générale, le métal devient ion positif, le reste ion négatif; exemple :



Les acides dissous sont caractérisés par l'ion H^+ , les bases dissoutes par l'ion OH^- .

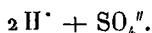
Si l'électrolyte est bivalent l'ionisation est un peu plus compliquée. Soit, par exemple, le chlo-

(1) Dans l'hypothèse de l'électron, c'est-à-dire de la structure atomique de l'électricité, l'ion est une véritable combinaison de la matière et de l'électron positif ou négatif.

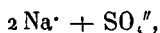
rure de calcium Ca Cl_2 : en solution concentrée, on peut avoir les ions CaCl^{\cdot} et Cl^{\cdot} ; en solution étendue, le complexe CaCl^{\cdot} subit lui-même l'ionisation et on a alors $\text{Ca}^{\cdot\cdot}$ et $\text{Cl}^{\cdot} + \text{Cl}^{\cdot}$; on voit que l'ion *bivalent* $\text{Ca}^{\cdot\cdot}$ porte une charge électrique double de celle de l'ion monovalent K^{\cdot} ou NH_4^{\cdot} .

Ainsi la valence d'un ion est égale au nombre de charges qu'il prend en se formant. Donnons quelques exemples :

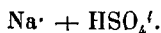
L'acide sulfurique complètement ionisé s'écrira



On aura de même, pour le sulfate de soude



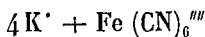
pour le bisulfate



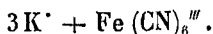
L'ion $\text{SO}_4^{\cdot\cdot}$ est bivalent, l'ion HSO_4^{\cdot} est univalent.

Le sulfate de cuivre se formulera $\text{Cu}^{\cdot\cdot} + \text{SO}_4^{\cdot\cdot}$ (deux ions bivalents).

Le ferrocyanure de potassium nous donne un exemple d'ion tétravalent, on a, en solution étendue



et pour le ferricyanure



Si l'on admet que les deux ions négatifs $\text{Fe}(\text{CN})_6$ ont la même structure chimique, ils ne diffèrent que par le nombre de leurs charges ; ce sont deux ions isomères (*électro-isomérisation*). On rencontre assez fréquemment ce genre d'isomérisation ; dans le chlorure ferreux, le fer est bivalent : $\text{Fe}^{2+} + 2 \text{Cl}^-$; dans le chlorure ferrique, le fer est trivalent : $\text{Fe}^{3+} + 3 \text{Cl}^-$, les propriétés et les réactions différentes des solutions de ces deux sels de fer sont corrélatives du nombre différent de charges de leurs ions. Nous mentionnerons également les deux ions isomères permanganique MnO_4^- et manganique MnO_4^{2-} .

Enfin, remarquons que, lors de l'ionisation d'une molécule, la somme algébrique des charges créées est nulle ; il y a autant de charges positives que de charges négatives.

Mécanisme de la conductibilité et de l'électrolyse. — Plongeons deux électrodes dans de l'eau pure et mettons-les en relation avec les deux pôles d'un générateur électrique, de manière à établir une certaine différence de potentiel, 5 volts, par exemple. Un ampèremètre intercalé dans le circuit n'indique aucun courant, cependant les deux électrodes sont chargées, l'anode d'électricité positive, la cathode d'électricité négative. Remplaçons maintenant l'eau par un électrolyte, par exemple une solution de sel marin. Les ions négatifs Cl^- vont être

attirés par la charge positive de l'anode, repoussés par la charge négative de la cathode : ils se dirigeront donc vers l'anode ; les ions positifs Na^+ vont, pour la même raison, se mettre en marche vers la cathode. De là, les termes d'*anion* pour désigner un ion négatif et de *cation* pour un ion positif. Une fois arrivé au contact de l'électrode, l'ion perd sa charge qui est neutralisée par l'électricité de nom contraire de l'électrode. Mais, de même que les ions ont pris naissance par couples de deux en formant deux charges électriques égales et opposées, de même ils abandonnent leurs charges par paires ; pendant que la charge d'un ion positif disparaît à la cathode, celle d'un ion négatif disparaît à l'anode. L'ion débarrassé de sa charge reprend aussitôt les propriétés de l'atome ou du groupe d'atomes dont il est l'isomère ; il devient un individu chimique ordinaire qui réagit, soit sur l'électrode, soit sur l'électrolyte, soit sur le dissolvant, soit sur lui-même.

On exprime ces faits en disant que l'électrolyte a été *décomposé* par le courant ; nous reviendrons un peu plus loin sur ces *réactions de l'électrolyse*.

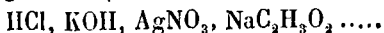
Nous voyons maintenant de quelle manière il faut interpréter ces mots « passage du courant dans un électrolyte » ; ce sont les ions qui, attirés par les électrodes, s'y déchargent par paires et

entretiennent de cette façon le flux de courant dans le conducteur de première classe. Si, au début de l'électrolyse, il n'y a *pas* d'ions, ou si, à la fin de l'électrolyse, il n'y a *plus* d'ions, le courant *ne passe pas*. On conçoit également pour quelle raison il n'y a de décomposition que sur les électrodes, et jamais au sein même de l'électrolyte, malgré le passage du courant.

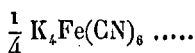
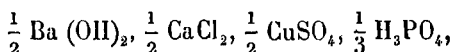
Loi de Faraday (1833). — *Des quantités égales d'électricité mettent en liberté, dans différents électrolytes, des quantités équivalentes de matière.*

La loi de Faraday trouve son explication immédiate dans ce qui précède : la quantité d'électricité qui traverse l'électrolyte est corrélative du nombre d'ions qui se déchargent, ou plus rigoureusement du nombre de valences qui disparaissent avec les charges correspondantes.

Les formules qui renferment le même nombre de valences sont dites équivalentes au point de vue électrochimique, et le poids de matière que chacune représente (exprimé généralement en grammes) est l'*équivalent électrochimique* de la substance considérée (en abrégé *éq.-gr.*). Pour les corps univalents, la formule de l'équivalent électrochimique se confond avec la formule moléculaire, c'est-à-dire l'*éq.-gr.* est égal à la *molécule-gramme* (en abrégé *mol.-gr.*), ex. :



Quand les corps sont plurivalents, la formule équivalente électrochimique est égale à la formule moléculaire divisée par le nombre qui indique la valence, c'est-à-dire l'éq.-gr. est égal à la mol.-gr. divisée par la valence ; ex. : $\frac{1}{2}$ H₂SO₄,



Ainsi la décomposition d'un équivalent électrochimique quelconque exige la même quantité d'électricité, égale précisément à la charge d'une molécule univalente supposée totalement ionisée.

Nous allons calculer la valeur de cette charge. Par définition, l'ampère international dépose, en une seconde, 0^{sr},001118 d'argent en traversant une solution d'azotate d'argent ; le poids atomique ou équivalent de l'argent étant égal à 107,93 (1) la quantité d'électricité correspondant au dépôt d'un équivalent d'argent est

$$\frac{107,93}{0,001118} = 96538,5$$

ou sensiblement 96540 coulombs. On désigne

(1) Dans le système international des poids atomiques ; on prend pour base O = 16 : c'est à ce système que nous rapporterons toutes nos données numériques.

d'habitude ce nombre par la lettre F, en souvenir de Faraday : $F = 96540$ coulombs ⁽¹⁾.

Nous pouvons alors énoncer la loi de Faraday en disant que la décomposition d'un équivalent électrochimique quelconque (1 éq.-gr.) exige F coulombs.

La loi de Faraday peut être rangée parmi les lois naturelles, en assez petit nombre, qui sont tout à fait rigoureuses. Elle s'applique aussi bien aux électrolytes dissous qu'aux électrolytes fondus ; pour l'azotate d'argent, on a observé un écart relatif de $\frac{1}{20\ 000}$ entre les poids d'argent déposés par le même courant dans le sel dissous et le sel fondu. Cet écart est du même ordre que les erreurs expérimentales.

Ainsi chaque éq.-gr. exige pour sa décomposition une quantité d'électricité égale à F coulombs ; 1 ampère-heure mettra donc en liberté la fraction

$$\frac{3\ 600}{96\ 540} = 0,0373$$

d'un équivalent électrochimique, nombre utile à connaître dans les calculs relatifs à l'électrolyse.

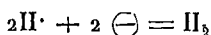
Réactions de l'électrolyse. — Nous dirons qu'une électrolyse est *simple* quand les ions,

(1) Adopté par le Congrès international de Chimie appliquée (1903).

après leur décharge, disparaissent de l'électrolyte, soit qu'ils s'échappent à l'état de gaz, soit qu'ils forment des composés insolubles ; ex. : dans le chlorure de plomb fondu, les ions sont Cl' qui se dégage à l'anode (sous la forme Cl_2) et Pb'' qui se rassemble en un culot métallique.

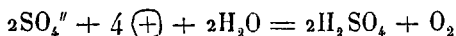
En général, les électrolyses ne sont pas simples, ou du moins, ne le sont qu'aux environs de l'une seulement des électrodes. Il se produit souvent autour des électrodes des réactions dites *secondaires*.

Ainsi dans l'électrolyse d'une solution étendue d'acide sulfurique, entre des électrodes de platine, l'ion H^+ se décharge sur la cathode et s'échappe sous la forme gazeuse (électrolyse simple) ; ce qu'on écrit souvent :



pour indiquer la neutralisation de la charge de l'ion positif par l'électricité négative de la cathode.

Au contraire, sur l'anode, l'ion SO_4'' après s'être déchargé, redonne de l'acide sulfurique et il se dégage de l'oxygène :



(pour plus de détails, voir p. 159).

Un fait important qu'il faut noter dès maintenant, c'est que les ions qui transportent le cou-

rant vers les deux électrodes ne sont pas nécessairement ceux qui s'y déchargent. Il nous suffit de remarquer, pour le moment, que la loi de Faraday est satisfaite dès que les valences sont libérées en nombre égal aux deux électrodes, quelle que soit l'origine de ces valences (voir p. 142 et 161).

CHAPITRE II

CHANGEMENTS DE CONCENTRATION DUS A L'ÉLECTROLYSE. VITESSE RELATIVE DES IONS.

Nous avons vu que, pendant l'électrolyse, tous les ions se dirigent vers les électrodes avec une certaine vitesse. La vitesse des deux ions d'un électrolyte pris au hasard n'est évidemment pas la même; étant de nature différente, les deux ions vont éprouver de la part du dissolvant une résistance inégale; le frottement opposé à leur marche n'aura pas la même valeur. Nous allons montrer que ces différences de vitesse font naitre des différences de concentration dans les diverses portions de l'électrolyte, à la suite de l'électrolyse. Pour bien faire comprendre le raisonnement, nous nous placerons dans le cas particulier d'un électrolyte univalent et d'une électrolyse simple (voir p. 20).

Nous choisirons, par exemple, l'électrolyse d'une solution d'acide chlorhydrique entre une anode d'argent et une cathode de platine; l'hy-

drogène se dégage et le chlore passe à l'état de chlorure d'argent insoluble. Supposons l'électrolyte séparé en trois portions que nous appellerons portions anodique, cathodique et moyenne, et faisons passer le courant pendant un temps tel que l'électrolyte ne soit pas totalement décomposé et que la concentration de la portion moyenne ne change pas. Ce sont alors les portions anodique et cathodique qui subissent seules la perte en acide chlorhydrique occasionnée par l'électrolyse. Un voltamètre à argent intercalé sur le circuit nous indiquera, d'après le poids d'argent déposé la quantité équivalente d'acide chlorhydrique décomposé, et ce poids d'acide chlorhydrique devra être égal à la somme des poids d'acide perdus dans les portions anodique et cathodique.

Le schéma suivant, permet de se rendre compte du rôle que joue la vitesse des deux ions (*fig. 1*). Représentons la quantité d'acide chlorhydrique contenue dans les trois portions de liquide par les longueurs NM , MM' , $M'N'$ prises sur deux lignes parallèles; cette quantité exprimée en équiv.-gr. est égale aussi au nombre d'ions-gr. de $H\cdot$ ou de Cl' ; chaque longueur est ainsi égale à la quantité d'ions-gr. $H\cdot$ ou Cl' contenue dans chacune des trois portions d'électrolyte. Mais, d'autre part, les deux lignes peuvent passer pour les images matérielles des doubles files d'ions (anions et ca-

tions) qui vont se mettre en marche pendant l'électrolyse et se diriger respectivement vers les deux électrodes.

Projetons un peu plus bas la position des deux lignes après que l'électrolyse a duré un certain

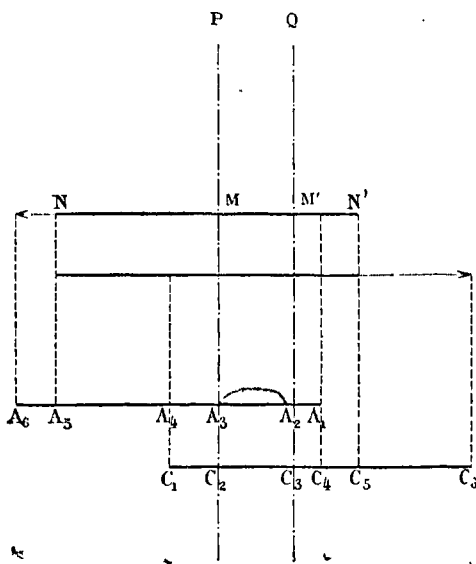


Fig. 1

temps. Les tronçons (égaux) A_4A_6 et C_4C_6 , qui n'ont plus de vis-à-vis, représentent le nombre d'ions-gr. qui se sont déchargés et ont disparu de l'électrolyte, c'est-à-dire la quantité d'électrolyte qui a été décomposé. Les tronçons $A_1A_4 = C_1C_4$, qui se font vis-à-vis, figurent, au

contraire, la partie non décomposée de l'électrolyte. En jetant un coup d'œil sur le schéma, on voit que la portion moyenne n'a pas perdu d'électrolyte :

$$MM' = A_2A_3 = C_2C_3 ;$$

les pertes ont eu lieu uniquement dans les compartiments anodique et cathodique. Évaluons ces pertes : dans la partie anodique, on avait, avant l'électrolyse, une quantité d'acide chlorhydrique égale à $MN = A_3A_5$, après l'électrolyse, il reste A_3A_4 ; donc :

Perte anodique $= A_3A_5 - A_3A_4 = A_4A_5 = C_5C_6$
qui est précisément le chemin parcouru par les cations.

De même, la perte du côté de la cathode est $M'N'$ ou C_3C_5 moins C_3C_4 :

Perte cathodique $= C_3C_5 - C_3C_4 = C_4C_5 = A_5A_6$,
ce qui est le chemin parcouru par les anions.

Ainsi quand, dans une électrolyse *simple*, il y a une portion moyenne d'électrolyte dont la concentration reste invariable, la perte faradique se partage entre les deux compartiments anodique et cathodique, de telle sorte que la perte anodique est proportionnelle à la vitesse du cation et la perte cathodique proportionnelle à la vitesse de l'anion.

Cette proposition, d'une importance capitale, est due à Hittorf (1851).

Il en résulte immédiatement que l'électrolyte s'appauvrit le plus du côté vers lequel se dirige l'ion le plus lent, ou qu'il s'enrichit *relativement* du côté vers lequel se dirige l'ion le plus rapide.

Vitesse relative. Indice de transport ou de migration. — Soient u , la vitesse du cation, v , la vitesse de l'anion, p_a , la perte d'électrolyte du côté anodique, p_c , la perte d'électrolyte du côté cathodique, f , la perte totale (faradique); on a d'abord

$$p_a + p_c = f$$

puis, en vertu du théorème de Hittorf :

$$\frac{p_a}{u} = \frac{p_c}{v} = \frac{p_a + p_c}{u + v} = \frac{f}{u + v};$$

c'est-à-dire :

$$\frac{v}{u + v} = \frac{p_c}{f}; \quad \frac{u}{u + v} = \frac{p_a}{f}.$$

Les rapports $\frac{v}{u + v}$ et $\frac{u}{u + v}$ de la vitesse de chaque ion à la somme des vitesses ont reçu le nom de vitesse relative de l'ion, ou bien d'indice de transport ou de migration de l'ion (pour l'électrolyte considéré).

On pourra énoncer encore la proposition de Hittorf dans les termes suivants : les vitesses relatives de l'anion ou du cation sont respectivement égales au quotient de la perte cathodique

ou de la perte anodique par la perte totale due à l'électrolyse.

Les vitesses relatives des ions deviennent ainsi accessibles à l'expérience.

Remarque. — On voit que, d'après la définition donnée plus haut, la somme

$$\frac{v}{u + v} + \frac{u}{u + v}$$

des vitesses relatives des deux ions d'un électrolyte est égale à l'unité ; si bien qu'il suffit de déterminer exactement l'un de ces nombres pour connaître l'autre.

Remarquons aussi que la démonstration schématique laisse absolument arbitraire la position des surfaces de séparation P et Q qui limitent ce que nous avons appelé les portions anodique et cathodique du liquide ; il suffit qu'entre ces surfaces il y ait une zone de liquide dont la concentration demeure invariable pendant toute la durée de l'électrolyse.

Détermination expérimentale des vitesses relatives des ions. — On a imaginé un grand nombre d'appareils destinés à la mesure des indices de migration. Pour donner une idée de la méthode, nous décrirons l'un de ceux qui permettent d'atteindre des résultats fort exacts (A. A. Noyes, 1901) et nous prendrons, comme exemple, une opération faite avec de l'acide chlorhydrique.

L'appareil se compose de deux tubes en U de 35 millimètres de diamètre intérieur et de 40^{cm} de haut (fig. 2) ; ils sont recourbés à angle droit à l'une de leurs extrémités et portent, soudé à la courbure, un petit tube vertical à travers lequel on peut faire pénétrer la tige d'une pipette jusqu'à la partie inférieure du tube. Pendant l'élec-

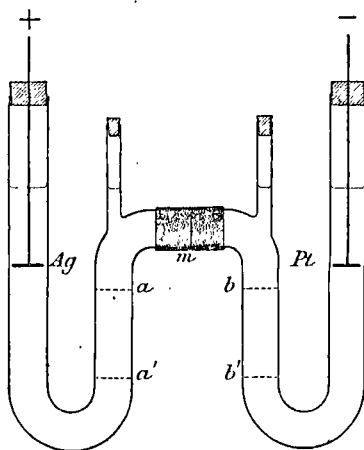


Fig. 2

trolyse, les deux tubes sont réunis par leurs parties horizontales à l'aide de caoutchouc et tout l'appareil est fixé sur un support dans un thermostat à température constante. La cathode est constituée par une spirale de platine. L'anode (dans le cas où l'on opère sur une solution de HCl) est une plaque d'argent de 2 millimètres

d'épaisseur qui entre tout juste dans le tube ; elle est soudée à un fil d'argent qui se prolonge par un fil de platine protégé par un petit tube de verre. Les deux tubes en U sont pesés vides et secs.

L'appareil étant monté, on y verse une partie de l'électrolyte, puis on introduit les électrodes et on ferme hermétiquement avec les bouchons qui portent ces électrodes, le niveau du liquide atteignant environ les $\frac{2}{3}$ de la hauteur du tube. Enfin on achève le remplissage à l'aide des petits tubes verticaux que l'on bouche avec grand soin. Le circuit comprend encore un voltamètre à azotate d'argent (deux voltamètres dans les expériences de grande précision), un ampèremètre et un rhéostat. On maintient un courant à peu près constant pendant un temps donné qui dépend des expériences. Ainsi, pour déterminer la vitesse relative de l'ion H^+ dans une solution $\frac{1}{60}$ éq. d'acide chlorhydrique, à la température de 20° , chaque essai durait 3 heures, pendant lesquelles le courant déposait environ $0^{\text{gr}},32$ d'argent, soit une intensité de 25 à 30 milli-ampères.

L'électrolyse étant terminée, on enlève la cathode, on la laisse égoutter et on referme avec un autre bouchon. On débouche maintenant les deux petits tubes et, à l'aide d'une pipette actionnée par une trompe, on prélève lentement

trois échantillons (*amb*, *aa'*, *bb'*) qu'on fait couler dans de petits ballons tarés. L'échantillon *amb* doit correspondre à la portion moyenne, de concentration invariable. Les deux tubes en U sont maintenant séparés et tarés. On se trouve ainsi en possession de 5 portions de liquide dont les poids sont connus. Trois au moins de ces portions sont soumises à l'analyse, par exemple, dans notre cas, la portion cathodique, la portion voisine *bb'* et l'échantillon moyen *amb*.

Exemple numérique

Désignation	Poids prélevé	AgCl trouvé	AgCl primitif (1)	Perte
	grammes	grammes	grammes	grammes
Portion cathodique.	313,08	0,7012	0,7762	+ 0,0750
Portion <i>bb'</i> . . .	185,94	0,4610	0,4609	- 0,0001
Portion <i>amb</i> . . .	206,43	0,5117	0,5118	+ 0,0001

(1) Nombres calculés d'après la quantité de HCl contenue dans les poids de liquide qui sont indiqués dans la première colonne.

Argent déposé dans les voltamètres : 0^{sr},3372 et 0^{sr},3371, moyenne 0^{sr},33715.

Les différences dans *amb* et dans *bb'* sont négligeables ; au cas où elles dépasseraient deux dixièmes de mg dans *bb'* on les ajouterait à la perte cathodique.

Nous avons :

$$\text{Vitesse relative de Cl} = \frac{\text{perte cathodique}}{\text{perte totale}}$$

Ces pertes en HCl peuvent être remplacées dans la fraction précédente par les quantités équivalentes d'argent, c'est-à-dire par $\frac{0,0750 \times 107,93}{143,38}$

et 0,33715 (107,93 = équiv. de Ag,
143,38 = équiv. de AgCl).

On a ainsi, pour la vitesse relative de Cl' :

$$\frac{0,0750 \times 107,93}{143,38 \times 0,33715} = 0,1675,$$

et, pour la vitesse relative de H' :

$$1 - 0,1675 = 0,8325.$$

Pour contrôler ces nombres, on pourra analyser également la portion anodique de l'électrolyte, ainsi que l'échantillon voisin *aa'*.

Quand l'électrolyse présente des réactions secondaires, on la ramène au cas d'une électrolyse simple en utilisant la loi de Faraday. Soit une solution de sulfate de cuivre électrolysée entre deux électrodes de cuivre ; à la cathode, le phénomène est simple et l'analyse indique immédiatement la perte de sulfate de cuivre ; mais à l'anode, il se dissout du cuivre et l'on trouve un gain apparent de sulfate de cuivre ; on défalque l'excès d'après la quantité d'argent qui est déposé dans un voltamètre intercalé sur le même circuit.

Nous allons passer en revue les principales

circonstances susceptibles d'influencer la vitesse relative des ions, c'est-à-dire l'intensité du courant, la concentration de l'électrolyte et la température.

1° *Intensité du courant.* — La vitesse relative est indépendante de l'intensité du courant, c'est-à-dire que la vitesse absolue de chaque ion est proportionnelle à la même fonction de l'intensité; nous verrons plus loin (p. 62) que cette fonction est simplement l'intensité elle-même.

2° *Concentration.* — Nous avons prévu la différence de vitesse des deux ions en considérant qu'ils subissent de la part du dissolvant un frottement inégal. Mais pour peu que la solution soit concentrée, le frottement s'exerce non seulement contre les molécules du dissolvant, mais aussi contre celles du corps dissous. Nous devons donc nous attendre à voir la vitesse relative varier notablement en solution concentrée pour devenir à peu près constante à mesure que l'électrolyte est dilué davantage. L'expérience confirme ces prévisions.

3° *Température.* — Les indices de transport sont peu influencés par les petites variations de température. Quand les écarts de température prennent quelque valeur, on constate une action indéniable, d'ailleurs toujours dirigée dans le même sens : lorsque la température s'élève, les vitesses relatives des deux ions se rapprochent

lentement ; les indices de migration semblent tendre vers 0,5.

Utilité des études précédentes. Conséquences pratiques. — L'analyse chimique des portions de liquide qui avoisinent les électrodes (surtout si l'on a soin de ménager une zone invariable) est seule susceptible de nous renseigner sûrement sur la marche d'une électrolyse et sur la nature des ions qui existent dans l'électrolyte. D'une façon générale, un élément A ou un groupe d'éléments B font partie de l'anion (ou du cation) si, après l'électrolyse, l'analyse chimique indique un excès de A ou de B dans la portion anodique (ou la portion cathodique). Ici, bien entendu, l'analyse doit être globale et comprendre aussi bien la partie dissoute que les fractions de A ou de B qui se seraient déposées sur l'électrode ou dégagées à l'état gazeux. Ainsi dans l'électrolyse du sulfate de potassium, on trouve, du côté cathodique, un excès de sulfate de potassium ; ce résultat indique que K^+ chemine vers la cathode. On aurait constaté de même une augmentation de la quantité de SO_4 dans la portion anodique (en précipitant, par exemple, à l'état de $BaSO_4$). Dans l'électrolyse de HCl avec des électrodes d'argent, on obtient un excès d'hydrogène du côté de la cathode (excès qui se dégage en partie) et un excès de chlore du côté de l'anode, en y comprenant celui du chlorure

d'argent formé. Si l'on calcule ces excès en équivalents, on trouve naturellement qu'ils sont inégaux et que le plus grand excès est du côté de l'électrode vers lequel se dirige l'ion le plus rapide (1).

(1) Soient a et a' , le nombre *total* d'anions (exprimé en éq.-gr.) qui se trouvent dans la portion anodique avant et après l'électrolyse, f le nombre d'ions correspondant à la quantité d'électricité qui a traversé l'électrolyte; l'excès dû à l'électrolyse est $a' - a$; cet excès a traversé une certaine surface P menée dans la zone invariable, perpendiculairement aux lignes de courant (fig. 1).

Or nous avons

$$a + f - a' = p_a \text{ (perte anodique),}$$

d'où
$$a' - a = f - p_a;$$

d'ailleurs
$$\frac{p_a}{f} = \frac{u}{u + v}.$$

Supposons que la quantité d'électricité employée pour l'électrolyse soit égale à F coulombs (96540); alors $f = 1$ (équiv.), et il vient

$$a' - a = 1 - p_a \quad \text{et} \quad p_a = \frac{u}{u + v}.$$

c'est-à-dire
$$a' - a = \frac{v}{u + v};$$

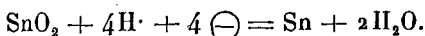
tel est le nombre d'anions qui traversent la surface P . On trouverait de même que le nombre de cations qui traversent la même surface en sens inverse est $\frac{u}{u + v}$. De là, le terme d'indice de transport ou de migration donné aux vitesses relatives $\frac{v}{u + v}$ et $\frac{u}{u + v}$. Nous nous servirons plus tard de ce résultat.

Quand on a affaire à des substances aussi simples que K_2SO_4 ou HCl dont la structure chimique est bien connue, l'analyse chimique n'est pas indispensable; un simple coup d'œil fait reconnaître les deux ions. Mais il est des cas nombreux où les connaissances purement chimiques sont insuffisantes. Nous allons le montrer par quelques exemples.

Solution de tétrachlorure d'étain $SnCl_4$. — Il semblerait que les ions sont Sn^{+4} et Cl^- . Il résulte de l'analyse que la concentration de l'étain ne varie pas pendant l'électrolyse, autour de la cathode. On en conclut que l'étain ne prend point part au transport du courant, c'est-à-dire qu'il n'est pas ion. La vitesse relative de l'ion Cl^- est d'ailleurs sensiblement la même dans la solution précitée que dans l'acide chlorhydrique de concentration équivalente. Il s'ensuit que le chlorure stannique subit une hydrolyse presque complète en bioxyde colloïdal et en acide chlorhydrique



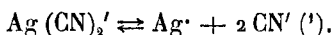
C'est l'acide HCl qui conduit le courant et l'étain ne se dépose à la cathode que par une réaction secondaire :



Ces conséquences relatives à l'état du chlorure

stannique dissous ont été confirmées par la thermochemie.

Mais c'est principalement sur la constitution des sels complexes que l'étude des changements de concentration pendant l'électrolyse jette une vive lumière. Ainsi dans le cyanure double d'argent et de potassium, l'expérience montre que l'argent se dirige vers l'anode (excès d'argent dans la portion anodique, après l'électrolyse); il fait donc partie d'un anion complexe et le sel se formulera $K \cdot [Ag(CN)_2]'$. Cependant l'argent se dépose quantitativement sur la cathode comme s'il était cation. Nous pouvons, en effet, prévoir que tous les ions complexes subissent eux-mêmes une dissociation plus ou moins légère; ainsi l'ion $Ag(CN)_2'$ est lui-même très faiblement ionisé en argent et en CN' :



Cet ion Ag' se sépare sur la cathode à la place de K' et est régénéré au fur et à mesure.

Dans le ferrocyanure $K_4Fe(CN)_6$, le fer appartient également à un anion complexe; il se dirige vers l'anode pendant l'électrolyse; l'ionisation secondaire que présentent les ions complexes est souvent tellement faible que le complexe ne

(1) Plus tard, nous calculerons la concentration de ces ions Ag' , qui est très faible; nous verrons également pourquoi l'argent se sépare de préférence au potassium.

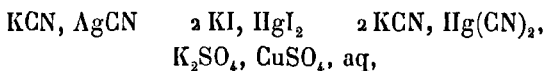
possède aucune des réactions spéciales des ions simples qui entrent dans sa composition ; c'est le cas du ferrocyanure.

Enfin, il est des cas où le sel dont on soupçonne la complexité présente toutes les réactions de l'ion simple ; tel le sulfate cupro-potassique $K_2SO_4, CuSO_4, 6 H_2O$ dont les réactions ne se distinguent pas de celles du sulfate de cuivre ; l'analyse indique même un excès de cuivre du côté cathodique ; mais si l'on pousse plus loin, jusqu'à l'indice de transport du cuivre on ne trouve que 0,25 (pour une solution renfermant 0,291 mol. de sel par litre), au lieu de 0,32-0,33 que donne le sulfate de cuivre à la même concentration : une partie de l'anion complexe $Cu(SO_4)_2''$ subsiste à cette dilution.

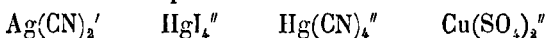
Ainsi l'étude des indices de transport des ions nous fournit un moyen efficace et souvent unique de déceler les ions complexes.

Constitution des ions complexes. — Les ions complexes se forment par la combinaison d'un ion *simple* et d'un corps qui, à l'état libre, est ou peu soluble ou faiblement ionisé ; ce corps est appelé la *partie neutre* du complexe.

Dans les sels doubles suivants :



les anions complexes sont



et les parties neutres



Le complexe indique une tendance de la partie neutre à se mettre sous la forme d'ions ; mais il faut remarquer que généralement l'ion simple d'un complexe est ce qu'on peut appeler un ion *faible*, c'est-à-dire qui ne communique pas aux molécules dont il fait partie une ionisation aussi prononcée que d'autres ions tels que NO_3' , Cl' , K' , Ba'' . Par opposition, nous nommerons ces derniers des ions *forts* ; ils contribuent rarement à la formation de complexes (1).

Électrolyse simultanée de deux sels. — Si l'on soumet à l'électrolyse une solution contenant un mélange de chlorure de potassium et d'iodure de potassium, on constate qu'à l'anode il ne se sépare que de l'iode ; cela ne doit pas surprendre puisque, en admettant que le chlore soit mis en liberté, il déplacerait aussitôt la quantité équivalente d'iode.

Mais ne pourrait-on pas être tenté de croire que le courant a une préférence pour l'iodure « plus facile à décomposer » et que KCl n'est pas touché du tout ?

(1) On dit aussi que les ions ont plus ou moins d'*électro-affinité*, c'est-à-dire une tendance plus ou moins grande à persister à l'état d'ion. (Abegg et Bodländer, 1899).

L'étude des vitesses relatives vient encore nous tirer d'affaire ; elle nous montre : 1° que dans le chlorure et l'iodure de potassium à l'état de pureté les ions Cl' et I' ont sensiblement le même indice de transport ; 2° que dans le mélange des deux sels en diverses proportions et avec des intensités de courant variables le rapport des quantités de chlore et d'iode reste le même avant et après l'électrolyse. Si le courant transportait principalement l'iode, la quantité de chlore aux environs de la cathode eût été relativement plus grande. Comme Cl' et I' cheminent également vite, nous concluons que les deux sels transportent le courant dans le rapport même où ils existent dans la solution.

En général, dans une électrolyse simultanée les ions prennent part au transport de l'électricité en raison de leur concentration et de leur vitesse respectives.

Il faudrait bien se garder de conclure de là que les ions se séparent aux électrodes dans ces proportions. Nous avons déjà insisté sur ce fait à la fin du chapitre précédent.

CHAPITRE III

—

CONDUCTIBILITÉ DES ÉLECTROLYTES

La solution d'un électrolyte oppose au courant électrique une résistance analogue à celle d'un conducteur métallique (ou conducteur de première classe), résistance proportionnelle à la longueur et en raison inverse de la section. On désigne sous le nom de *résistivité* (ou résistance spécifique) la résistance d'un volume de liquide ayant 1 centimètre carré de base et 1 centimètre de hauteur (volume cubique ou cylindrique). La résistivité s'exprime en ohms, comme la résistance.

L'inverse de la résistance est appelée conductance (ou conductibilité); l'inverse de la résistivité est la *conductivité* (ou conductance spécifique). La conductivité est donc égale à la conductance d'un volume liquide égal à 1 centimètre cube. Elle est désignée par la lettre grecque κ (*kappa*). Soient un volume liquide ayant une longueur l (cm) et une section s (cm²), sa conductance est égale à $\frac{\kappa s}{l}$.

Mesure pratique de la conductance et de la conductivité des liquides. — Pour obtenir la conductance d'un électrolyte, on mesure la résistance de la portion de ce liquide comprise entre deux électrodes de position bien déterminée. On se sert de vases de formes diverses, parmi lesquelles deux sont représentées par les *fig. 3* et *4*.

Les électrodes sont des lames de platine qui communiquent avec l'extérieur par des fils de même métal protégés sur presque toute leur longueur par un petit tube de verre. Dans cer-



Fig. 3

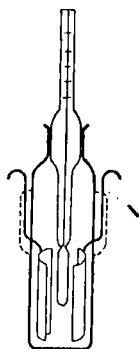


Fig. 4

tains appareils, les électrodes sont fixées au couvercle isolant : électrodes d'Arrhénius (*fig. 3*); dans d'autres, elles sont soutenues par les parois du vase que traversent les fils de platine (*fig. 4*). L'expérience montre que l'électrolyte possède,

dans ces vases, une résistance constante et bien déterminée, à la condition que le niveau du liquide dépasse les électrodes d'une hauteur au moins égale à leur intervalle. Dans ces conditions, les électrodes délimitent un certain volume de liquide, de section s et de longueur l . Soit r , la résistance trouvée. La conductance est

$$\frac{1}{r} = \kappa \frac{s}{l}.$$

Supposons que nous ayons mesuré avec le même vase la résistance r' d'une solution-type, dont la conductivité κ' est connue ; on a aussi

$$\frac{1}{r'} = \frac{\kappa' s}{l};$$

de ces deux égalités, on tire $\frac{\kappa}{\kappa'} = \frac{r'}{r}$; ou, en posant

$$\kappa' r' = C \qquad \kappa = \frac{C}{r}.$$

Le nombre C est appelé la *constante de l'appareil*. Il est facile de la vérifier de temps à autre pour s'assurer que la position relative des électrodes est demeurée invariable.

Il nous reste à dire comment on obtient la résistance r . La méthode la plus employée est actuellement celle de Kohlrausch, dite aux courants alternatifs et au téléphone (1880), avec la disposition du pont de Wheatstone, représentée schématiquement par la *fig. 5*. Supposons que

les deux sommets opposés A et C du pont soient reliés aux deux pôles d'une petite bobine de Ruhmkorff B, actionnée par un seul accumulateur et qu'entre les deux autres sommets M et N, on intercale le circuit d'un téléphone T; lançons dans le système le courant induit de la bobine; le téléphone va bourdonner; mais si entre les résistances des quatre branches du pont, on a la relation $\frac{r}{R} = \frac{a}{b}$, le téléphone est muet ou bien le son passe au moins par un minimum facile à

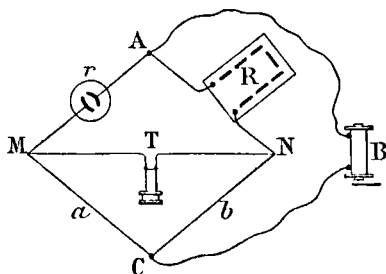


Fig. 5

percevoir et à fixer. On dispose l'appareil de résistance r sur la branche AM; sur l'autre branche AN, on intercale une boîte de résistance dans laquelle on débouche une certaine résistance R connue. Les liaisons accessoires rM , rA , RA , RN sont constituées par de gros fils de cuivre de résistance négligeable. Les deux autres branches du pont MC et CN sont constituées par un fil unique de platine iridié tendu sur une

règle en bois, longue d'un mètre et graduée en millimètres. Un curseur C (relié à B) peut glisser sur le fil et délimiter à volonté les deux portions a et b . En un mot, le point C du schéma est mobile.

Tout étant disposé, on applique d'une main le téléphone à l'oreille et, de l'autre, on fait mouvoir le curseur sur le fil jusqu'au moment où, par tâtonnement, on a trouvé le point pour lequel le téléphone est muet ou présente le son minimum. Avec un peu d'habitude, on fixe le point C à moins d'un demi-millimètre près : on lit maintenant sa position sur la règle et on connaît ainsi les longueurs a et b .

En général, le fil MCN n'est pas suffisamment homogène pour qu'on puisse considérer sa résistance comme rigoureusement proportionnelle à la longueur ; il est facile de le calibrer en mettant d'abord une autre boîte de résistance à la place de r . A chaque longueur a (millimètre) lue sur la règle correspond ainsi une longueur corrigée a' telle que le rapport que nous avons appelé plus haut $\frac{a}{b}$ soit égal à $\frac{a'}{1000 - a'}$. Une fois le fil calibré, l'égalité $\frac{r}{R} = \frac{a'}{1000 - a'}$ donne exactement la valeur r de la résistance cherchée.

On répète ordinairement la mesure de r trois ou quatre fois en débouchant différentes valeurs de R.

La température exerce une grande influence

sur la résistance des électrolytes, aussi pendant la durée des mesures, le récipient qui contient le liquide est plongé dans un thermostat dont la température est réglée à $\frac{1}{10}$ de degré près.

L'expérience montre que le minimum téléphonique est plus facile à fixer quand les électrodes sont recouvertes de noir de platine (électrodes platinées) que si elles sont formées de lames de platine blanc et poli. On platine les électrodes par électrolyse avec une solution d'environ 3 % de chlorure de platine du commerce à laquelle on ajoute $\frac{1}{4000}$ de son poids ⁽¹⁾ d'acétate de plomb. L'électrolyse dure environ cinq minutes pour chaque électrode, avec une f.é.m. de 4 volts et en réglant le courant jusqu'à ce qu'on voie un faible dégagement gazeux. Le platinage terminé, on lave un grand nombre de fois les électrodes avec de l'eau tiède.

Conductivité κ de quelques électrolytes, à 18°. — Dans les tableaux suivants, p désigne le poids de corps anhydre dissous dans 100 grammes de solution, m , le nombre d'équiv.-gr. contenus dans un litre de solution.

Nous avons rassemblé, dans ces tableaux, des données relatives à plusieurs électrolytes caractéristiques, ce qui va nous permettre de tirer quelques conclusions générales.

(1) Poids de la solution.

Conductivité κ de quelques électrolytes, à 18°

HCl			HNO ₃		
<i>p</i>	<i>m</i>	10 ⁴ κ	<i>p</i>	<i>m</i>	10 ⁴ κ
5	1,405	3948	6,2	1,017	3123
10	2,877	6302	12,4	2,108	5418
15	4,420	7453	21,8	4,533	7676
20	6,034	7615	31,0	5,873	7819
25	7,722	7225	37,2	7,300	7545
30	9,482	6620	49,6	10,376	6341
35	11,303	5910	62,0	13,640	4964
40	13,182	5152			

H ₂ SO ₄			C ₂ H ₄ O ₂		
<i>p</i>	<i>m</i>	10 ⁴ κ	<i>p</i>	<i>m</i>	10 ⁴ κ
5	1,053	2085	1	0,167	5,84
10	2,176	3915	5	0,838	12,25
15	3,376	5432	10	1,688	15,26
20	4,655	6527	15	2,547	16,19
25	6,019	7171	20	3,417	16,05
30	7,468	7388	30	5,194	14,01
35	9,011	7243	40	6,994	10,81
40	10,649	6800	50	8,829	7,40
50	14,258	5405	60	10,66	4,56
60	18,375	3726	75	13,36	1,46
70	23,047	2157	80	14,25	0,81
80	28,25	1105	99,7	17,41	0,0004

Conductivité α de quelques électrolytes, à 18° (suite)

KOH			NaOH			NH ₃		
<i>p</i>	<i>m</i>	10 ⁴ α	<i>p</i>	<i>m</i>	10 ⁴ α	<i>p</i>	<i>m</i>	10 ⁴ α
4,2	0,777	1464	2,5	0,641	1087	0,10	0,059	2,51
8,4	1,612	2723	5	1,319	1969	0,40	0,234	4,92
16,8	3,467	4558	10	2,779	3124	0,80	0,467	6,57
25,2	5,583	5403	15	4,381	3463	1,60	0,933	8,67
29,4	6,744	5434	20	6,122	3270	4,01	2,307	10,95
33,6	7,978	5221	30	10,015	2022	8,03	4,55	10,38
42,0	10,695	4212	42	15,323	1065	16,15	8,87	6,32
						30,5	16,01	1,93
NaCl			CaCl ²			NaC ₂ H ₃ O ₂		
<i>p</i>	<i>m</i>	10 ⁴ α	<i>p</i>	<i>m</i>	10 ⁴ α	<i>p</i>	<i>m</i>	10 ⁴ α
5	0,884	672	5	0,938	643	5	0,624	295
10	1,830	1211	10	1,957	1141	10	1,281	481
15	2,843	1642	20	4,253	1728	20	2,690	651
20	3,924	1957	25	5,545	1781	30	4,237	600
25	5,085	2135	30	6,945	1658	32	4,562	569
26	5,325	2151	35	8,468	1366			
26,4	5,421	2156						

Remarquons d'abord que les acides forts, les bases fortes et les sels ont une conductivité très supérieure à celle des acides faibles et des bases faibles représentés par l'acide acétique et l'ammoniaque. Cela tient, comme nous le verrons bientôt, à ce que les corps de la première catégorie, que nous appellerons les *bons électrolytes*, émettent beaucoup plus d'ions que les autres (à la même concentration moléculaire). Les substances analogues à l'acide acétique et à l'ammoniaque sont souvent désignées sous le nom de *demi-électrolytes* à cause de leur faible conductivité.

Nous observerons aussi que les électrolytes du tableau présentent tous (sauf NaCl) un maximum de conductivité pour une certaine concentration. Nous pouvions le prévoir : l'eau pure et l'acide chlorhydrique liquide ne conduisent pas le courant ; la conductivité du mélange (qui constitue un bon électrolyte) part de zéro et passe par un maximum pour redescendre de nouveau vers zéro. Quant au sel marin, la solution est saturée avant d'avoir atteint son maximum de conductivité lequel exige, en général, un certain degré de concentration, partant une solubilité suffisante.

Conductivités moléculaire et équivalente. — La conductibilité des électrolytes étant due aux ions, on conçoit que l'étude pure et

simple de la conductivité ne puisse nous fournir que des renseignements très généraux.

Nous ne pourrions déceler de relations plus intimes entre les différents corps qu'en rapportant la conductibilité non plus à l'unité de volume, mais au volume de liquide qui tient en dissolution 1 mol.-gr. ou 1 éq.-gr. de chaque substance ; de là, les notions de conductivités moléculaire et équivalente.

La conductivité moléculaire ou équivalente d'un électrolyte est égale au produit de sa conductivité par le volume (exprimé en centimètres cubes) qui contient 1 mol.-gr. ou 1 éq.-gr. de l'électrolyte.

Si nous conservons l'habitude de compter les volumes en litres, la conductivité moléculaire ou équivalente est égale à 10^3zv , v désignant le nombre de litres de solution qui renferment 1 mol.-gr. ou 1 éq.-gr. de l'électrolyte. Ce nombre v est la *dilution* moléculaire ou équivalente, l'inverse $\frac{1}{v}$ est la *concentration* moléculaire ou équivalente.

La conductivité *équivalente* d'un électrolyte est représentée par la lettre grecque majuscule Λ (*lambda*) ; on a $\Lambda = 10^3zv$ où z désigne la conductivité, et v , la dilution équivalente.

Représentation physique de la conductivité équivalente. — Imaginons un vase parallélépipédique dont deux parois opposées mé-

talliques sont séparées par un intervalle de 1 centimètre (les autres parois ne conduisant pas). Supposons que le vase contienne 1 équiv. d'un électrolyte dissous dans v litres. La conductance de ce vase est égale à la conductivité équivalente de l'électrolyte. Car la section efficace s du vase (comptée sur les parois métalliques, en centimètres carrés) est donnée par l'égalité $10^3 v = s \times 1$, et sa conductance est égale à $\frac{\kappa s}{1} = 10^3 \kappa v = \Lambda$.

Quelque grand que soit v , un courant qui irait d'une électrode à l'autre à travers le vase serait transporté par *tous* les ions de notre équivalent d'électrolyte.

Conductivité limite. Lois de Kohlrausch.

— Que va-t-il se passer si l'on augmente graduellement la dilution v (à température constante)? D'après les lois générales de l'équilibre, la dissociation croîtra, c'est-à-dire que les molécules neutres de l'électrolyte vont successivement s'ioniser; la conductance de notre vase, égale à la conductivité équivalente Λ , ira en augmentant de plus en plus jusqu'au moment où toutes les molécules neutres seront pratiquement ionisées; à partir de ce moment, on a beau faire croître v , Λ a atteint une limite impossible à dépasser (1). On peut prévoir de plus

(1) Lorsque, dans l'expression $10^3 \kappa v$, le volume v croît indéfiniment, κ diminue de plus en plus et tend pratiquement vers zéro (en réalité vers la conductivité très faible de l'eau pure).

que cette limite Λ_{∞} ne dépend que de la nature des deux ions qui forment l'électrolyte, c'est-à-dire du frottement individuel de ces ions contre le dissolvant.

En d'autres termes, la *conductivité équivalente limite* (conductivité de la molécule tout à fait ionisée) est la somme de deux nombres dont l'un est un coefficient caractéristique de l'anion, l'autre, un coefficient caractéristique du cation.

Ces lois ont été découvertes par Kohlrausch (1876), sur les bons électrolytes, avant qu'on connût celles de l'ionisation.

Si nous nous bornons d'abord aux bons électrolytes, nous voyons, dans les tableaux de la p. 53, que la conductivité équivalente augmente à mesure que la concentration diminue et qu'elle semble bien près de la limite aux hautes dilutions de $v = 2000$ à $v = 10000$ litres, au moins chez les électrolytes univalents et chez ceux qui sont constitués par un ion bivalent et un ion univalent. Les molécules telles que CuSO_4 , formées de deux ions bivalents tendent plus lentement vers la limite.

*Conductivité équivalente
de quelques électrolytes à 18°*

v	KCl		NaCl		AgNO ₃	
1	98,27		74,35		67,6	
2	102,41		80,94		77,5	
5	107,96		87,73			
10	112,03		92,02		94,33	
20	115,75		95,71		99,50	
50	119,96		99,62			
100	122,43		101,95		107,80	
200	124,41		103,78		110,03	
/ 500	126,31		105,55		112,07	
1 000	127,34		106,49		113,14	
2 000	128,11		107,18		113,88	
5 000	128,77		107,82		114,56	
10 000	129,07		108,10		115,01	

v	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	HCl	$\frac{1}{2}$	KOH	C ₂ H ₄ O ₂	NH ₃
	BaCl ₂	CuSO ₄		H ₂ SO ₄			
0,5	60,3	20,1	254	183	160,8	0,80	0,532
1	70,3	25,8	301	198	184	1,32	0,89
2	77,6	30,8	327	205	197	2,01	1,35
3,33	83,0	35,5	336	210	203	2,65	1,83
5	86,7	39,2	342	214	206	3,24	2,30
10	92,2	45,0	351	225	213	4,60	3,3
20	96,8	51,4	360	253	219	6,48	4,6
33,3	100,5	57,4	364	272	222	8,35	5,8
50	103,3	63,0	367	286	225	10,4	7,1
100	107,7	72,2	370	308	228	14,3	9,6
200	111,3	81,5	373	330	230	20,0	13,2
500	115,0	93,4	376	351		30,2	20,6
1 000	116,9	101,6		361		41	28,0
2 000	118,3	106,8				57	38,0
5 000	119,8	111,1				80	53,0
10 000	120,5	113,3				107	

Une extrapolation graphique nous fournira la valeur des Λ_{∞} (conductivité équivalente limite) des bons électrolytes. Nous avons dit que Λ_{∞} est la somme de deux termes qui ne dépendent que de la nature des ions. Kohlrausch a émis l'hypothèse (confirmée par l'expérience) que ces deux termes désignés par les lettres l_A et l_K sont proportionnels aux indices de transport constant des ions correspondants dans les solutions diluées. Nous avons ainsi :

$$\Lambda_{\infty} = l_A + l_K$$

et

$$\frac{l_A}{l_K} = \frac{v}{u} = \frac{n}{1-n}$$

v et u étant les vitesses de l'anion et du cation et n , l'indice de transport de l'anion dans l'électrolyte considéré.

Ainsi quel que soit le corps dissous, à la condition qu'on puisse extrapoler son Λ_{∞} , on vérifie les deux équations précédentes. La quantité l_A ou l_K est ainsi une valeur caractéristique que nous appellerons la *mobilité* de l'ion (à une température donnée).

Nous pouvons donc énoncer les deux lois suivantes : 1° La conductivité équivalente limite d'un électrolyte est égale à la somme des mobilités de ses ions ; 2° Le rapport des vitesses des ions est égal au rapport de leurs mobilités.

Ces deux lois paraissent tout à fait générales et vont nous permettre de calculer la conductivité équivalente limite des électrolytes médiocres (demi-électrolytes) dont l'ionisation est trop faible pour qu'on puisse espérer l'atteindre aux dilutions ordinaires (1).

Ainsi le tableau (p. 53) montre que les conductivités de l'acide acétique et de l'ammoniaque sont fort éloignés de leur limite à la dilution de 5 000 litres. Comment ferons-nous pour calculer néanmoins la conductivité limite de l'acide acétique ? S'il était complètement ionisé, l'acide acétique serait formé d'ions acétiques $C_2H_3O_2'$ et d'ions H^+ . Les mobilités de ces deux ions se trouvent en les engageant chacun de son côté dans un bon électrolyte. Ainsi la mobilité de l'hydrogène sera tirée d'expériences faites avec l'acide chlorhydrique (on trouve 329,8 à 18°), la mobilité de l'ion acétique s'obtiendra de la même manière en opérant sur l'acétate de soude (on trouve 35,0 à 18°) (2). Et la conductivité

(1) Une fois qu'on arrive à la dilution $v = 1000$, les expériences de conductibilité exigent déjà de grandes précautions ; à partir de $v = 5000$ ou 10000 , les mesures sont affectées dans d'énormes proportions par les moindres impuretés de l'eau — traces d'acide carbonique, verre dissous..., et les corrections deviennent incertaines.

(2) Voir p. 60.

limite de l'acide acétique, à 18°, sera

$$329,8 + 35,0 = 364,8$$

Pour l'ammoniaque constituée par les ions NH_4^+ et OH^- , on additionne de même les mobilités de ces deux ions tirées la première de l'étude des sels d'ammonium (chlorure, nitrate), la seconde de l'étude des bases fortes (potasse ou soude).

C'est de cette façon que l'on a calculé la conductivité limite d'un grand nombre d'acides et de bases organiques qui ne sont pour la plupart que des demi-électrolytes. Nous verrons sous peu l'importance de ces valeurs.

Règle approchée relative aux sels neutres. — Les sels neutres formés d'ions univalents sont, à la même dilution, également éloignés de leur limite, c'est-à-dire $\Lambda_\infty - \Lambda = D$, où D dépend seulement de la dilution équivalente du sel (Ostwald 1887). Nous avons trouvé que D pouvait se mettre sous la forme

$$D = Av^{-0,415},$$

ce qui fournit les coefficients suivants pour les dilutions v les plus employées.

Ex., à 18° ($A = 52,72$) :

v	33,3	50	100	200	500	1000	2000	5000	1000
D	12,3	10,4	7,8	5,8	4,0	3,0	2,2	1,5	1,2

à 25° ($A = 62,15$) :

v	32	64	128	256	512	1024
D	14,8	11,1	8,3	6,2	4,7	3,5

· Ex., Butyrate de sodium à 25° :

v	32	64	128	256	512	1024 (1)
Λ	71,8	74,4	77,0	78,9	80,7	82,5
D	14,8	11,1	8,3	6,2	4,7	3,5
Λ_{∞}	86,6	85,5	85,3	85,1	85,4	86,0

moyenne 85,7

On peut ainsi calculer, d'une façon très suffisante pour la pratique les conductivités équivalentes limites des sels univalents.

Détermination de la basicité d'un acide.

— Remarquons qu'à la température de 25°, la différence des conductivités équivalentes aux dilutions de 1024 et de 32 litres est égale à

$$14,8 - 3,5 = 11,3.$$

Cette différence caractérise les sels univalents, en particulier, les sels de soude des acides monobasiques. Ostwald a montré sur un grand nombre d'exemples que la différence $\Lambda_{1024} - \Lambda_{32}$ des conductivités équivalentes des sels *neutres* de soude de beaucoup d'acides polybasiques est approximativement proportionnelle à la basicité de l'acide, c'est-à-dire à peu près égale à $n \times 11,3$, n étant la basicité de l'acide.

(1) On passe progressivement de la dilution 32 à la dilution 1024 en opérant, par exemple, sur 20^{cc} d'un électrolyte (dilution 32); l'opération terminée, on enlève avec une pipette 10^{cc} et on ajoute 10^{cc} d'eau pure à la même température; on a ainsi la dilution 64; on continue de la même manière en doublant chaque fois la dilution.

Coefficient d'ionisation des électrolytes.

— Nous avons dit, à maintes reprises, que la conductibilité des électrolytes est due seulement à la partie dissociée, c'est-à-dire aux ions, et qu'elle dépend également des frottements que ces ions subissent de la part du liquide; quand la dilution est suffisante, les frottements deviennent constants, car on obtient alors des indices de transport invariables. A partir de ce moment, la conductibilité est influencée uniquement par le nombre d'ions, et la conductivité équivalente devient proportionnelle à ce nombre; le rapport $\gamma = \frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}}$ de la conductivité équivalente actuelle (dilution de v litres) à la conductivité équivalente limite (dilution infinie), mesure le coefficient d'ionisation (ou de dissociation électrolytique) du corps dissous, c'est-à-dire la fraction qui est ionisée.

On sait qu'on peut également déduire le coefficient d'ionisation d'autres expériences, en particulier de mesures cryoscopiques; lorsque les solutions sont diluées ($v = 10$ ou 20 litres, au moins), on trouve un accord très satisfaisant entre les valeurs fournies par ces deux méthodes si différentes.

Le degré d'ionisation des bons électrolytes est toujours considérable. Voici quelques nombres valables à 18° ; comme nous le verrons plus loin, la température n'exerce qu'une faible in-

fluence sur le coefficient d'ionisation de ces électrolytes (1).

ν	2	10	20	100	1 000
HCl	0,83	0,89	0,91	0,94	
KCl	0,79	0,86	0,89	0,94	0,98
$\frac{1}{2}$ H ₂ SO ₄	0,51	0,56	0,63	0,77	
$\frac{1}{2}$ Ba(NO ₃) ₂	0,48	0,68	0,74	0,85	0,95
$\frac{1}{2}$ MgSO ₄	0,30	0,43	0,49	0,66	0,86

Les électrolytes univalents viennent en tête avec une forte ionisation, même en solution demi-normale ; les corps formés d'un ion monovalent et d'un ion bivalent ne commencent à bien se dissocier que vers $\nu = 20$; enfin les électrolytes constitués par deux ions bivalents ont une ionisation relativement peu considérable.

On a fait de nombreux essais pour trouver une relation numérique entre le coefficient d'ionisation γ et la dilution ν . L'application pure et simple de la formule générale de l'équilibre ne réussit pas dans le cas des bons électrolytes, et jusqu'à présent les raisons *certaines* de ce

(1) Au contraire, la conductivité et la mobilité varient beaucoup avec la température.

désaccord nous échappent, malgré de nombreuses tentatives d'explication.

Calcul définitif des mobilités. — De ce qui précède, il résulte que, si l'on connaît les vitesses relatives des ions dans une seule combinaison, on peut obtenir de proche en proche la mobilité des autres ions, à l'aide de la conductivité limite ⁽¹⁾, il suffit d'étudier une série de sels rangés de telle manière que chacun d'eux ait un ion commun avec l'un des précédents. Le point de départ est le chlorure de potassium, on prend l'indice de transport du chlore égal à 0,503; de ce nombre et de la conductivité limite de KCl, on déduit les mobilités à 18°

pour K⁺, 64,67 ; pour Cl⁻, 65,44.

La conductivité limite de LiCl donnera la somme des mobilités des ions Li⁺ et Cl⁻ et, en retranchant celle de Cl⁻, on trouve, pour Li⁺, 33,44.

De la conductivité limite de NaCl, on tirera de même la mobilité de Na⁺... 43,55 et de NaNO₃, celle de NO₃⁻... 61,78.

Les expériences de contrôle consistent à calculer la conductivité limite d'un sel formé de deux des ions précédents et à comparer le résultat avec la conductivité limite trouvée par une expérience directe (en s'aidant d'une formule

(1) Calculée ordinairement au moyen d'une formule empirique.

empirique). Ainsi nous calculons pour LiNO_3 une conductivité limite égale à

$$33,44 + 61,78 = 95,22;$$

on a trouvé directement 95,18.

Mobilité des ions à 18°

Li·	33,44	F'	46,64	$\frac{1}{2}$ Ca··	53,0 ⁽¹⁾
Na·	43,55	Cl'	65,44	$\frac{1}{2}$ Sr··	54,0
K·	64,67	Br'	67,63	$\frac{1}{2}$ Ba··	57,3
Rb·	67,6	I'	66,40	$\frac{1}{2}$ Cu··	49,0
Cs·	68,2			$\frac{1}{2}$ Zn··	47,0
		IO ₃ '	33,87	$\frac{1}{2}$ Mg··	48,0
NH ₄ ·	64,4	ClO ₃ '	55,03		
Ag·	54,02	NO ₃ '	61,78	$\frac{1}{2}$ SO ₄ ''	68,7
Tl·	66,0	SCN'	56,63		
H·	329,8	C ₂ H ₃ O ₂ '	35,0		
		OH'	174,0		

Il est intéressant de remarquer que, de tous les ions, ce sont ceux de l'eau H· et OH' qui ont la plus grande mobilité; la vitesse de H· est cinq fois plus grande que celle du chlore; la mobilité de OH' (174) ne doit pas être considérée comme établie définitivement, à cause de la difficulté que présentent les mesures de conductibilité des solutions alcalines.

(1) Les données relatives aux ions bivalents sont moins certaines.

Vitesse absolue des ions. — Soit une solution contenant un éq.-gr. d'un électrolyte et suffisamment étendue pour que l'ionisation soit à peu près complète. Introduisons cette solution dans le vase électrolytique dont il a été question lors de la définition de la conductivité équivalente (p. 51). La conductance totale est égale à Λ_{∞} . Faisons passer à travers le liquide un courant i (ampères) pendant le temps t (secondes) et soit E , la f.é.m. entre les deux électrodes (formées, on se rappelle, de deux parois conductrices parallèles, distantes de 1 centimètre); la loi d'Ohm nous donne

$$i = E \cdot \Lambda_{\infty} \quad \text{d'où} \quad it = E \cdot \Lambda_{\infty} \cdot t;$$

arrêtons le courant quand F coulombs ont traversé la cuve :

$$F = E \cdot \Lambda_{\infty} \cdot t$$

on tire de là

$$\frac{1}{t} = \frac{E \cdot \Lambda_{\infty}}{F}.$$

Après le passage de F coulombs, l'équivalent d'électrolyte est totalement décomposé et chaque couple d'ions a parcouru une longueur totale égale à 1 centimètre; la vitesse totale, égale à la somme des vitesses des deux ions, est donc

$$\frac{1}{t} = v + u = E \cdot \frac{\Lambda_{\infty}}{F} = E \left(\frac{l_A}{F} + \frac{l_K}{F} \right),$$

et comme les vitesses sont indépendantes de la nature de l'électrolyte, on a nécessairement :

$$v = E \cdot \frac{l_A}{F}; \quad u = E \cdot \frac{l_K}{F}.$$

Ainsi la vitesse absolue de chaque ion est proportionnelle à la f.é.m. E, c'est-à-dire à la chute de potentiel par centimètre.

Pour une chute de potentiel de 1 volt par centimètre, les vitesses absolues des ions sont égales à $\frac{l_A}{F}$ et $\frac{l_K}{F}$.

Dans ces conditions, on obtiendra la vitesse absolue d'un ion, en solution étendue, en divisant simplement sa mobilité par le nombre 96540; cette vitesse sera exprimée en centimètres par seconde.

Voici quelques valeurs exprimées en millimètres par minute.

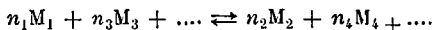
Désignation	H.	K.	Na.	C ₂ H ₃ O ₂ '	OH'
Mobilité à 18°.	329,8	64,67	43,55	35,0	174,0
Vitesse en millimètres par minute. . .	2,05	0,40	0,27	0,22	1,08

Demi-électrolytes. — Nous avons désigné sous ce nom (p. 49) les acides faibles et les bases faibles (principalement ceux de la chimie orga-

nique), par exemple, l'acide acétique, l'ammoniaque, les amines. Une propriété capitale sépare les demi-électrolytes des bons électrolytes, c'est qu'ici l'application de la loi générale de l'équilibre permet de calculer la *constante* de la dissociation électrolytique en partant des coefficients d'ionisation tirés des mesures de conductibilité.

L'équilibre entre la molécule neutre monovalente AB de l'électrolyte et des ions A' et B' est représenté par le schéma $AB \rightleftharpoons A' + B'$. Soient C_n , la concentration de la molécule neutre (nombre de mol.-gr. par litre), C_i , la concentration de chaque ion, la loi générale de l'équilibre (1) nous donne la relation $\frac{C_i^2}{C_n} = K$, K étant

(1) La loi générale de l'équilibre des systèmes dilués (à température constante) se présente sous une forme très simple. Soit l'équation d'équilibre



où les n sont des nombres entiers et où les M désignent des *molécules* ou des *ions*, c'est-à-dire des particules ou poids de matière qui obéissent à la loi d'Avogadro; soient $C_1, C_3, \dots, C_2, C_4, \dots$ les concentrations de chaque espèce de particule; la loi générale de l'équilibre est exprimée par la relation

$$\frac{C_2^{n_2} C_4^{n_4} \dots}{C_1^{n_1} C_3^{n_3} \dots} = \text{const.}$$

Dans le cas particulier de l'électrolyte univalent

$$C_1 = C_n; \quad C_2 = C_4 = C_i; \quad n_1 = n_2 = n_4 = 1.$$

une constante indépendante de la dilution pourvu que celle-ci soit assez grande ($v = 10$ à 20 litres au moins). Désignons par γ (comme plus haut p. 58), le coefficient de dissociation électrolytique ou d'ionisation, on a

$$C_i = \frac{\gamma}{v} \quad C_n = \frac{1 - \gamma}{v}$$

et, en remplaçant dans l'équation d'équilibre, il vient $\frac{\gamma^2}{(1 - \gamma)v} = K$. C'est la formule d'Ostwald (1888) qui régit l'équilibre des demi-électrolytes et dont l'exactitude a été vérifiée dans plusieurs centaines de cas. Exemple :

Acide acétique à 25°

$\Lambda_\infty = 41 + 347 = 388$				Même calcul avec $\Lambda_\infty = 41 + 365 = 406$	
v	Λ	100γ	10^3K	100γ	10^3K
8	4,63	1,19	1,80	1,14	1,64
16	6,50	1,67	1,79	1,60	1,63
32	9,2	2,38	1,82	2,27	1,65
64	12,9	3,33	1,79	3,18	1,63
128	18,1	4,68	1,79	4,46	1,63
256	25,4	6,56	1,80	6,26	1,63
512	35,5 (1)	9,14	1,80	8,74	1,63
1024	49,0	12,66	1,77	12,07	1,63

(1) Nous avons corrigé une faute d'impression, reproduite par tous les livres qui donnent ici 34,3.

On voit que la constance de K est très satisfaisante. Le nombre adopté jusqu'à présent pour la mobilité de l'ion H^+ à 25° est 347. Les expériences très soignées de A.-A. Noyes et G.-V. Sammet (1902) fournissent le chiffre plus grand de 365 (exactement 364,9). Nous avons refait le calcul avec cette nouvelle donnée qui abaisse naturellement un peu la valeur de la constante.

Signification physique de K . Coefficient d'affinité des acides et des bases. — La constante d'équilibre est d'autant plus grande que, pour une concentration donnée, l'ionisation est plus avancée (C_i grand, C_n petit). Supposons que nous choissions le volume v' de telle façon que $\frac{\gamma^2}{1-\gamma} = 1$, ce qui correspond à $\gamma = 0,61803$, ou 61,8 %; on aura $K = \frac{1}{v'}$.

Ainsi la constante K est la concentration pour laquelle l'ionisation de l'électrolyte atteint 61,8 %. Cette concentration est d'autant plus élevée que la tendance à l'ionisation est plus prononcée. Or les acides et les bases ont des propriétés acides ou basiques proportionnelles au nombre d'ions H^+ ou OH^- et ce nombre d'ions est le même pour tous les acides (ou les bases) lorsque la molécule est dissoute dans le volume v' dont il vient d'être question. C'est pour ce motif que l'on donne à la constante K le nom de *coefficient d'affinité* des acides ou des bases. Ce coefficient

mesure ce qu'on a coutume d'appeler en chimie la *force* d'un acide ou d'une base (en solution aqueuse).

L'expérience montre, comme il fallait s'y attendre, que les coefficients d'affinité dépendent à un haut degré de la constitution chimique des corps.

*Coefficients d'affinité d'acides (1)
à la température de 25°*

Acides	10^2K
Formique HCOOH	0,0210
Acétique $\text{CH}_3.\text{COOH}$	0,0018
Propionique $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{COOH}$	0,0013
Butyrique $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{COOH}$	0,0015
Lactique $\text{CH}_3.\text{CH}(\text{OH}).\text{COOH}$	0,0138
β -oxy-propionique $\text{CH}_2(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{COOH}$.	0,0031
Monochloracétique $\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CH}_2.\text{COOH}$.	0,155
Cyanacétique $\text{CN}.\text{CH}_2.\text{COOH}$	0,370
Dichloracétique $\text{CHCl}_2.\text{COOH}$	5,14
o-chloro-benzoïque $\text{C}_6\text{H}_4(\text{Cl}).\text{COOH}$ 1,2 .	0,132
m " " " " 1,3 .	0,155
p " " " " 1,4 .	0,0093
o-nitro-benzoïque $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2).\text{COOH}$ 1,2 .	0,616
m " " " " 1,3 .	0,0345
p " " " " 1,4 .	0,0396
m-bromobenzoïque $\text{C}_6\text{H}_4(\text{Br}).\text{COOH}$ 1,3 .	0,0137
m-fluoro-benzoïque $\text{C}_6\text{H}_4(\text{F}).\text{COOH}$ 1,3 .	0,0136
m-cyanobenzoïque $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CN}).\text{COOH}$ 1,3 .	0,0199

(1) Pour acides, la mobilité de H^+ , est prise à 347 (à 25°).

Coefficients d'affinités de bases

Bases	10^2K
Ammoniaque $\text{NH}_3 \cdot \text{OH}$	0,0023
Méthylamine $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{OH}$	0,050
Éthylamine $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{OH}$	0,056
Propylamine $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{OH}$	0,047
Diméthylamine $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}$	0,074
Diéthylamine $(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}$	0,126
Dipropylamine $(\text{C}_3\text{H}_7)_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}$	0,102
Triméthylamine $(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{N} \cdot \text{OH}$	0,0074
Triéthylamine $(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{N} \cdot \text{OH}$	0,064

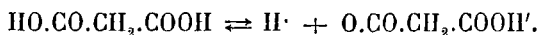
A l'inspection de ces quelques nombres, nous constatons aussitôt l'influence des radicaux « négatifs » qui exaltent l'acidité. L'acide β -oxy-propionique est déjà plus fort que l'acide propionique, mais si la substitution se fait près du carboxyle (acide lactique), l'acidité est beaucoup plus prononcée. Deux radicaux négatifs exercent naturellement une plus grande action (acide dichloracétique comparé à l'acide monochloracétique et à l'acide acétique). Remarquons l'influence de la position dans les dérivés de l'acide benzoïque, l'acide en ortho étant toujours le plus fort. La marche du coefficient d'affinité nous renseigne aussi clairement sur le caractère plus ou moins négatif du radical substituant. En nous bornant aux acides benzoïques métabstitués, nous voyons en tête le groupe nitré

NO^2 (0,0345), ensuite vient le radical cyané CN (0,0199), puis le chlore (0,0155), enfin le brome et le fluor (0,0137 et 0,0136).

Les bases ont été moins étudiées que les acides, le tableau montre l'influence assez irrégulière de l'introduction de groupes méthyles dans la molécule de l'ammoniaque (Bredig, 1894). La basicité des amines est plus forte que celle de l'ammoniaque, les amines secondaires sont plus dissociées que les amines primaires et tertiaires.

Quant aux ammoniaques quaternaires telles que $\text{N}(\text{CII}_3)_4.\text{OH}$, elles rentrent dans la catégorie des bons électrolytes, comparables à la potasse et à la soude; la conductivité ne permet pas d'en trouver le coefficient d'affinité.

Acides polybasiques. — La formule de dilution n'est évidemment valable que pour les électrolytes binaires; l'expérience montre cependant que les acides bibasiques fournissent une bonne constante tant que le coefficient d'ionisation γ ne dépasse pas 0,5. Nous en concluons qu'aux moyennes dilutions, l'acide bibasique n'émet qu'un seul ion H^+ . La dissociation de l'acide malonique, par exemple, se fera d'après le schéma



Le coefficient d'affinité des acides polybasiques ne représente donc que la force de leur

première acidité. Dès que l'acide commence à émettre d'autres ions H^+ , la formule de dilution ne donne plus de constante.

Estimation approchée de la conductivité limite. — Ostwald a observé que les anions organiques formés de plus de 12 à 13 atomes ont une mobilité qui ne dépend presque plus que du nombre d'atomes, si bien que, pour avoir, à 3 ou 4 unités près, la mobilité d'un anion inconnu, il suffit de compter le nombre des atomes et de comparer avec les mobilités déjà connues.

Influence de la température sur la conductibilité dans les électrolytes. — Dans les pages précédentes, nous avons appris que la conductivité d'un électrolyte dépend de deux facteurs, la mobilité des ions et le coefficient d'ionisation. Le frottement des ions dans leur marche est d'autant plus faible que la viscosité du milieu est plus petite; nous pouvons donc affirmer que la mobilité des ions ira en croissant avec la température.

Quant au coefficient d'ionisation, il n'est pas possible de prévoir dans quel sens il variera par élévation de température. Cela dépend de la chaleur d'ionisation de l'électrolyte, c'est-à-dire de la quantité de chaleur dégagée ou absorbée par le corps en passant de l'état dissous non ionisé à l'état d'ionisation complète. S'il y a absorption de chaleur, le coefficient d'ionisation

croît avec la température et la conductivité va *nécessairement* en augmentant; s'il y a dégagement de chaleur l'ionisation diminue lorsque la température s'élève et la conductivité peut croître ou décroître suivant que l'emporte l'effet de la mobilité ou celui de l'ionisation (Arrhénius, 1889).

Chez les bons électrolytes, l'ionisation est grande, ses variations ne se font pas sentir; aussi la conductivité s'élève toujours avec la température. Voici quelques exemples où α indique la conductivité à la température t , et α_0 , la conductivité à 0° :

Solution de H_2SO_4 à 20 % :

$$\alpha = \alpha_0(1 + 0,0216 t - 4,98.10^{-5} t^2);$$

Solution de H_2SO_4 à 30 % :

$$\alpha = \alpha_0(1 + 0,0239 t - 3,15.10^{-5} t^2);$$

Solution de KCl à 20 % :

$$\alpha = \alpha_0(1 + 0,0222 t + 3,3.10^{-5} t^2);$$

Solution de MgCl_2 à 30 % :

$$\alpha = \alpha_0(1 + 0,0371 t + 2,95.10^{-4} t^2).$$

Ces formules sont valables dans l'intervalle de 0°-40° et pour H_2SO_4 , de 0°-70°.

Au contraire, l'acide hypophosphoreux présente un maximum de conductivité à 54°, l'acide ortho-toluique à 84°.

APPLICATIONS
DES MESURES DE CONDUCTIBILITÉ

1. Détermination de la solubilité des sels très peu solubles.— Les solutions des sels très peu solubles tels que AgCl, ont une conductivité κ' très faible qui comprend, en outre, la conductivité κ'' des impuretés inévitables de l'eau. On mesure κ'' dans des expériences préliminaires faites, à la même température sur le même échantillon d'eau et l'on prend pour la conductivité κ du sel dissous la différence $\kappa' - \kappa''$ (1). Étant donnée la faible solubilité, on admet que le sel est totalement ionisé, partant, que sa conductivité moléculaire est égale à la conductivité limite qui est connue :

$$10^3 \kappa v = \Lambda_{\infty} = l_A + l_K$$

l_A et l_K désignent la mobilité des deux ions à la température considérée. De cette égalité, on tire $\frac{1}{v}$, concentration équivalente du sel dissous.

Exemple : La conductivité propre d'une solution de bromure d'argent à la température de 21°,1 s'élève à $7,5 \cdot 10^{-8}$; la conductivité limite

(1) Nous verrons bientôt la justification de cette correction, p. 77.

à la même température étant 131, on en déduit

$$\frac{1}{v} = \frac{10^3 \times 7,5 \cdot 10^{-8}}{131} = 5,7 \cdot 10^{-7}$$

équivalent par litre, ou bien

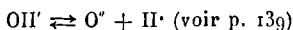
$$5,7 \cdot 10^{-7} \times 187,9 \times 10^3 = 0,107$$

milligramme par litre, le poids moléculaire de AgBr étant 187,9. La solubilité de l'iodure d'argent est encore plus faible : 0,0035 milligrammes par litre (Kohlrausch et Dolezalek, 1901).

2. Ionisation de l'eau. — Bien que l'eau pure offre au courant une résistance énorme, elle possède cependant une certaine conductivité due à la présence d'une petite quantité d'ions H^+ et OH^- (1). Cette conductivité κ a été mesurée à diverses températures avec un grand soin par Kohlrausch et Heydweiller (1894). Étant donnée l'extrême dilution des ions H^+ et OH^- , la conductivité équivalente trouvée expérimentalement est égale, sans erreur sensible, à la conductivité limite, c'est-à-dire à la somme des mobilités :

$$\Lambda = 10^3 \kappa v = \Lambda_\infty = l_H + l_{OH^-}$$

(1) Il y a même lieu d'admettre une dissociation minimale de OH^- en ion bivalent O^{2-} :



La conductivité de l'eau pure, à 18°, est égale $3,8 \cdot 10^{-8}$.

Des expériences de conductibilité faites sur des solutions $\frac{1}{1000}$ équivalentes de HCl, KOH et KCl fournissent la somme des mobilités $l_{H'} + l_{OH'}$ à diverses températures. La relation

$$10^3 \kappa v = l_{H'} + l_{OH'}$$

donne ainsi la concentration $c = \frac{1}{v}$ que possèdent les ions H' et OH' dans l'eau (nombre d'ions-grammes par litre).

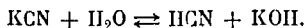
Concentration des ions de l'eau à diverses températures

t	0°	2°	10°	18°	26°	34°	42°	50°	100°
c	(0,35 0,39)	0,56	0,80	1,09	1,47	1,93	2,48	8,5	$\times 10^{-7}$

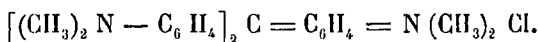
Ainsi, à 25° , un litre d'eau ne renferme qu'un dix-millionième de gramme d'hydrogène à l'état ionisé. Si petite que paraisse cette quantité, elle suffit pour provoquer les phénomènes d'*hydrolyse* ⁽¹⁾ des sels des acides et des bases faibles. On peut même les calculer quantitativement en s'appuyant sur les nombres précédents.

3. Constitution des bases des matières colorantes dérivées du triphénylméthane. — On admet que les sels de ces matières

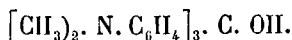
(1) Décomposition partielle en acide libre et base libre ; par exemple, dans une solution de cyanure de potassium :



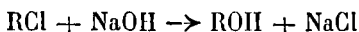
colorantes ont la forme quinonique ; par exemple, le chlorure du violet cristallisé est représenté par le schéma



Si l'on neutralise par la quantité équivalente de soude, on met en liberté une base incolore à laquelle on attribue la forme carbinolique



En étudiant la conductibilité du système aussitôt après l'addition de la soude, on a pu se rendre compte que la transformation du sel quinonique en base carbinolique n'est ni instantanée, ni directe ; on passe par l'intermédiaire d'une *base quinonique*. En un mot, si nous représentons par R, le cation quinonique des sels colorés et par R₁ — OH, la base carbinolique incolore, la neutralisation par la soude s'effectue en deux phases : d'abord double décomposition proprement dite



l'ionisation de ces quatre corps étant sensiblement la même et fort avancée ; puis transformation progressive de R.OH, corps ionisé (R + OH⁻) base véritable et colorée en base incolore non ionisée : R + OH⁻ → R₁ OH (Hantzsch, 1900).

Si la seconde réaction n'est pas trop rapide elle sera décelée par la baisse continue et pro-

gressive de la conductibilité, laquelle tendra vers celle de NaCl. Et si l'on défalque cette dernière, la conductibilité de la solution diminuera jusqu'à zéro. Voici, à titre d'exemple, une série de nombres obtenus, à la température 0°, pour une solution $v = 256$ du chlorure de violet cristallisé; on représente par 100 la conductivité limite de la base R OH ($R \cdot + OH'$) égale à 136,3.

Au bout de 3' | 5' | 10' | 15' | 20' | 30' | 1^h | 2^h 1/2 | 5^h
la conduct. était 81,8 | 78,6 | 74,3 | 71,8 | 68,7 | 64,7 | 52,9 | 36,4 | 21,9

La transformation est beaucoup plus rapide à la température de 25°; au bout de 5 heures, il ne reste qu'environ 3 % de base quinonique libre.

CONDUCTIBILITÉ DES MÉLANGES D'ÉLECTROLYTES

Si nous supposons que l'électrolyte est enfermé dans le vase parallélépipédique dont les parois conductrices parallèles sont distantes de 1 centimètre (voir p. 50), la conductance de la solution est $10^3 \kappa \alpha$, κ désignant la conductivité et α , le volume (en litres). Soient deux électrolytes dont les volumes sont α_1 et α_2 (litres) et les conductivités κ_1 et κ_2 , les conductances seront

$$10^3 \kappa_1 \alpha_1 \quad \text{et} \quad 10^3 \kappa_2 \alpha_2.$$

Mélangions ces deux électrolytes et admettons

qu'ils n'ont *aucune action* l'un sur l'autre, c'est-à-dire que le mélange contient les mêmes ions que la solution primitive et en égale quantité; nous pouvons prévoir, par analogie avec la loi de la conductibilité métallique, que la conductance totale sera la somme des deux conductances partielles

$$10^3 \kappa a = 10^3 \kappa_1 a_1 + 10^3 \kappa_2 a_2$$

ou

$$\kappa a = \kappa_1 a_1 + \kappa_2 a_2$$

a étant le volume du mélange, κ sa conductivité (toutes ces données se rapportant, bien entendu, à la même température). L'expérience confirme cette prévision qui s'applique principalement au mélange de sels neutres :

$$\kappa a = \kappa_1 a_1 + \kappa_2 a_2 + \kappa_3 a_3 + \dots$$

Nous avons vu que les sels neutres en mélange équimoléculaire ont sensiblement le même coefficient d'ionisation, la nature et le nombre d'ions restent donc à peu près invariables.

Dans le cas où chacun des électrolytes possède le même volume que le mélange, l'égalité précédente devient

$$\kappa = \kappa_1 + \kappa_2 + \kappa_3 + \dots$$

c'est-à-dire que la conductivité du mélange est égale à la somme des conductivités des électrolytes.

On met cette règle à profit pour trouver la conductivité propre α_1 d'un sel dissous. Ce sel occupant le même volume que le dissolvant dont la conductivité est α_2 (en y comprenant les impuretés inévitables), on a le droit d'écrire

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2$$

d'où la valeur de α_1 . Mais il faut noter que cette correction n'est légitime que si les impuretés du dissolvant n'exercent *aucune action* sur le corps dissous (1).

La règle de l'addition des conductances ou des conductivités ne s'applique plus :

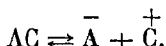
1° Lorsque le mélange des électrolytes donne lieu à une réaction chimique capable de changer la nature des corps et leur coefficient d'ionisation, c'est-à-dire la nature et le nombre des ions ; exemple : mélange d'un acide et d'une base, dans lequel disparaissent des ions H^+ et OH^- ; mélange de deux sels capables de former un sel double, c'est-à-dire un nouvel ion (complexe).

2° Lorsque la nature des ions restant la même, leur nombre vient à varier. C'est ce qui arrive si l'on mélange des électrolytes qui possèdent un ion commun, ainsi deux acides (ion com-

(1) Par exemple, si l'eau contient des traces d'acide carbonique dissous, on ne saurait appliquer la correction aux solutions étendues des acides faibles, pour des raisons qui sont exposées un peu plus loin (solutions homo-ioniques).

mun H^+), deux bases (ion commun OH^-), de l'acide acétique et de l'acétate de soude (ion commun $C_2H_3O_2^-$), de l'ammoniaque et du chlorure d'ammonium (ion commun NH_4^+), etc. Nous donnerons à ces corps le nom d'*homo-ioniques*.

Soit un électrolyte AC, son équilibre est figuré par le schéma



Représentons la concentration des diverses particules par leurs symboles mis entre crochets ; l'équation d'équilibre est

$$\frac{[A][C]}{[AC]} = K \quad (\text{p. 64}).$$

Ajoutons à cet électrolyte un corps homo-ionique, et supposons l'anion commun ; cela revient à augmenter la concentration de $[A]$, K étant une constante, il s'ensuit forcément que $[C]$ doit diminuer ⁽¹⁾ ; c'est-à-dire qu'une partie des cations C se combine aux anions A pour donner des molécules neutres AC ; le nombre des ions de l'électrolyte a diminué et la conductance du mélange sera plus petite que la somme des conductances.

Ce raisonnement, très général, s'applique *particulièrement* au cas des demi-électrolytes qui

(1) Il suffit de remarquer que $[C]$ ne peut ni augmenter, ni rester invariable ; car K augmenterait, ce qui est impossible.

suivent fidèlement la loi de dilution ; l'ionisation de ces corps n'est pas bien avancée, aussi peut-on la rendre très faible par l'addition d'un bon électrolyte homo-ionique. Les exemples purement chimiques abondent : l'ammoniaque libre fait nettement virer la phtaléine, ajoutons-y du chlorure d'ammonium (que l'on peut même rendre basique par une goutte d'ammoniaque), la couleur rouge disparaît. L'hydrogène sulfuré ne précipite presque pas l'acétate ferreux additionné d'acide acétique ; la précipitation a lieu en présence d'acétate de soude.

Quelles conditions doivent remplir deux solutions homo-ioniques pour que la conductance du mélange soit égale à la somme des conductances partielles ? Il faut que le nombre total des ions soit le même avant et après le mélange, c'est-à-dire que le coefficient d'ionisation de chaque électrolyte reste invariable.

On démontre qu'il en est ainsi lorsque la concentration des molécules dissociées (ou de l'ion commun) est la même pour les deux électrolytes. On dit alors que les solutions sont *iso-ioniques*. Pour les solutions acides, on emploie souvent le mot *isohydrique*, (Arrhénius, 1888).

Application. — Quelle est la concentration d'une solution d'acide chlorhydrique isohydrique avec une solution décime d'acide acétique, à 18° ?

Cherchons d'abord le coefficient d'ionisation

de la solution acétique; la conductivité moléculaire pour $v = 10$ est 4,60, la conductivité limite 364,8 (p. 56); par suite

$$\gamma = \frac{4,60}{364,8} = 0,0126.$$

La concentration des molécules dissociées (ou de l'ion H^+) est donc

$$\frac{1}{10} \times \gamma = 0,00126.$$

Telle doit être aussi la concentration des molécules dissociées de HCl (ou des ions H^+). Cet acide fort est presque totalement ionisé à cette petite concentration et l'on commettra une erreur insignifiante en prenant 0,00126 pour la concentration *totale* de HCl . La dilution moléculaire correspondante sera donc

$$\frac{1}{0,00126} = 793.$$

Ainsi, au point de vue de l'acidité vraie, actuellement présente, une solution $\frac{1}{793}$ normale de HCl équivaut, volume à volume, à une solution $\frac{1}{10}$ normale de $C_2H_4O_2$. Ces solutions sont isohydriques; un litre de chacune d'elles renferme, à 18°, le même poids d'ions H^+ .

Dissolvants autres que l'eau. Pouvoir ionisant. — La conductivité des corps dissous est due essentiellement au nombre des ions et à leur mobilité. Pour qu'un corps donné possède la

conductibilité électrolytique, deux conditions sont donc nécessaires :

1° Le corps doit être susceptible d'émettre des ions ; nous avons vu que les corps de nature saline possèdent cette propriété à un haut degré.

2° Cette ionisation potentielle doit être réalisée, c'est-à-dire il faut que le dissolvant favorise la dissociation des molécules neutres, qu'il ait un certain *pouvoir ionisant*. L'eau arrive en tête des dissolvants usuels avec un pouvoir ionisant très élevé ; après elle, il convient de signaler les alcools (méthylique, éthylique, allylique), l'acétone, certains nitriles, l'ammoniac liquide NH_3 , l'anhydride sulfureux liquide SO_2 , l'acide cyanhydrique liquide CNH , etc. Le pouvoir ionisant dépend de la constitution chimique du dissolvant, mais on ne connaît pas de classification rigoureuse. Nous pouvons dire que, d'une façon générale, les solutions faites dans les carbures d'hydrogène et leurs dérivés halogénés ne conduisent pas le courant ; le pouvoir ionisant des alcools va en diminuant avec le nombre des atomes de carbone.

On a essayé également de classer les dissolvants d'après certaines propriétés physiques : constante diélectrique (Nernst, 1893) ; association moléculaire (Dutoit et Aston, 1897). L'eau jouit ici, comme dans beaucoup d'autres cas, de propriétés exceptionnelles : sa constante di-

électrique (80) est fort élevée, elle n'est dépassée que par celle de l'acide cyanhydrique (95) et de l'eau oxygénée (92) : une solution de KI dans HCN conduit, dans les mêmes conditions, quatre fois mieux que dans l'eau. On conçoit d'ailleurs que, dans un milieu à grande constante diélectrique, les charges de noms contraires des ions se maintiennent séparées avec plus de facilité. Cette propriété assez générale, n'est cependant pas absolue : la conductivité de AgNO_3 est beaucoup plus forte au sein du propionitrile (constante diélectrique : 26,5) que dans le benzonitrile (constante diélectrique : 26,0), malgré les constantes diélectriques sensiblement égales ; les molécules du propionitrile sont associées à l'état liquide, celle du benzonitrile ne le sont pas.

L'association moléculaire n'est pas indispensable non plus à l'existence du pouvoir ionisant : les solutions salines faites dans la pyridine et le benzonitrile sont conductrices et cependant ces deux liquides ne sont pas associés.

Remarquons que l'eau possède en même temps l'association moléculaire (à la température ordinaire, 80 % du liquide existe à l'état de molécules doubles) et une grande constante diélectrique.

Conductibilité des sels fondus. — Les sels fondus sont des électrolytes au même titre que les sels dissous ; la loi de Faraday leur est appli-

cable (p. 20). On admet, par analogie, qu'ils renferment les mêmes ions qu'à l'état dissous, soit pour le sel marin Na^{\cdot} et Cl' , pour l'azotate d'argent Ag^{\cdot} et NO_3' , pour la potasse K^{\cdot} et OH' , etc. La substance n'étant pas susceptible de dilution, il n'y a pas lieu de chercher la conductivité limite, ni le coefficient d'ionisation.

Voici la conductivité de quelques sels à diverses températures :

$\text{NH}_4 \cdot \text{NO}_3$	}	t	172	187	202	213	
x		0,320	0,369	0,397	0,447		
AgNO_3	}	t	272°	310°	332°	375°	
x		0,97	1,09	1,18	1,32		
NaCl	}	t	720°	740°	750°	770°	780°
x		2,87	3,22	3,40	3,77	4,05	

On reconnaît l'influence de la température. Rappelons que l'électrolyte aqueux qui conduit le mieux à la température de 18°, l'acide azotique à 31 0/0, possède une conductivité égale à 0,78.

Les électrolytes solides ont déjà une certaine conductibilité dans le voisinage de leur point de fusion, elle augmente avec la température et peut atteindre, pour certains *mélanges*, une valeur cinq à six fois plus grande que celle des meilleurs électrolytes dissous, à la température ordinaire. Les filaments des lampes à incandescence Nernst sont précisément constitués par des mélanges d'électrolytes solides.

CHAPITRE IV

FORCES ÉLECTROMOTRICES

L'étude des forces électromotrices est d'une importance capitale ; c'est elle qui va nous renseigner sur la quantité d'énergie mise en œuvre dans les phénomènes électrochimiques, sur les conditions de possibilité des opérations électrolytiques, sur la manière dont se fait la décharge des ions aux électrodes et l'ordre dans lequel se succèdent les décharges quand il y a plusieurs ions.

Nous désignerons sous le nom de *pile* (couple ou élément) un système formé de deux conducteurs métalliques réunis par un ou plusieurs conducteurs de seconde classe ; l'expérience montre qu'il se produit un courant électrique au moment de la fermeture du circuit ; l'intensité et la durée du courant dépendent des matériaux constitutifs de la pile.

La *force électromotrice* (en abrégé f.é.m.) du couple est la différence de potentiel (en abrégé d.d.p.) qui existe en circuit ouvert entre les

deux conducteurs de première classe, c'est-à-dire entre les pôles de la pile (1). Cette d.d.p. est égale à la somme des d.d.p. que l'on rencontre en allant d'un pôle à l'autre, à travers le circuit. Les différences de potentiel naissent au contact de deux surfaces hétérogènes. Nous avons donc à étudier : 1° la d.d.p. qui se produit au contact de deux conducteurs liquides ; 2° celle qui se forme à la surface des électrodes, c'est-à-dire au contact de conducteurs de première et de seconde classe. Ainsi dans la pile Daniell, nous avons trois d. d. p. : $\text{Zn}|\text{ZnSO}_4$, $\text{Cu}|\text{CuSO}_4$, $\text{ZnSO}_4|\text{CuSO}_4$.

Remarquons qu'en circuit fermé, nous avons également un contact hétérogène entre les deux électrodes qui ne sont pas nécessairement constituées par le même métal. Les d.d.p. entre corps solides semblent être très petites et ne jouent d'ailleurs aucun rôle dans les phénomènes que nous allons étudier et qui sont essentielle-

(1) Appelons E , la f.é.m. de la pile, r , sa résistance intérieure (mesurée, par exemple, à l'aide de la méthode des courants alternatifs), r' , la résistance du circuit métallique. Soient E' , la d.d.p. entre les deux extrémités de r' , en circuit fermé, et i , le courant fourni par la pile; on a

$$i = \frac{E}{r + r'} = \frac{E'}{r'}, \quad \text{d'où} \quad E = E' \left(1 + \frac{r}{r'} \right).$$

On voit que E' se rapproche d'autant plus de la f.é.m. E que la résistance extérieure r' est plus grande, c'est-à-dire que le courant i est plus petit.

ment déterminés par les variations de pression osmotique des ions.

Avant de décrire les procédés de mesures expérimentales, nous allons montrer comment on peut calculer les d.d.p. dans un certain nombre de cas simples.

Contact de deux solutions diversement concentrées du même électrolyte. — Nous verrons plus loin comment on réalise expérimentalement le contact de deux solutions en évitant autant que possible leur mélange trop rapide. Pour simplifier l'exposé,

nous supposons ici que les deux liquides sont maintenus séparés par une paroi fictive M (fig. 6), la solution concentrée étant à gauche, la diluée à droite; des électrodes appropriées plongent dans chacun des compartiments du vase et peuvent

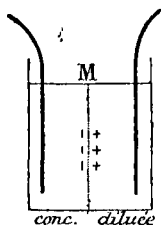


Fig. 6

être réunies de manière à fermer le circuit. Puisque nous prenons un seul électrolyte, nous n'avons affaire qu'à deux ions; à cause de la différence de concentration les ions de la portion concentrée cherchent à se mélanger à ceux de la partie diluée et inversement; si nous considérons l'effet produit au bout d'un instant de contact, nous voyons qu'il est en faveur du liquide concentré: le nombre, d'ailleurs très faible,

d'ions transportés de gauche à droite pendant le premier moment de diffusion est plus grand que celui transporté de droite à gauche. D'une façon générale, nous n'avons, dans un transport de ce genre, qu'à tenir compte de la diffusion de la portion concentrée, c'est elle qui règle *qualitativement* le sens du phénomène.

Mais les deux ions cheminent, nous le savons, avec des vitesses différentes ; supposons d'abord que le cation soit le plus rapide : au bout d'un instant de contact, nous aurons, à droite de la paroi fictive M, un excès de cations et, par conséquent, à gauche, un excès d'anions. N'oublions pas que les ions sont porteurs de charges électriques. Tout le long de la surface de contact, il se produira donc une *couche double* d'électricité, positive à droite, négative à gauche.

Si le cation est plus rapide que l'anion, la solution diluée est positive par rapport à la concentrée (*fig. 6*) ; c'est le cas des acides dissous puisque, de tous les ions, c'est H^+ qui possède la plus grande vitesse ; citons aussi les sels organiques de potasse dont l'anion chemine moins vite que K^+ .

Si l'anion est plus rapide que le cation, la solution diluée est négative par rapport à la concentrée : c'est le cas des bases, l'ion OH^- ayant, après H^+ , la plus grande rapidité ; le chlorure de sodium se comporte de même, etc.

Ainsi la formation de la couche double électrique, c'est-à-dire de la d.d.p. est due à l'inégale vitesse de diffusion des ions ; les deux charges électriques de noms contraires qui se font vis-à-vis exercent l'une sur l'autre une attraction électrostatique qui s'oppose à la diffusion, à la séparation de plus en plus grande des ions ; il en résulte un équilibre caractérisé par la grandeur de la d.d.p. de contact.

Supposons qu'on ferme le circuit de manière à obtenir un courant qui sera engendré par le contact hétérogène de nos liquides ; faisons abstraction de la d.d.p. autour des électrodes et admettons que l'électrolyse soit *simple* (p. 20). Il est facile de voir que l'effet de ce courant spontané est de tendre vers l'égalisation des concentrations. Prenons, par exemple, le cas où le cation marche plus vite que l'anion ; nous venons de constater qu'alors la solution diluée est positive, l'électrode qui y plonge sera l'électrode positive pour l'extérieur ; elle jouera, pendant cette électrolyse spontanée, le rôle de cathode ; or la liqueur se concentre du côté où va l'ion le plus rapide (p. 27), c'est-à-dire ici du côté de la cathode : la solution diluée se concentre. De même, si c'est la vitesse de l'anion qui l'emporte, car alors l'électrode plongeant dans la solution diluée devient anode.

La d.d.p. est corrélatrice de la différence de

concentration des solutions et de l'inégalité de vitesse de transport des deux ions.

Maintenant que nous savons comment se fait la couche double d'électricité au contact des deux solutions, nous sommes en mesure de calculer la valeur de la d.d.p. ε (volts)

Soient c_1 , la concentration *moléculaire* des ions dans la solution concentrée, c_2 , dans la solution diluée. Faisons passer F coulombs à travers la surface de séparation de la solution concentrée vers la solution diluée. Nous supposerons que la vitesse u du cation est plus grande que la vitesse v de l'anion et, pour simplifier, que l'électrolyte est univalent. Le nombre de cations-grammes qui traversent la surface dans le sens du courant est égal à $\frac{u}{u+v}$ (note de la p.35), ces cations passent de la concentration c_1 à la concentration c_2 , le travail osmotique créé de ce chef est donc

$$4,6 T. \frac{u}{u+v} \log \frac{c_1}{c_2} \text{ (cal.-gr) } (1),$$

T étant la température absolue supposée constante.

En même temps, la surface est traversée en sens inverse par $\frac{v}{u+v}$ anions-grammes qui

(1) Voir en appendice, p. 179. Le coefficient exact est 4,577.

passent de la concentration c_2 à la concentration c_1 ; le travail osmotique correspondant est, par suite

$$4,6 T. \frac{v}{u+v} \log \frac{c_1}{c_2} \text{ ou } -4,6 T. \frac{v}{u+v} \log \frac{c_1}{c_2}.$$

Le travail osmotique total est égal à la somme algébrique, c'est-à-dire

$$4,6 T. \frac{u-v}{u+v} \log \frac{c_1}{c_2} \text{ (cal.-gr.)}.$$

Ce travail osmotique est équivalent au travail électrique effectué pendant le passage de F coulombs, c'est-à-dire ϵF joules ou $\epsilon F \times 0,24$ ⁽¹⁾ calories. En égalant ces deux expressions du même travail, nous aurons

$$4,6 T. \frac{u-v}{u+v} \log \frac{c_1}{c_2} = \epsilon F \times 0,24.$$

d'où

$$\epsilon = \frac{4,6}{F \times 0,24} T. \frac{u-v}{u+v} \log \frac{c_1}{c_2},$$

et, tous calculs faits

$$\epsilon = 1,98. 10^{-4}. T \frac{u-v}{u+v} \log \frac{c_1}{c_2}$$

(Nernst, 1888) ⁽²⁾.

Comme il fallait s'y attendre, la d.d.p. entre deux solutions diversement concentrées dépend non seulement des concentrations, mais aussi

(1) Exactement 0,2392 (voir p. 176, note).

(2) Voir p. 181 le calcul du coefficient : 1,9823. 10⁻⁴.

de la différence relative des vitesses (ou des mobilités) des deux ions.

Calcul numérique. — Quelle est la d.d.p. au contact de deux solutions de HCl dont l'une est 10 fois plus concentrée que l'autre ? (par exemple, une solution centime et une solution décime : $\frac{c_1}{c_2} = 10$). La mobilité de H⁺ est à 18° égale à 329,8, celle de Cl⁻ vaut 65,44,

$$T = 273 + 18 = 291,$$

$$\varepsilon = 1,98 \cdot 10^{-4} \times 291 \times \frac{264,4}{395,2} \times 1 = 0^v,0386.$$

L'ionisation n'étant pas complète, nous devons remplacer les concentrations équivalentes c_1 et c_2 par la concentration des ions, $c_1 \times \frac{\Lambda_1}{\Lambda_\infty}$ et $c_2 \times \frac{\Lambda_2}{\Lambda_\infty}$ c'est-à-dire au lieu de $\frac{c_1}{c_2}$ écrire $\frac{c_1 \Lambda_1}{c_2 \Lambda_2}$;

ici $\frac{\Lambda_1}{\Lambda_2} = \frac{351}{370}$, $\log \frac{c_1}{c_2}$ devient 0,97711 et

$$\varepsilon = 0^v,0377$$

Nous dirons plus loin comment s'effectuent les vérifications expérimentales.

Il est possible également de calculer la d.d.p. entre deux électrolytes univalents quelconques (Planck, 1890); les formules se compliquent, mais la concordance est satisfaisante entre la théorie et l'expérience.

Ces combinaisons d'électrolytes ont reçu le nom de *chaînes de liquides* ou *piles de diffusion*.

Il est facile de prévoir le signe de la d.d.p., lorsque l'ion le plus rapide est, chez l'un des électrolytes, le cation et, chez l'autre, l'anion ; le second est alors positif par rapport au premier. Soit, par exemple, de l'acide chlorhydrique HCl au contact d'une solution de bromure de lithium LiBr ; H^{\cdot} diffusant plus vite que Cl^{\cdot} laissera l'acide chargé négativement, de même, Br^{\cdot} diffusant plus vite que Li^{\cdot} , le sel se chargera positivement ; les deux effets sont concordants.

Différence de potentiel entre un métal et un électrolyte. Pression d'ionisation. — La notion de pression d'ionisation est un peu subtile ; pour bien la faire saisir, nous dirons d'abord quelques mots de la pression de vaporisation et de la pression de dissolution.

Soit un liquide enfermé dans un cylindre vertical muni d'un piston de section s ; la tension de la vapeur émise par ce liquide étant p , le piston est pressé par une force ps ; si, sur l'autre face du piston, on pose un poids $m < ps$, le liquide se vaporise peu à peu et finit par disparaître, le piston monte ; si $m > ps$, le piston descend, la vapeur se condense et se convertit totalement en liquide ; enfin si $m = ps$, il y a équilibre. On voit comment intervient ici la pression ou tension de vaporisation du liquide (1).

(1) On suppose le cylindre à l'intérieur d'un vase vide d'air pour n'avoir pas à s'inquiéter de la pression atmosphérique.

Mettons maintenant dans le cylindre une solution saturée d'un corps, par exemple de sel marin, avec un excès de corps solide, et supposons le piston hémiperméable et le tout plongé dans le dissolvant pur (eau). Soit p , la pression osmotique de la solution saturée; le piston est soumis à la pression ps ; si $m < ps$, le piston s'élève graduellement, l'eau pénètre et dissout petit à petit le sel, il suffit que la différence entre m et ps soit petite pour que le phénomène se fasse avec lenteur et que la solution entière reste sensiblement saturée. L'inverse se produit si $m > ps$; l'eau pure sort à travers la paroi hémiperméable, le sel se dépose jusqu'au moment où il n'existe plus que la phase solide; l'équilibre a lieu comme dans l'exemple précédent quand $m = ps$.

Nous voyons que, dans un cas, le liquide a une tendance à se vaporiser, dans l'autre, le corps solide a une tendance à se dissoudre, la *pression de dissolution* du sel joue un rôle analogue à celui de la *pression de vaporisation* de l'eau.

En se laissant guider par des idées analogues, on a été conduit à attribuer aux métaux et aux métalloïdes, en contact avec l'eau ou les solutions aqueuses, une tendance à passer à l'état d'ions; chaque métal, chaque métalloïde est caractérisé dans des conditions données par une certaine *pression d'ionisation* ou de *dissolution électro-*

lytique (Nernst, 1889). Ainsi une lame de zinc plongée dans l'eau émet des ions Zn^{++} positifs et se charge négativement; en d'autres termes, il se forme une couche double d'électricité dont le support est, d'une part, la lame de zinc (négative) et de l'autre, les ions Zn^{++} (positifs), c'est-à-dire la solution; et la pression d'ionisation P du zinc est précisément égale, au moment de l'équilibre, à la pression osmotique des ions de la couche double. Ces ions sont en quantité impondérable et, jusqu'à présent, n'ont pu être décelés par une expérience directe; l'hypothèse de la pression d'ionisation sera vérifiée par les conséquences qu'on en tire.

Conséquence qualitative : *Déplacement d'un métal par un autre.* — Nous verrons que la pression d'ionisation du fer est beaucoup plus grande que celle du cuivre (p. 133). Si l'on vient à immerger une lame de fer dans une solution de sulfate de cuivre les ions Cu^{++} attirés par la charge négative du fer métallique, repoussés par la charge positive de la solution se précipitent sur le fer qu'ils couvrent de cuivre métallique, abandonnant leur charge à la quantité équivalente de fer qui se dissout à l'état d'ions Fe^{++} .

Dégagement d'hydrogène. — Plongeons une lame de zinc dans une solution d'acide sulfurique. La pression d'ionisation du zinc est très grande, le métal attire les ions H^+ ; ceux-ci

cèdent leur charge, se convertissent en hydrogène moléculaire qui se dégage et sont remplacés dans la solution par le poids équivalent du zinc (formation d'un sel de zinc).

Conséquence quantitative : *Calcul de la d.d.p. ϵ entre un métal et la solution d'un de ses sels.* — Supposons notre lame de zinc plongée dans la solution d'un sel de zinc, dont les ions ont une pression osmotique égale à p . Faisons passer F coulombs dans l'électrolyte en prenant le zinc comme anode ; il se dissout 1 équ.-gr. de zinc ou $\frac{1}{2}$ atome-gr., d'une façon générale, $\frac{1}{n}$ atome-gr., n étant la valence du métal. Pendant cette dissolution, 1 équ.-gr. d'ions Zn^{n+} ont passé de la pression osmotique P de la couche double ($P =$ pression d'ionisation de Zn) à la pression osmotique p des ions de la solution, effectuant ainsi un travail osmotique égal à $\frac{1}{n} \cdot 4,6 T \log \frac{P}{p}$ cal.

Le travail électrique correspondant a pour expression

$$\epsilon F \times 0,24 \text{ cal.}$$

d'où l'équation

$$\frac{1}{n} \cdot 4,6 \cdot T \log \frac{P}{p} = \epsilon F \times 0,24$$

et

$$\begin{aligned} \epsilon &= \frac{1}{n} \cdot \frac{4,6}{0,24 \times F} T \log \frac{P}{p} = \\ &= 1,98 \cdot 10^{-4} \frac{1}{n} T \log \frac{P}{p} \text{ (volts)}. \end{aligned}$$

Le raisonnement n'est correct que si le phénomène est réversible, ce qui est bien le cas; en renversant le sens du courant on peut reprécipiter le zinc de la solution, et aussi lentement qu'on veut. Ces sortes d'électrodes constituées par un métal qui plonge dans la solution d'un de ses sels, sont appelées, pour cette raison, des *électrodes réversibles par rapport au cation*. Nous donnerons, à la d.d.p. ϵ , le nom de *potentiel de décharge* de l'ion Zn^{++} (voir p. 144, la raison de cette dénomination).

Piles ou chaînes de concentration. — Les notions qui précèdent vont nous permettre de calculer facilement la f.é.m. des piles de concentration et de soumettre ainsi la théorie à une première vérification expérimentale. Une pile (ou chaîne, ou couple) de concentration est un système constitué par deux électrodes du même métal qui plongent chacune dans la solution d'un de leurs sels, la concentration moléculaire des sels étant différentes.

Ainsi le cation est commun, l'anion peut être le même ou non. Les deux liquides sont ou bien en contact immédiat, ou bien réunis par un électrolyte neutre.

Nous choisirons pour commencer deux électrodes d'argent qui plongent dans des solutions diversement concentrées de nitrate d'argent. Par exemple, pour fixer les idées, deux bâtonnets

d'argent sont disposés suivant l'axe de deux tubes à essai renfermant les deux solutions ; au moment des mesures, on fait communiquer le contenu des deux tubes par l'intermédiaire d'un petit siphon capillaire rempli de l'une des solutions. Dans la *fig. 7 schématique*, A et A' représentent les électrodes ; les deux électrolytes sont censés séparés par la paroi fictive M. Nous

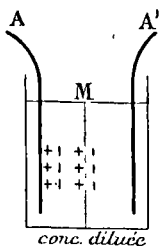


Fig. 7

indiquerons un peu plus loin comment on mesure la d.d.p. entre A et A'. Elle se compose, comme on voit, de la somme algébrique de trois d.d.p., les différences aux électrodes qui sont de signes contraires et la d.d.p. au contact des deux solutions. En consultant les ta-

bles de la p. 61, nous trouvons que les mobilités des ions Ag^+ et NO_3^- sont respectivement 54,02 et 61,78 à 18° ; l'anion étant le plus rapide, c'est la solution diluée qui est négative par rapport à la concentrée (p. 88). L'argent fait partie de ces métaux dont la pression d'ionisation P est extrêmement petite ; la *valeur absolue* de la d.d.p. à l'une des électrodes est donc

$$1,98 \cdot 10^{-4} T \log \frac{p}{P}$$

(p = pression osmotique des ions Ag^+) ; c'est donc l'électrode plongeant dans la solution con-

centrée qui va donner la plus grande d.d.p.; l'argent étant positif par rapport à la solution, on voit que cette d.d.p. a le même signe que celle due au contact des électrolytes. Le pôle + de cette pile est l'électrode plongeant dans la solution concentrée.

Cela posé, appelons p_1 et p_2 , les pressions osmotiques des ions Ag^+ de la solution concentrée et de la solution étendue, u , la vitesse du cation Ag^+ , v , celle de l'anion NO_3' , les valeurs arithmétiques des d.d.p. sont :

à l'électrode de la solution concentrée :

$$1,98.10^{-4}. T \log \frac{p_1}{P}$$

au contact des solutions :

$$1,98.10^{-4} T \frac{v-u}{u+v} \log \frac{p_1}{p_2}$$

à l'électrode de la solution diluée :

$$1,98.10^{-4} T \log \frac{p_2}{P}$$

La somme de ces d.d.p., en tenant compte des signes, est donc

$$1,98.10^{-4}. T \left[\log \frac{p_1}{P} + \frac{v-u}{u+v} \log \frac{p_1}{p_2} - \log \frac{p_2}{P} \right] =$$

$$= 1,98.10^{-4}. T \left[\log \frac{p_1}{p_2} + \frac{v-u}{u+v} \log \frac{p_1}{p_2} \right],$$

finalement

$$E = 1,98.10^{-4}. T \frac{2v}{u+v} \log \frac{p_1}{p_2}$$

Remarques. — 1° Cette formule est générale et s'applique à toutes les piles de concentration dont les électrodes sont réversibles par rapport au cation ; il est aisé de se rendre compte qu'elle reste la même dans le cas d'un métal à grande pression d'ionisation, et aussi quand le cation est plus rapide que l'anion.

2° La pression d'ionisation P disparaît dans l'expression de la f.é.m. ; celle-ci ne dépend que des concentrations et de la vitesse des ions, en particulier de celle de l'anion.

3° La d.d.p. au contact des électrodes et des liquides est égal à $1,98 \cdot 10^{-4} \cdot T \log \frac{p_1}{p_2}$ tandis que la d.d.p. due au contact des deux liquides est égale à la précédente multipliée par la fraction $\frac{v-u}{u+v}$; l'action des électrodes est donc toujours prépondérante et, dans tous les cas, le pôle positif de la pile est constitué par le métal immergé dans la solution concentrée. Si l'on ferme la pile, les ions métalliques se précipitent sur le pôle positif (cathode) et se forment aux dépens du pôle négatif (anode soluble) : la solution diluée se concentre et la solution concentrée s'appauvrit.

Exemple numérique. — Électrodes d'argent ; solutions d'azotate d'argent l'une décime, l'autre centime, à 18°, $T = 291$, $u = 54,02$, $v = 61,78$;

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{0,1}{0,01} = 10$$

si l'on admet, dans une première approximation, que l'ionisation est complète

$$E = 1,98 \cdot 10^{-4} \times 291 \times \frac{123,56}{115,80} \times 1 = 0^{\circ},0616.$$

Tenons compte maintenant du coefficient d'ionisation. Les conductivités moléculaires des solutions sont respectivement 94,33 et 107,80 ; le rapport des pressions osmotiques est donc

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{0,1 \times 94,33}{0,01 \times 107,80},$$

le logarithme de ce rapport est 0,94203 (au lieu de 1), par suite

$$E = 0,0616 \times 0,942 = 0^{\circ},0580.$$

L'expérience directe a donné 0^v,055. La différence 0^v,003 est encore de l'ordre des erreurs expérimentales.

Avant de continuer l'exposé théorique, nous allons indiquer brièvement comment on mesure les f. é. m.

Mesure des forces électromotrices. — On ramène la détermination de toutes les d. d. p. à la mesure de la d. d. p. entre deux conducteurs métalliques ; ainsi, dans le cas précédent, le travail expérimental consiste à mesurer la d. d. p. entre les deux électrodes de la pile de concentration.

On se sert généralement de la méthode de compensation de Poggendorf (1842). Le cou-

rant constant d'un ou deux accumulateurs P (fig. 8) traverse une résistance AB, par exemple, le fil tendu de 1 mètre que nous avons déjà employé dans la mesure des résistances (p. 45). La f. é. m. à mesurer, E, est disposée sur le circuit

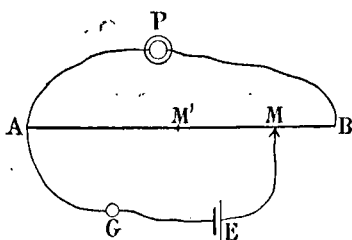


Fig. 8

dérivé AGEM de telle sorte que les pôles positifs de l'accumulateur et du système E soient reliés tous deux à A. M est un point mobile sur AB;

G représente un galvanomètre à miroir ou un électromètre capillaire intercalé sur le même circuit que E. La d. d. p. entre les points M et A croît au fur et à mesure que le point mobile M s'éloigne de A. On trouvera donc, après quelques tâtonnements, une position de M telle que la d. d. p. entre M et A soit égale à E :

$$E = \text{pot. A} - \text{pot. M.}$$

À ce moment, il ne passe aucun courant dans le circuit dérivé; le galvanomètre reste au zéro. On note la position du point M. On introduit maintenant, dans le même circuit dérivé, à la place de E, une f. é. m. connue E' (un étalon) et

on cherche un point M' , analogue à M , qui compense cette f. é. m. E' ; on a alors

$$E' = \text{pot. } A - \text{pot. } M'.$$

Ces deux égalités nous donnent

$$\frac{E}{E'} = \frac{\text{pot. } A - \text{pot. } M}{\text{pot. } A - \text{pot. } M'} = \frac{\text{résist. } AM}{\text{résist. } AM'}.$$

Si les résistances sont connues il suffit de multiplier leur rapport par E' pour avoir la valeur de la f. é. m. E . Le calibrage du fil se fait comme il a été indiqué à la p. 45.

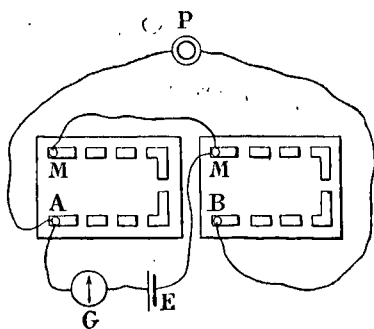


Fig. 9

Il est très commode de remplacer le fil par deux boîtes de résistance *identiques* AM et MB (*fig. 9*), le circuit dérivé étant greffé aux deux extrémités de la première boîte. Pour maintenir la constance du courant de l'accumulateur, on s'arrange de manière que la somme des ré-

sistances débouchées dans les deux boîtes reste invariable et égale à la résistance totale de l'une des boîtes. On ne conserve que les chevilles d'une seule boîte et si l'on débouche n ohms dans AM, on bouche n ohms dans MB. Supposons les boîtes de 10 000 ohms chacune et la f.é.m. à mesurer inférieure à 2 volts, ce qui est le cas le plus fréquent. On n'emploie alors qu'un seul accumulateur, si bien qu'entre A et B, nous avons une d. d. p. d'environ 2 volts; chaque ohm débouché dans AM correspond ainsi à $0^{\text{v}},0002$. Si les instruments de zéro (électromètre ou galvanomètre) sont assez sensibles et la f.é. m. *E* suffisamment constante, on pourra la mesurer à $0^{\text{v}},0002$ près.

L'électromètre capillaire dû à Lippmann (1875) se compose d'un tube C étiré à un bout de manière à présenter une partie capillaire (*fig. 10*). On le remplit de mercure et on le plonge verticalement dans un vase contenant de l'acide sulfurique étendu A et une large surface de mercure B. Si l'on ferme le circuit ABCA, en reliant les deux mercures par un fil de platine, on constate que le ménisque capillaire (observé avec le microscope M) prend une position invariable que nous appellerons le zéro de l'instrument. Vient-on à introduire, sur le circuit, une f.é.m. ϵ (qui doit être inférieure à 1 volt), le ménisque se met en mouvement et se fixe dans une autre posi-

tion, car la variation de charge de la couche double, ménisque-acide, détermine une variation correspondante de la tension superficielle du mercure. Lorsque l'on compense la f.é.m.ε par une autre égale et de sens contraire, comme on l'a décrit plus haut, le ménisque revient au

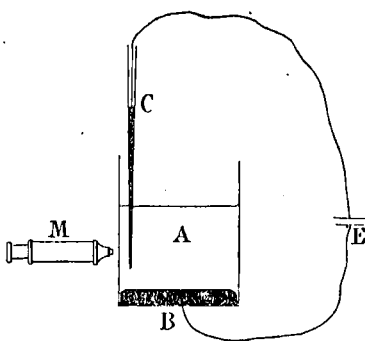


Fig. 10

zéro. Dans la méthode de compensation de Poggendorf, l'électromètre capillaire, aussi bien que les galvanomètres, sont simplement des instruments de zéro qui indiquent l'absence de courant dans le circuit comprenant la f.é.m. E.

Étalons de force électromotrice. — Les étalons de f. é. m. sont des piles qui satisfont aux conditions suivantes :

1° Leur f.é.m. doit demeurer invariable (à 0^v,0001 près) lorsqu'on maintient l'élément à la même température (par exemple, à 20°).

2° La pile étant soumise aux variations de température ordinaire des laboratoires sa f.é.m. doit reprendre la valeur qu'elle avait auparavant quand on revient à la température primitive (20°).

3° La f.é.m. ne doit pas varier si l'élément est traversé par un courant dans l'un ou l'autre sens, à la condition qu'on ne dépasse pas certaines limites.

4° Il faut que la pile soit facilement reproductible, c'est-à-dire que toutes celles construites sur le même modèle aient des f.é.m. identiques.

D'après ce que nous avons appris jusqu'à présent sur la manière dont naissent les f.é.m., on conçoit que, pour réaliser les conditions qui précèdent, les surfaces de contact dans la pile doivent rester rigoureusement semblables; il ne faudra donc employer que des matériaux très purs et maintenir constamment la même concentration de l'électrolyte. Les réactions de la pile devront être réversibles de façon que l'électrolyse ne crée pas de produits nouveaux; et, comme le simple passage du courant amène des variations de concentration dans le voisinage des électrodes, on s'arrangera de manière que, pendant les tâtonnements inévitables des mesures, le courant qui traverse la pile, dans un sens ou dans l'autre, soit aussi faible que possible (un cent-millième d'ampère au plus) et ne se pro-

longe que pendant quelques instants. Il est prudent d'intercaler sur le circuit dérivé AGEM (*fig. 9*), une grande résistance (de 10^5 à 10^6 ohms) qu'on ne supprime qu'au moment où on a trouvé à 2 ou 3 ohms près la valeur de la résistance AM dans la boîte.

Ces précautions, indispensables quand on manie un étalon, doivent être prises également dans les mesures exactes de la plupart des f. é. m.

Pile-étalon Weston (1892). — Parmi les éléments peu nombreux qui satisfont aux conditions énoncées plus haut, il faut citer, en première ligne, la pile Weston. Sa forme habituelle

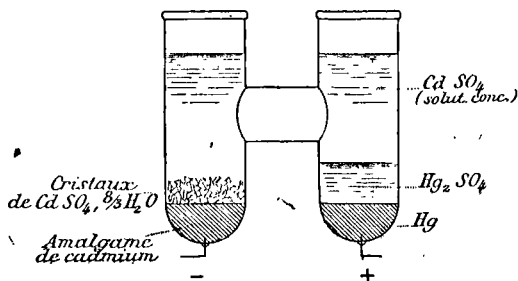


Fig. 11

est celle d'un H (*fig. 11*). Le pôle positif est constitué par du mercure pur que l'on voit au fond de l'un des tubes à essai ; le pôle négatif est un amalgame de cadmium contenant de 12 à 13 % de cadmium ; cet amalgame, solide à la tempé-

rature ordinaire, est très fusible et s'introduit à l'état liquide au fond de l'autre tube à essai. Deux fils de platine amalgamés, soudés dans le verre, servent de prises de courant pour le mercure et l'amalgame. L'électrolyte est une solution saturée de sulfate de cadmium $\text{CdSO}_4, \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$ remplissant les deux tubes ainsi que le tube horizontal qui les relie. Pour maintenir la saturation, on dépose sur l'amalgame une couche de cristaux de sulfate de cadmium. Le mercure est recouvert d'une pâte de sulfate mercurieux Hg_2SO_4 , que l'on prépare en broyant intimement dans un mortier le sulfate mercurieux avec du mercure et des cristaux de sulfate de cadmium; on emploie, pour la liaison de la pâte, une solution saturée de sulfate de cadmium. Les deux tubes sont fermés par des bouchons paraffinés.

La f. é. m., en volts internationaux, de l'élément ainsi construit avec des matériaux purs, est donnée par la formule

$$E_t = 1,0186 - 0,000038 (t - 20) \\ - 0,00000065 (t - 20)^2 \text{ volts internationaux.}$$

On voit qu'il faut une variation de température de 5° pour produire une différence de $0,0002$ ou de moins de $\frac{1}{5000}$ en valeur relative, C'est là un grand avantage de l'élément Weston.

La Compagnie électrique Weston met en vente des éléments transportables brevetés, où l'élec-

trolyte est formé non plus par une solution de sulfate de cadmium saturée à toute température, c'est-à-dire renfermant un excès de cristaux, mais une solution saturée à 4°; la f.é.m. de ces étalons peut être considérée comme tout à fait indépendante de la température; elle est égale à 1,0190 volts internationaux.

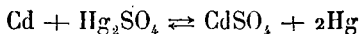
Réactions de l'élément Weston. — Si le courant qui traverse la pile va à l'extérieur du mercure vers l'amalgame (sens du courant spontané) le Cd est anode et se dissout sous la forme de sulfate (1) :



Le mercure est cathode et il se précipite des ions mercureux



Si le courant circule en sens inverse le cadmium est cathode, il se précipite du cadmium; le mercure est anode, il se forme du sulfate mercureux qui, étant en excès, se précipite. Les transformations sont exprimées par la formule



qu'on lira de gauche à droite pour la décharge

(1) Ce sulfate se précipite si l'électrolyte est saturé.

(2) Le cation des sels mercureux est formé uniquement du complexe bivalent $\text{Hg}_2\cdot\cdot$, au moins pour le nitrate et jusqu'à la dilution $\frac{1}{1000}$ éq. (Ogè, 1898).

spontanée, de droite à gauche, pour le courant inverse.

Piles de concentration de seconde espèce. — Les piles de concentration étudiées précédemment (p. 97) sont réversibles pour le cation; ce sont les chaînes de concentration de première espèce. Un artifice permet aussi de construire des électrodes réversibles par rapport à l'anion et d'en faire des chaînes de concentra-

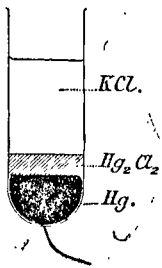


Fig. 12

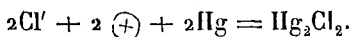
tion de seconde espèce. On choisit un métal approprié capable de former un sel très peu soluble avec l'anion, on enduit le métal d'une couche de ce sel et on plonge l'électrode dans une solution qui renferme l'anion.

Ainsi une électrode réversible par rapport à l'ion Cl' sera constituée par un bâtonnet d'argent recouvert de chlorure d'argent, ou par une lame de cuivre recouverte de chlorure cuivreux, ou par une surface de mercure recouverte de calomel.

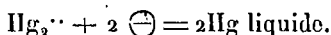
Ordinairement, on choisit ce dernier métal à cause du grand degré de pureté qu'il peut acquérir.

Considérons une de ces électrodes mercure-calomel (fig. 12) baignée par une solution de chlorure de potassium; mettons-la en relation par

un siphon capillaire rempli de KCl avec une autre électrode réversible de façon à permettre le passage d'un courant dans la pile ainsi constituée. Si le mercure est anode, l'ion Cl' s'y décharge et donne du calomel qui se précipite, puisque la solution est saturée de chlorure mercurieux :



Si le mercure est cathode, les ions $\text{Hg}_2^{..}$ qui existent en petite quantité (le calomel étant fort peu soluble) se déchargent et reforment du mercure ordinaire



Lorsque le courant est assez faible, le calomel a le temps de se dissoudre au fur et à mesure et il reste dans l'électrolyte la quantité d'ions Cl' équivalente au mercure précipité (1).

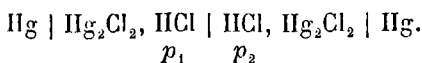
En résumé, quand le mercure est anode, il disparaît des ions Cl', quand le mercure est cathode il se reforme des ions Cl'. Nous avons donc vraiment une électrode réversible pour l'anion. Tout se passe comme si l'électrode était une lame de chlore *solide* comparable à une lame de zinc plongée dans le sulfate de zinc ou à une plaque d'argent immergée dans l'azotate d'argent.

(1) Remarquons que ce ne sont pas les ions $\text{Hg}_2^{..}$, en très petit nombre, qui *conduisent* le courant, mais bien les ions de l'électrolyte.

La d.d.p. de ces électrodes réversibles ne dépend que de la concentration des ions ; elle est fort constante puisque, grâce à la réversibilité, la nature des surfaces de contact reste inaltérée ; en particulier, si les piles de concentration de première ou de seconde espèce sont parcourues par des courants suffisamment faibles, il ne se produit pas de dégagement de gaz, pas d'occlusion gazeuse dans la surface des électrodes. On dit que ces électrodes réversibles pour le cation ou l'anion, sont *impolarisables*. Le sel solide peu soluble qui entoure l'électrode réversible pour l'anion est appelé *dépolarisant*.

En réunissant par un siphon capillaire deux électrodes réversibles pour le même anion et plongées dans deux solutions de concentrations différentes, on constitue une pile de concentration de seconde espèce analogue en tous points à celles de première espèce et dont la f. é. m. peut se calculer par un raisonnement semblable.

Prenons comme exemple deux électrodes réversibles pour Cl' immergées dans des solutions de HCl de concentration c_1 et c_2 ($c_1 > c_2$), les pressions osmotiques de Cl' étant respectivement p_1 et p_2 . Nous représenterons l'agencement de la pile en écrivant



Quant au schéma figuratif, il est toujours le même (p. 87 et 98), la paroi fictive M (fig. 10) séparant les deux électrolytes. L'ion Cl' jouant le même rôle qu'un métal, nous lui donnerons une tension d'ionisation P que l'on peut prévoir très grande (la plupart des chlorures étant fortement dissociés); la d. d. p. sera donc

$$1,98.T \log \frac{P}{p}$$

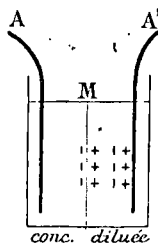


Fig. 10

C'est le potentiel de l'électrode plongeant dans la solution diluée qui va l'emporter. Nous savons d'ailleurs (p. 88) que, lors du contact entre deux acides de concentration différente, la solution diluée est positive par rapport à la concentrée. La d.d.p. totale est donc égale en valeur absolue à

$$1,98.10^{-4}.T \left[-\log \frac{P}{p_1} + \log \frac{P}{p_2} + \frac{u-v}{u+v} \log \frac{p_1}{p_2} \right] =$$

$$= 1,98.10^{-4}.T \left[\log \frac{p_1}{p_2} + \frac{u-v}{u+v} \log \frac{p_1}{p_2} \right]$$

ou

$$= 1,98.10^{-4}.T \frac{2u}{u+v} \cdot \log \frac{p_1}{p_2} \quad (\text{Nernst, 1889}).$$

Nous renvoyons aux remarques faites à propos des chaînes de concentration de première

espèce (p. 100). Ici comme là, ce sont les électrodes qui ont la part la plus importante dans la d.d.p. totale, puisque la fraction $\frac{u - v}{u + v}$ est nécessairement inférieure à 1. Le pôle positif de la pile est toujours l'électrode immergée dans la solution *diluée*, et il est facile de reconnaître que, pendant la décharge de la pile, cette solution se concentre.

La f.é.m. étant indépendante de la pression d'ionisation, on doit trouver les mêmes résultats quelle que soit la nature de l'électrode qui sert de substratum à l'anion : une lame d'argent recouverte de chlorure d'argent a donné sensiblement les mêmes chiffres que l'électrode mercure-calomel.

Il ne faudrait pas croire que l'anion dût être nécessairement formé d'un seul atome. On a fait des piles de concentration avec des anions plus compliqués, par exemple, avec l'oxhydride OH en prenant comme électrolyte, des alcalis, comme dépolarisant, de l'oxyde de mercure.

Une condition essentielle de bon fonctionnement des électrodes réversibles, c'est que la solubilité du dépolarisant soit aussi faible que possible ; l'électrolyte seul doit prendre part au *transport* du courant, mais non les cations du dépolarisant. En somme il y a parallélisme complet entre les piles réversibles pour l'anion et celles réversibles pour le cation (voir p. 124).

Électrode normale au calomel. — Nous voyons que les mesures de d. d. p. se ramènent à celles de la f. é. m. de piles réversibles. Si nous voulons connaître expérimentalement la d. d. p. ε correspondant à un certain contact hétérogène, il faudra construire une pile comprenant ce contact ; on introduit ainsi forcément deux autres contacts qui donneront les d. d. p. ε_1 et ε_2 ; la f. é. m. totale E est égale à la somme algébrique des f. é. m. partielles

$$E = \varepsilon + \varepsilon_1 + \varepsilon_2.$$

On mesure E et, si l'on connaît ε_1 et ε_2 , on en déduit la valeur de ε .

Parmi les contacts auxiliaires dont on fait un usage très fréquent figure l'électrode normale d'Ostwald (1893) formée d'après le schéma

$\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}$
normal (électrode au calomel).

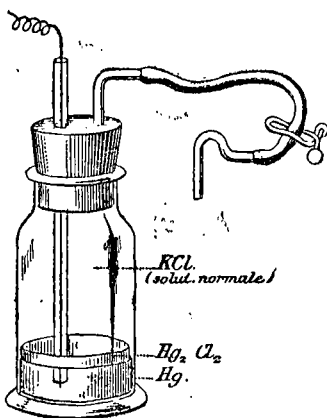


Fig. 14

La petite fiole (fig. 14) contient du mercure sur lequel on a versé une couche de calomel

préalablement broyé avec du mercure et une solution normale de KCl ; l'électrolyte est une solution normale de chlorure de potassium (74^{sr},60 de KCl par litre). Le bouchon porte un tube de verre droit qui protège un fil de platine plongeant dans le mercure et servant de prise de courant, et un tube recourbé qui se prolonge par un tube de caoutchouc muni d'une pince et d'un bec très étroit en verre. Au moment des mesures, on ouvre la pince et on plonge le bec de l'électrode dans un petit vase contenant aussi une solution normale de KCl et qui communique par un siphon avec l'électrode que l'on veut mesurer. On renouvelle à chaque expérience cette solution de KCl. L'ensemble constitue une pile dont la f. é. m. E est déterminée expérimentalement.

Prenant les mêmes lettres que plus haut, nous appellerons ε , la d. d. p. inconnue de l'électrode, ε_1 , la d. d. p. de l'électrode au calomel, ε_2 , la d. d. p. au contact des deux électrolytes (chaîne de liquides, p. 92) et nous aurons

$$E = \varepsilon + \varepsilon_1 + \varepsilon_2.$$

L'électrode normale au calomel n'est, en somme, qu'une électrode réversible pour l'anion Cl' ; elle se distingue par sa grande constance ; sa d. d. p. reste invariable à moins de 0^v,0001 et elle est très facilement reproductible.

Nous ne possédons pas encore de procédé à l'abri de toute objection, qui nous permette de mesurer *une* d. d. p. en valeur absolue. En se basant sur certaines théories et expériences d'électro-capillarité que nous ne mentionnerons pas ici, on arrive à conclure que la d. d. p. de l'électrode normale au calomel est de 0^v,56, le mercure étant positif par rapport à l'électrolyte. Nous adopterons ce nombre *par convention* et nous aurons une valeur conventionnelle de E, à la condition de connaître ϵ_2 .

Cette d. d. p. ϵ_2 entre deux électrolytes est, en général, fort petite; elle peut affecter néanmoins l'exactitude des résultats. Pour la réduire au minimum, on choisit autant que possible des électrolytes dont les ions ne présentent pas de trop grandes différences de mobilité, de façon à rendre la diffusion aussi faible que possible. A ce point de vue, l'électrode normale est avantageuse, la différence entre les mobilités de K⁺ et de Cl⁻ ne s'élevant qu'à environ 1,2 %.

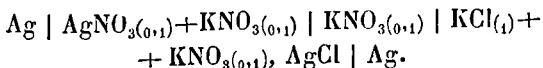
Avant de passer aux applications, nous insisterons encore sur un point fondamental de la théorie des pressions d'ionisation : l'égalité

$$\epsilon = 1,98.10^{-4} T \log \frac{P}{p}$$

ne fait dépendre la f. é. m. d'une électrode métallique réversible que de la concentration (ou de la pression osmotique) des ions de ce métal ;

en particulier, elle doit être indépendante de l'anion qui figure dans l'électrolyte. Ce fait capital a été vérifié à diverses reprises.

Application. Détermination de la solubilité de certains sels très peu solubles. — Formons une pile de concentration avec deux électrodes d'argent immergées dans des solutions de sels d'argent de concentrations très différentes, l'une étant, par exemple, faite d'azotate d'argent décime, l'autre étant une solution saturée de chlorure d'argent dans le chlorure de potassium. Les électrodes ne pouvant ici se toucher immédiatement, on les réunit par une solution de nitrate de potassium. L'expérience montre que la solubilité n'est pour ainsi dire pas influencée par la présence d'un corps (non homo-ionique) tel que KNO_3 ; on en profite pour ajouter ce sel aux deux électrolytes AgNO_3 et KCl ; on annule ainsi presque complètement la d. d. p. entre ces électrolytes et la solution de KNO_3 qui sert d'intermédiaire. La pile de concentration dont nous allons calculer la f. é. m., à 18° , est donc représentée par le schéma



Soient c_1 et c_2 , la concentration des ions Ag. dans la solution concentrée et dans la diluée, p_1 et p_2 , les pressions osmotiques correspon-

dantes; la f. é. m. cherchée est

$$E = 1,98.10^{-4}.T \left(\log \frac{p_1}{P} - \log \frac{p_2}{P} \right)$$

P désignant la pression d'ionisation de l'argent, ou

$$E = 1,98.10^{-4}.T \log \frac{c_1}{c_2}$$

puisque $\frac{p_1}{p_2} = \frac{c_1}{c_2}$ (p. 180). $T = 273^\circ + 18^\circ = 291$.

$$c_1 = 0,1 \times \frac{94,33}{115,80} = 0,0815,$$

le quotient représentant le rapport $\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$, c'est-à-dire le coefficient d'ionisation de la solution décime de AgNO_3 .

Le calcul de c_2 est un peu plus compliqué; la solubilité de AgCl dans l'eau pure est, d'après la conductivité moléculaire de la solution, supposée totalement ionisée (p. 72), égale à $s = 1,038 \times 10^{-5}$ mol.-gr. par litre (à 18°); cette solubilité est abaissée par la présence de la solution normale de KCl , homo-ionique (1).

(1) Une solution saturée d'un sel peu soluble AM contient presque tout le sel à l'état d'ions A' et M'; la partie non dissociée est en quantité négligeable, à cause de la grande dilution, et d'ailleurs constante, puisqu'il y a un excès de sel solide. Désignons, comme nous l'avons déjà fait (p. 79), les concentrations par les symboles des molécules ou des ions, *mis entre crochets*; la loi générale de l'équilibre (p. 64) appliquée au

D'après la loi générale de l'équilibre, on a en solution aqueuse

$$[\text{Ag}\cdot] [\text{Cl}'] = \text{const.} = s^2$$

puisque s désigne aussi, dans l'eau pure, la concentration des ions $\text{Ag}\cdot$ et Cl' ; ce qu'on peut encore écrire

$$c_2 \times [\text{Cl}'] = s^2.$$

Au sein de la solution normale de KCl , la concentration des ions Cl' est égale à

$$1 \times \frac{98,27}{130,11} = 0,755 = [\text{Cl}']^{(1)}$$

sel dissous nous donne

$$\frac{[\text{A}'] [\text{M}\cdot]}{[\text{AM}]} = \text{const.};$$

et comme le dénominateur est constant de lui-même dans la solution saturée, on a aussi

$$[\text{A}'] [\text{M}\cdot] = \text{const.}$$

Ce produit constant a reçu le nom de *produit de solubilité* ; il caractérise le sel dissous, tant qu'on a affaire à une solution aqueuse étendue (Ostwald, 1894). L'action d'un homo-ionique est alors évidente : si l'on ajoute un sel soluble possédant l'ion A' , par exemple, on augmente le terme $[\text{A}']$ du produit de solubilité, par suite, il faut que l'autre facteur $[\text{M}\cdot]$ diminue ; il disparaît donc des ions $\text{M}\cdot$ qui passent d'abord à l'état de molécules neutres AM , et celles-ci se précipitent dans la solution saturée. En d'autres termes, une partie du sel dissous se précipite ; l'addition d'un sel homo-ionique diminue la solubilité du sel déjà peu soluble.

(1) Les ions Cl' correspondant aux ions $\text{Ag}\cdot$ sont en quantité négligeable à côté de ceux correspondant à $\text{K}\cdot$. Les nombres 98,27 et 130,11 représentent la conductivité moléculaire de la solution normale de KCl et la conductivité limite de ce sel.

donc

$$s^2 = c_2 \times 0,755$$

ou

$$c_2 = \frac{1,038^2 \times 10^{-10}}{0,755}$$

et, par suite

$$E = 1,98 \times 10^{-4} \times 291 \times \log \left(\frac{0,0815 \times 10^{10} \times 0,755}{1,038^2} \right) = 0^v,5053.$$

L'expérience directe a donné 0^v,51.

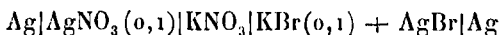
Le problème que nous venons de résoudre nous donne la marche à suivre pour trouver la solubilité d'un sel peu soluble AM, pourvu que le métal M du sel puisse servir d'électrode, c'est-à-dire soit stable en présence de l'eau. On fait une pile de concentration avec deux électrodes M, l'une d'elles plongeant dans la solution d'un sel soluble A₁M de concentration connue, l'autre est entourée du sel insoluble AM et l'électrolyte est ici constitué par un sel AM₁, homo-ionique de AM, de concentration connue. La f.é.m. de cette pile dépend du rapport $\frac{p_1}{p_2}$ ou $\frac{c_1}{c_2}$ des pressions osmotiques ou concentrations des ions M dans la solution concentrée (p_1) et dans la solution du sel peu soluble (p_2). On mesure cette f.é.m. E; si nous négligeons la d.d.p. engendrée au contact des électrolytes — et nous savons

comment on peut la rendre très petite — l'équation

$$E = 1,98.10^{-4} T \log \frac{c_1}{c_2}$$

nous donnera la valeur de c_2 . Nous avons le droit d'admettre que le sel peu soluble est tout à fait ionisé dans sa solution ; c_2 est donc aussi la concentration totale du sel dissous au sein de l'électrolyte homo-ionique. Enfin l'application de la loi générale de l'équilibre nous fournira la concentration s du sel dans l'eau pure, ou la solubilité cherchée. On ajoute l'homo-ionique pour assurer la conductance de la solution ; cette addition diminuant la solubilité du sel AM, partant, la concentration de l'ion M, augmente par là même la f.é.m. de la pile.

Exemple : *Détermination de la solubilité du bromure d'argent.* — La pile de concentration était constituée d'après le schéma



elle avait, à 25° ($T = 298$), la f.é.m. de 0^v,599 (Goodwin, 1894). D'où l'équation

$$E = 1,98.10^{-4} \times 298 \times \log \frac{c_1}{c_2} = 0,599$$

$$c_1 = 0,1 \times \frac{94,33^{(1)}}{115,80} = 0,0815$$

(1) Coefficient d'ionisation $\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$ de la solution décime d'azotate d'argent, à 18° (sensiblement la même qu'à 25°).

concentration de l'ion Ag^+ dans la solution décime d'azotate d'argent.

D'après la loi de l'équilibre, on a, dans la solution de AgBr

$$[\text{Ag}^+][\text{Br}'] = s^2 \quad \text{ou} \quad c_2 \times [\text{Br}'] = s^2,$$

or

$$[\text{Br}'] = 0,1 \times \frac{114,22^{(1)}}{132,30} = 0,0863.$$

On tire facilement de ces égalités

$$s = 7,1756 \times 10^{-7} \text{ mol.-gr. par litre}$$

ou $0^{\text{mg}},137$ de AgBr par litre. Nous avons vu (p. 73) que, d'après la conductivité, on trouve $0^{\text{mg}},107$ de AgBr par litre à 21° . On ne saurait exiger une plus grande concordance entre deux méthodes aussi différentes, d'autant plus qu'une partie de la divergence est imputable à la différence des températures.

Nous sommes ainsi en possession de deux méthodes électriques nous permettant de déterminer au moins l'ordre de la solubilité des sels pratiquement insolubles. Quand on peut les employer concurremment, elles se contrôlent mutuellement, mais lorsque la solubilité tombe au-dessous d'une certaine limite, il est difficile d'éliminer l'influence des impuretés de l'eau et

(1) Coefficient d'ionisation $\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$ de la solution décime de KBr , à 18° .

la précision des mesures de conductibilité devient quelque peu illusoire. C'est alors qu'intervient avec succès le procédé électrométrique, la d.d.p. croissant à mesure que la solubilité devient plus faible. Par contre, on est obligé de se borner aux sels des métaux qui ne s'altèrent pas au sein de l'eau.

Identité des électrodes réversibles de première et de seconde espèce. — Dans les piles de concentration dont nous venons d'étudier la f.é.m., nous avons considéré les deux électrodes comme réversibles par rapport au cation Ag^+ . Mais l'électrode d'argent entourée de chlorure d'argent et baignée de chlorure de potassium (ou de $\text{AgBr} + \text{KBr}$) n'est autre chose, d'après la définition, qu'une électrode réversible pour l'anion Cl' (ou Br').

De la même manière, on peut envisager, à volonté, l'électrode normale au calomel comme réversible pour l'anion, le chlorure mercurieux servant de dépolarisant, ou comme réversible pour le cation Hg_2^{++} .

La d.d.p. d'une électrode réversible dépend donc essentiellement de l'équilibre entre le métal et ses ions. Pour que la d.d.p. reste invariable, il faut que la concentration des ions soit parfaitement déterminée. De là nécessité absolue de plonger le métal dans un électrolyte qui contient une quantité *définie* d'ions du métal,

cette quantité pouvant d'ailleurs devenir extrêmement petite (p. 129). On conçoit ainsi l'impossibilité d'obtenir une d.d.p. constante quand l'électrode est immergée, soit dans de l'eau pure, soit dans un électrolyte qui ne renferme pas d'ions de l'électrode.

Piles de concentration formées avec des sels complexes. — De tout ce qui précède, il résulte que la f.é.m. des piles de concentration est donnée par l'équation $E = 1,98 \cdot 10^{-4} \cdot T \log \frac{c_1}{c_2}$ à la condition qu'on puisse négliger la d.d.p. au contact des électrolytes; c_1 et c_2 désignant les concentrations des ions qui correspondent aux électrodes réversibles. Nous avons vérifié cette égalité avec des sels bien peu solubles, comme AgBr; mais nous savons que la solution saturée de beaucoup de ces corps — même en présence d'homioniques — ne représente pas la limite de raréfaction des ions. Pour atteindre des concentrations encore plus faibles il faut s'adresser aux combinaisons complexes (voir p. 37) dont beaucoup ne donnent pas les réactions ordinaires d'ions.

Nous allons élucider la question en étudiant les composés de l'argent, métal très enclin à former des combinaisons complexes. L'ion Ag⁺ des solutions d'azotate, par exemple, est caractérisé, entre autres réactions, par le précipité de chlorure d'argent, pratiquement insoluble dans l'eau

qu'il forme en rencontrant l'ion Cl' . Soit s , le produit de solubilité de ce sel $[\text{Ag}'][\text{Cl}'] = s$.

Dans ce qui va suivre, nous admettrons pour plus de précision que le réactif est en solution univalente (1 éq. par litre), c'est-à-dire qu'ici le précipité est en contact avec une solution normale de KCl . La concentration $[\text{Ag}']$ de l'ion Ag' est déterminée, puisqu'on a fixé celle des ions Cl' . Ajoutons de l'ammoniaque, nous voyons le précipité se redissoudre : il faut donc que le produit $[\text{Ag}'][\text{Cl}']$ soit devenu plus petit que s , ou que la concentration des ions argent, $[\text{Ag}']$, ait diminué. Il se forme, dans ces conditions, une combinaison complexe dont le cation a pour formule $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. Ce cation se dissocie à son tour, mais fournit moins d'ions Ag' que AgCl (en présence d'une solution normale d'ammoniaque).

En opérant dans les mêmes conditions avec KBr nous reconnaissons que AgBr se dissout avec beaucoup plus de difficulté ; il faut un excès d'ammoniaque. Enfin, avec KI , on obtient de l'iode d'argent qui pratiquement n'est plus soluble dans l'ammoniaque ; au contraire KI précipite à l'état d'iode le chlorure d'argent dissous dans l'ammoniaque. Ainsi les solutions saturées de AgBr dans KBr (1 éq.) et de AgI dans KI (1 éq.) émettent moins d'ions Ag' que le complexe ammoniacal.

Employons maintenant un autre réactif, l'hyposulfite de soude $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; nous pouvons y dissoudre le chlorure et le bromure d'argent, mais non l'iodure; la concentration de l'ion Ag^+ émis par l'anion complexe $\text{AgS}_2\text{O}'_3$ qui se forme est donc plus petite que celle des solutions de AgCl et de AgBr mais plus grande que celle de la solution de AgI .

Le cyanure de potassium dissout facilement les combinaisons de l'argent avec les trois halogènes en donnant l'anion complexe $\text{Ag}(\text{CN})'_2$ (p. 37); celui-ci, extrêmement stable, fournit moins d'ions Ag^+ que la solution d'iodure d'argent, pourtant si peu soluble.

Enfin le gaz sulfhydrique H_2S et les sulfures alcalins précipitent tous les composés de l'argent y compris le cyanure double (en solution uni-équivalente). De toutes les combinaisons complexes ou non de l'argent, c'est donc la solution saturée du sulfure Ag_2S qui possède le plus petit produit de solubilité et qui renferme le moins d'ions Ag^+ .

En nous laissant guider par ces considérations purement chimiques, nous classerons les solutions qui précèdent dans l'ordre suivant, tel que la concentration des ions Ag^+ aille sans cesse en décroissant.

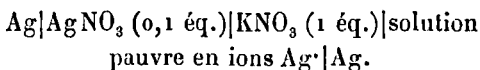
- | | |
|--|--------------------|
| 1) AgCl ppté dans une solution uni-éq. de KCl . | 0 ^v ,51 |
| 2) Sel d'argent dissous dans une solution uni-éq. d'ammoniaque | 0, 54 |

3) AgBr ppté dans une solution uni-éq. de KBr.	0,64
4) Sel d'argent dissous dans une solution uni-éq. d'hyposulfite de soude	0,84
5) AgI ppté dans une solution uni-éq. de KI	0,91
6) Sel d'argent dissous dans une solution uni-éq. de cyanure de potassium.	1,31
7) Sulfure d'argent Ag_2S précipité dans une solution uni-éq. de sulfure de sodium.	1,36

Dans le cas des précipités, les ions sont rares à cause de la faible solubilité de ces sels (AgCl , AgBr , AgI , Ag_2S) rendue encore plus petite par la présence de l'homo-ionique (KCl , KBr , KI , Na_2S). Dans les complexes, la quantité totale d'argent dissous peut être considérable, mais la partie qui existe sous la forme d'ions est minime.

Ajoutons qu'en solution *concentrée*, le cyanure de potassium dissout même le sulfure d'argent, c'est-à-dire que le complexe $\text{Ag}(\text{CN})_2'$, en présence d'un excès de son homo-ionique KCN , émet encore moins d'ions Ag^+ que la solution de sulfure d'argent.

Les nombres qui figurent dans le tableau précédent indiquent la f.é.m. des piles de concentration disposées suivant le schéma



L'azotate d'argent décime émet des ions de concentration $c_1 = 0,0815$, d'ailleurs la concentration c_2 des ions Ag^+ du composé argentique

diminue constamment depuis le chlorure jusqu'au sulfure; les f.é.m. doivent donc aller en croissant. Les prévisions sont en tous points confirmées par l'expérience (Ostwald, 1892).

Pour avoir une idée des faibles concentrations qu'on atteint, nous calculerons la valeur de c_2 dans le cas extrême du sulfure d'argent au sein du sulfure de sodium (à 25°); de l'équation

$$1,36 = 1,98 \cdot 10^{-4} \times 298 \times \log \frac{0,0815}{c_2}$$

on tire $c_2 = 7,93 \cdot 10^{-25}$ ion-gr. Ag⁺ ou équiv.-gr. Ag₂S par litre; cela correspond à 1 éq.-gr. de sulfure d'argent dissous dans $1,26 \cdot 10^{24}$ litres ou sensiblement 1 milligramme de sulfure d'argent dans 10^{19} litres.

VALEUR ABSOLUE (CONVENTIONNELLE) DES DIFFÉRENCES DE POTENTIEL

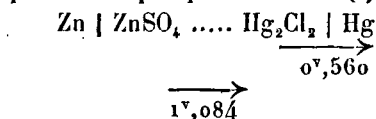
Série des tensions. — Jusqu'à présent, nous nous sommes borné à calculer la f.é.m. totale de certaines piles, tout en constatant que cette f.é.m. se compose de la somme algébrique des d.d.p. qui naissent aux divers contacts hétérogènes et principalement au contact électrode-électrolyte. Il est intéressant de faire un pas de plus et d'essayer de fixer la valeur numérique de la d. d. p. à *chaque* électrode (réversible). Soit un métal M

qui plonge dans la solution uni-équivalente de l'un de ses sels ; nous formerons une pile d'après le schéma

$M \mid \text{sel de } M \mid KCl \text{ (1 éq.)}, Hg_2Cl_2 \mid Hg$
 en interposant, s'il le faut, du nitrate de potassium entre les deux électrolytes ; bref, on fait un couple avec l'électrode normale et l'électrode à étudier. On cherche expérimentalement quel est le pôle positif de cette pile et on mesure sa f.é.m. E. Si l'on néglige, comme on le fait souvent, la d. d. p. au contact des électrolytes, la f.é.m. E est la somme algébrique de la d. d. p. α cherchée et de la d.d.p. conventionnelle de l'électrode normale, soit actuellement $0^v,560$ (p. 117). Deux cas peuvent se présenter suivant le sens dans lequel circule le courant de la pile ; le mieux est d'élucider la question par deux exemples numériques.

1° Le couple

$Zn \mid ZnSO_4 \text{ (1 éq.)} \dots Hg_2Cl_2 \mid Hg$
 a une f.é.m. égale à $1^v,084$, le mercure étant le pôle positif, c'est-à-dire que, dans l'électrolyte, le courant marche du zinc vers le mercure. On représente la pile par le schéma (1) :

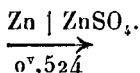


(1) Mode de représentation indiqué par Le Blanc (1895).

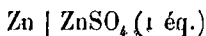
la grande flèche indiquant le sens du courant dans l'électrolyte, la petite flèche, le sens du courant qui serait dû à l'électrode normale seule (dont le mercure est toujours positif). Il en résulte à première vue que la d.d.p. x sera égale à

$$1,084 - 0,560 = 0,524$$

et qu'elle est dirigée dans le même sens que la d.d.p. de l'électrode normale; ce qu'on figure par le symbole suivant



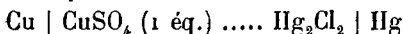
Ainsi, dans l'électrode



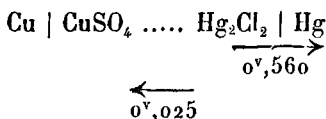
la solution est positive par rapport au métal. Ces résultats sont exprimés par l'écriture symbolique suivante

$$\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4 (1 \text{ éq.}) = + 0^{\text{v}},524.$$

2° Le couple



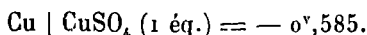
a pour f.é.m. $0^{\text{v}},025$, le cuivre étant le pôle positif. Nous écrirons



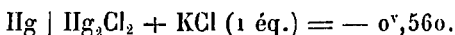
la d.d.p. x est contraire à celle de l'électrode normale, ce qui donne

$$x = 0,560 + 0,025 = 0^{\text{v}},585.$$

La solution de sulfate de cuivre (1 éq.) est donc négative par rapport au cuivre, ce que nous écrirons symboliquement



De même, pour l'électrode normale



Le tableau suivant contient les d.d.p. entre les principaux métaux et métalloïdes et la solution uni-équivalente de leurs ions (Wilsmore, 1900). On désigne souvent ces potentiels de décharge (p. 97) sous le nom de *potentiels électrolytiques*. Les nombres de la première colonne sont rapportés à l'électrode normale au calomel ($-0^{\text{v}},560$) ce sont les potentiels dits *absolus*. Ceux de la seconde colonne se rapportent à l'électrode à hydrogène dont il sera question un peu plus loin (p. 138). Les nombres entre parenthèses ont été déduits des chaleurs de formation des sels correspondants (p. 167) et sont sans doute moins sûrs.

Dans le tableau qui suit, les métaux sont rangés suivant un ordre parfaitement déterminé que l'on désigne sous le nom de *série des tensions*. Nous reconnaissons en tête les corps qui ont la plus grande tendance à passer à l'état d'ions : métaux alcalins, alcalino-terreux, puis Al, Mn, Zn, etc. A la fin de la liste figurent, au

Potentiels électrolytiques

	I	II		I	II
K	(+ 2,92)	+ 3,20	H	- 0,277	0
Na	(+ 2,54)	+ 2,82	Cu	- 0,606	- 0,329
Ba	(+ 2,54)	+ 2,82	As	< - 0,570	< - 0,293
Sr	(+ 2,49)	+ 2,77	Bi	< - 0,668	< - 0,391
Ca	(+ 2,28)	+ 2,56	Sb	< - 0,743	< - 0,466
Mg	+ 1,21 ?	+ 1,49 ?	Hg	- 1,027	- 0,750
Al	+ 1,00 ?	+ 1,28 ?	Ag	- 1,048	- 0,771
Mn	+ 0,798	+ 1,075	Pd	< - 1,066	< - 0,789
Zn	+ 0,493	+ 0,770	Pt	< - 1,140	< - 0,863
Cd	+ 0,143	+ 0,420	Au	< - 1,356	< - 1,079
Fe	+ 0,063	+ 0,340			
Tl	+ 0,045	+ 0,322	F	+ (2,24)	+ (1,96)
Co	- 0,045	+ 0,232	Cl	+ 1,630	+ 1,353 (1)
Ni	- 0,049	+ 0,228	Br	+ 1,270	+ 0,993
Sn	< - 0,085	+ 0,192	I	+ 0,797	+ 0,520
Pb	- 0,129	+ 0,148	O	+ 1,39 ?	+ 1,12 ?

(1) Nombre déterminé par Erich Müller (1902).

contraire, les métaux qui ont une tendance à se précipiter ; parmi eux, se rencontrent les métaux précieux ou *nobles* : Ag, Pt, Au ; de là, vient l'expression qu'un métal est plus noble ou moins noble qu'un autre suivant qu'il est placé plus ou moins loin dans la série des tensions.

Cette classification n'est valable que si, comme dans le tableau, les concentrations des ions sont les mêmes, par exemple, uni-équivalentes ou peu éloignées de la concentration uni-équiva-

lente. Si la concentration de l'ion devient 10^m fois plus petite, la d. d. p. augmente (à 18°) de

$$1,98 \cdot 10^{-4} \times 291 \times \frac{m}{n} = 0,058 \cdot \frac{m}{n} \text{ volts}$$

(n étant la valence du métal).

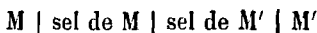
Ainsi, pour une solution $\frac{1}{1000}$ éq. d'ions Zn^{++} , le potentiel de décharge de l'ion-zinc augmente de

$$0,058 \times \frac{3}{2} = 0^v,087.$$

Il devient

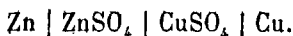
$$+ 0,493 + 0,087 = + 0^v,580.$$

Calcul de la f. é. m. des piles réversibles formées de deux métaux. — Considérons une pile construite d'après le schéma



où M et M' sont deux métaux différents; les électrolytes se touchant, soit directement, soit par l'intermédiaire d'une solution d'azotate de potassium. Négligeons les d. d. p. au contact des électrolytes; la f. é. m. E de la pile est égale à $\varepsilon - \varepsilon'$, les ε désignant les d. d. p. métal-électrolyte. Si l'on choisit les métaux parmi ceux du tableau précédent, avec les mêmes concentrations des ions, on aura aussitôt la valeur de la f. é. m.

Exemple. — Calcul de la f. é. m. d'une pile Daniell, qui répond au schéma



Si les concentrations des ions Zn^{++} et Cu^{++} sont uni-équivalentes, nous choisissons dans le tableau de Wilsmore

$$\varepsilon = + 0,493, \quad \varepsilon' = - 0,606,$$

d'où

$$E = \varepsilon - \varepsilon' = 1^v, 10.$$

C'est bien la f. é. m. d'une pile Daniell ordinaire.

La formule

$$\varepsilon - \varepsilon' = 1,98.10^{-4}. T \left(\log \frac{P}{p} - \log \frac{P'}{p'} \right)^{(1)}$$

rend compte de toutes les particularités des piles genre Daniell; P et p se rapportant au zinc, P' et p' , au cuivre, on voit que la f. é. m. doit augmenter quand la concentration du sulfate de zinc diminue (p décroissant), ou quand la concentration du sulfate de cuivre augmente (p' croissant); c'est bien ce que montre l'expérience.

Les piles du genre Daniell, sont difficiles à reproduire à plus d'un millivolt près, surtout à cause de la diffusion qui, entraînant le sulfate de cuivre dans le voisinage du zinc, diminue la f. é. m. et la fait varier. Quand les électrolytes sont dilués, les différences atteignent aisément 5 à 6 millivolts. Voici des nombres obtenus en prenant de grandes précautions, tant pour la pureté des matériaux que pour éviter la diffusion

(1) Voir p. 140 pour la convention des signes.

(Cohen et Commelin, 1903). L'un des électrolytes était une solution de sulfate de cuivre saturée à 15° (19^{gr},25 de CuSO_4 dans 100 grammes d'eau); le sulfate de zinc avait une concentration variable : m grammes de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ pour 100 grammes d'eau. Les mesures furent exécutées à 15° dans un thermostat.

m	E	m	E
$\frac{1}{12}$	1,146	4	1,119
$\frac{1}{6}$	1,144	6	1,116
$\frac{1}{2}$	1,135	10	1,112
1	1,131	30	1,104
2	1,125	150,65	1,081 (solution saturée)

On voit que la f. é. m. augmente constamment, comme le veut la théorie, à mesure que le sulfate de zinc devient plus dilué.

Piles à gaz. Électrodes à gaz. — Remplissons une éprouvette d'hydrogène, posons-la sur une petite cuve contenant une solution acide, puis introduisons dans l'éprouvette une lame de platine platiné, de telle sorte que la presque totalité du métal soit immergée dans le gaz, la partie inférieure plongeant seule dans le liquide; nous constituons ainsi une électrode à hydrogène; le platine poreux qui absorbe facilement les gaz

sert simplement d'intermédiaire entre les molécules H_2 de l'hydrogène gazeux et les ions H^+ de la solution acide (1). Si, au moyen d'un siphon, on met en relation deux de ces électrodes plongées dans des électrolytes de concentrations différentes, on constate une certaine f. é. m. qui ne dépend que du quotient des concentrations c_1 et c_2 des ions H^+ ; on a, en un mot, une véritable pile de concentration réversible à électrodes d'hydrogène. On a pu vérifier sur ces couples la formule ordinaire

$$E = 1,98.10^{-4}. T. \log \frac{c_1}{c_2}.$$

Nous avons donc le droit d'étendre aux gaz occlus dans le platine la notion de pression d'ionisation, qui permet de donner une explication si simple de la f. é. m. des piles réversibles. Seulement ici la pression d'ionisation dépendra non seulement de la température mais encore de la pression du gaz qui environne l'électrode.

Électrode-type à hydrogène. — Formons une électrode à hydrogène immergée dans une solution uni-équivalente d'ions H^+ et entourée d'une atmosphère d'hydrogène pur, le gaz se déga-

(1) La lame de platine est unie à un fil de même métal qui passe, soit à travers la paroi de l'éprouvette, soit à travers l'électrolyte (protégé par un tube de verre) et qui sert de prise de courant.

geant bulle à bulle à travers l'électrolyte, dans le voisinage immédiat du platine. Cette électrode a une d. d. p. parfaitement déterminée, égale à $-0^{\circ},277$ par rapport à l'électrode normale au calomel ($-0^{\circ},560$).

Beaucoup d'auteurs emploient cette électrode à hydrogène comme électrode-type en posant par convention sa d. d. p. égale à zéro. Cette convention légitime revient simplement à ajouter un nombre constant ($+0^{\circ},277$) aux potentiels *absolus*; ce nombre disparaît dans les calculs de f. é. m. Les potentiels de décharge rapportés à l'électrode à hydrogène sont consignés dans la seconde colonne du tableau de la p. 133. Et les métaux sont d'autant plus positifs qu'ils s'éloignent plus de l'hydrogène du côté du potassium, d'autant plus négatifs qu'ils s'éloignent plus de l'hydrogène du côté de l'or.

Pile à hydrogène et oxygène. — L'électrode à oxygène se construit avec une lame de platine platinée de la même manière que celle à hydrogène; la combinaison de ces deux électrodes constitue la pile à oxygène et hydrogène dont la f. é. m., égale à $1^{\circ},1$, est sensiblement indépendante de la nature et de la concentration de l'électrolyte qui baigne les électrodes (acide, base, sel). Arrêtons-nous un instant sur ce dernier fait. Dans l'électrode à hydrogène, la d. d. p. provient du contact des ions H^{\cdot} avec l'hydrogène

gazeux occlus dans le platine

$$\text{H}_2 \mid \text{H} \cdot = 1,98 \cdot 10^{-4} \cdot T \log \frac{P_1}{p_1}.$$

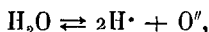
Dans l'électrode à oxygène, la d.d.p. est due fort probablement au contact de l'oxygène moléculaire O_2 (occlus dans le platine) et des ions bivalents O'' (voir p. 73)

$$\text{O}_2 \mid \text{O}'' = \frac{1,98 \cdot 10^{-4}}{2} \cdot T \log \frac{P_2}{p_2}.$$

P_1 et P_2 désignent les pressions d'ionisation de H_2 et de O_2 , p_1 et p_2 , les pressions osmotiques des ions $\text{H} \cdot$ et O'' . La f.é.m. de la pile hydrogène-oxygène est la somme algébrique des deux d.d.p., c'est-à-dire

$$\begin{aligned} \frac{1,98 \cdot 10^{-4}}{2} \cdot T \left(2 \log \frac{P_1}{p_1} + \log \frac{P_2}{p_2} \right) &= \\ = 1,98 \cdot 10^{-4} \cdot T \log \frac{P_1^2 P_2}{p_1^2 p_2}. \end{aligned}$$

Dans les solutions étendues règne l'équilibre



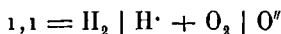
ce qui donne, d'après la loi générale de l'équilibre,

$$p_1^2 p_2 = \text{const.}$$

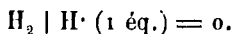
Ainsi, à température et pression constantes, les deux termes de la fraction $\frac{P_1^2 P_2}{p_1^2 p_2}$ sont invariables, ce qui entraîne la constance de la f. é. m. de la pile à oxygène et hydrogène, quel que soit

l'électrolyte. L'électrode à oxygène est le pôle positif de cet élément ; en circuit fermé, les ions H^+ de l'électrolyte se déchargent sur l'électrode à oxygène (cathode), les ions O'' sur l'électrode à hydrogène (anode) ; il se fait ainsi de l'eau sur les deux électrodes ; les volumes gazeux disparaissent dans le rapport de 2 vol. d'hydrogène pour 1 vol. d'oxygène. L'électrolyte devient basique autour de la cathode, acide autour de l'anode.

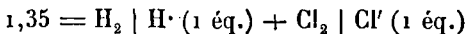
Dans le tableau II (p. 133), la d.d.p. de l'électrode à oxygène est donnée comme égale à $1^v,1$ c'est-à-dire à la f.é.m. de la pile à hydrogène et oxygène ; on a, en effet



et nous avons posé par convention



De même, la d.d.p. de l'électrode à chlore ($1^v,35$) est égale à la d.d.p. de la pile hydrogène-chlore :



Convention des signes. — Pour représenter les d.d.p. des électrodes métalliques, émettant des cations, nous avons donné à la valeur numérique, le signe de l'électrolyte (p. 131), qui est toujours positif quand la pression osmotique p des ions est suffisamment petite ; de cette façon,

a d.d.p. est représentée en grandeur et en signe par l'expression

$$\varepsilon = \frac{1,98 \cdot 10^{-4} \cdot T}{n} \log \frac{P}{p};$$

dans le cas où $P < p$, elle devient négative.

Avec les électrodes non métalliques émettant des anions, l'électrolyte est négatif pour des valeurs suffisamment petites de p ; si donc, nous convenons de donner à leur d.d.p. le signe contraire de l'électrolyte, la même formule représentera, en grandeur et en signe, la d.d.p. des électrodes non métalliques.

Il résulte de cette convention de signes que la f.é.m. d'une pile réversible est égale à la *différence* algébrique des d.d.p. des électrodes quand celles-ci sont toutes deux métalliques (ex. : piles du genre Daniell), ou toutes deux non métalliques. La f.é.m. est égale à la *somme* algébrique de la d.d.p. des électrodes quand l'une est métallique, l'autre non métallique (exemple : piles à gaz H_2 et O_2 , piles à gaz H_2 et Cl_2).

Et l'on voit facilement que si l'on associe deux électrodes métalliques, le plus grand potentiel (valeur algébrique) correspond au pôle négatif. Si l'on associe deux électrodes non métalliques, le plus grand potentiel correspond au pôle positif. Enfin, quand on combine une électrode métallique avec une électrode non métallique,

cette dernière constitue nécessairement le pôle positif dans les cas d'équilibre stable ; si la f.é.m. devenait négative (algébriquement), il n'y aurait plus d'équilibre (voir p. 161).

THÉORIE DE L'ÉLECTROLYSE

Nous avons vu que la loi de Faraday exige simplement que, pendant l'électrolyse, le même nombre de valences soient simultanément libérées aux deux électrodes, quelle que soit la nature de ces valences. Avec un électrolyte binaire AM , nous avons affaire non seulement aux ions A' et M qui déterminent la conductibilité de la solution, mais encore aux ions de l'eau H' et OH' (et même O'') ; dans un mélange de deux électrolytes $A_1 M_1$ et $A_2 M_2$, nous rencontrons les anions A'_1 , A'_2 et OH' (ou O'') et les cations M_1 , M_2 et H' . Nous supposons les électrodes inattaquables ; quels sont les couples d'ions qui vont se séparer ? Admettons d'abord que les électrodes soient réversibles pour tous les ions et que nous connaissions de plus les d.d.p. électrode-ion (potentiel de décharge de l'ion). Augmentons graduellement la f.é.m. que nous appliquons aux bornes de la cuve électrolytique ; nous ne constatons d'abord aucun courant, mais, à un certain moment, cette f.é.m. E sera égale à la somme $\epsilon_1 + \epsilon_2$ des potentiels de décharge de

deux de nos ions I_1 (anion), soit A'_1 ou A'_2 ou OH' et I_2 (cation), soit M'_1 ou M'_2 ou H' ; à partir de ce moment, ces deux couples d'ions vont se décharger sur leurs électrodes respectives, à l'exclusion des couples d'autres ions qui font partie de la solution. Ainsi l'électrolyse se produit quand la tension E aux bornes de la cuve est devenue suffisante pour qu'il puisse simultanément se séparer un des anions et un des cations de l'électrolyte. Nous appellerons cette f.é.m. E , la tension ou le *potentiel de décomposition* du corps $I_1 I_2$; elle est précisément égale à $\varepsilon_1 + \varepsilon_2$, f.é.m. de la pile réversible que l'on construirait avec les deux ions I_1 et I_2 (Le Blanc, 1892).

D'une façon générale, la tension de décomposition d'un sel AM est égale à la somme des d.d.p. des électrodes réversibles pour l'anion A et pour le cation M , à la concentration du bain électrolytique.

Séparations successives des métaux. — Soit une solution de plusieurs sels métalliques (métaux M_1, M_2, M_3); nous pouvons supposer que l'anion est unique; appelons ε , le potentiel de décharge de l'anion, $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$, les potentiels de décharge des métaux, le tout pour une concentration uni-équivalente de chaque ion. Les tensions de décomposition sont, par ordre de grandeur croissante

$$\varepsilon + \varepsilon_1 < \varepsilon + \varepsilon_2 < \varepsilon + \varepsilon_3.$$

Si donc, nous appliquons une f.é.m. constante comprise entre $\varepsilon + \varepsilon_1$ et $\varepsilon + \varepsilon_2$, le métal M_1 *seul* pourra se déposer sur la cathode (ordinairement en platine), et si la durée de l'électrolyse est suffisante, l'électrolyte se débarrassera peu à peu de ce métal M_1 dont on connaîtra la quantité par l'augmentation de poids de la cathode. C'est le principe de la *séparation quantitative des métaux* par voie électrolytique (Le Blanc et Freudenberg, 1893).

En somme, on voit que, pour contraindre un métal M_1 à se déposer, il faut compenser son potentiel électrolytique ε_1 , c'est pour cette raison que nous avons appelé ε_1 le *potentiel de décharge* de l'ion M_1 .

En étudiant le phénomène de plus près, on a constaté que l'électrolyse et le dépôt métallique commencent un peu avant la compensation totale de ε_1 ; cela tient à ce qu'au début la couche métallique déposée sur la cathode de platine est extrêmement mince, comme s'il se formait un alliage dont la pression d'ionisation est plus petite que celle du métal massif; lorsque cette couche a atteint une certaine épaisseur (d'ailleurs très faible), l'électrode se comporte comme une lame de métal pur et possède alors la pression d'ionisation définitive P et, par suite, le potentiel de décharge

$$\varepsilon = 1,98 \cdot 10^{-4} \cdot T \log \frac{P}{p}$$

qui correspond à la concentration de ses ions.

Il n'est pas possible d'enlever à la solution les dernières traces du métal M_1 , car au fur et à mesure que les ions M^+ , se raréfient, p diminue et le potentiel de décharge augmente; on serait ainsi amené à élever la f. é. m. aux bornes de de la cuve, mais alors on risque de précipiter le métal suivant M_2 . Quelle est la limite que l'on peut atteindre pratiquement? Supposons qu'on veuille précipiter de l'argent; si l'on arrête l'électrolyse quand la solution est $\frac{1}{10000}$ équivalente par rapport au sel d'argent, 100 centimètres cubes de liquide ne renferment plus que

$$\frac{108.10^{-4}}{10} = 1,08.10^{-3} \text{ gr.}$$

soit un milligramme d'argent, et si l'on est parti d'une solution normale, le potentiel de décharge a crû pendant l'électrolyse de

$$\frac{0,058 \times 4}{1} = 0^v,232 \text{ (p. 134)}.$$

Le potentiel de décharge de Ag^+ primitivement égal à $-0^v,77$ (dans le système de l'électrode à hydrogène, p. 133) monte peu à peu jusqu'à $-0^v,77 + 0^v,23 = -0^v,54$ (1). En jetant un coup

(1) Si le potentiel de décharge de l'anion est, par exemple, $\epsilon = 1^v,67$, la tension de décomposition sera, au début, $1^v,67 - 0^v,77 = 0^v,90$; à la fin, $1^v,67 - 0^v,54 = 1^v,13$, car les tensions s'ajoutent algébriquement. Ce

d'œil sur le tableau de la p. 133, on constate qu'il sera aisé de séparer l'argent du cuivre ($-0^{\text{v}},33$), du plomb ($+0^{\text{v}},15$), etc., tandis qu'on ne réussirait pas en présence de mercure ($-0^{\text{v}},75$), bien qu'il soit un peu moins négatif que l'argent, en solution uni-équivalente.

En résumé, la séparation électrolytique des métaux est basée sur la réversibilité parfaite des électrodes métalliques. Ce procédé de triage est le seul pratique lorsque l'un des métaux est noyé dans une grande masse de l'autre. On a pu doser ainsi l'argent contenu dans 20 000 fois son poids de plomb argentifère (Arth et Nicolas, 1903).

Le processus est moins simple quand il se produit un dégagement gazeux sur les électrodes. Nous allons étudier avec quelque détail le dégagement d'hydrogène sur la cathode et d'oxygène sur l'anode.

La méthode qui donne les résultats les plus exacts consiste à employer deux électrodes de superficies très différentes, telles qu'une large lame de platine platiné et un petit fil métallique (2 millimètres de long, un demi-millimètre de diamètre). Dans ces conditions, la petite électrode se sature très vite du gaz qui se dégage ou

sont ces tensions de décomposition qu'il faut vaincre à l'aide d'une f.é.m. contraire appliquée aux bornes de la cuve.

tend à se dégager à sa surface, les effets se répercutent aussitôt sur la f.é.m., tandis que la grande électrode se comporte comme si elle était réversible; on dit que la petite électrode se polarise *rapidement* et que la grande est impolarisable.

Tension de décharge de l'hydrogène. — Pour étudier le potentiel de décharge de l'hydrogène, nous choisirons donc une grande anode de platine platiné baignée d'oxygène, et une petite cathode. Le système étant immergé dans un électrolyte donné (acide ou base), on lui applique une f.é.m. croissante, connue à $0^{\text{v}},005$ près, et on note l'intensité du courant, puis on dresse une courbe ayant pour abscisse la f.é.m. et pour ordonnée l'intensité. L'examen de la courbe nous montre au début une intensité très petite, à peine croissante, puis tout à coup on voit un point *anguleux* et l'intensité augmente rapidement.

Si la cathode est en platine, ou mieux encore, en platine platiné, le point anguleux a pour abscisse $1^{\text{v}},1$; c'est pour cette d. d. p. que commencent la formation et le dégagement visible de bulles d'hydrogène. A ce moment, la petite cathode ne présente presque aucune d.d.p. vis-à-vis l'électrode normale d'hydrogène plongée dans le même électrolyte (Nernst et Glaser, 1897).

Le dégagement d'hydrogène à la surface du *platine platiné* est donc un phénomène sensiblement réversible. Il n'en est plus de même lorsque la cathode est formée d'un autre métal ; au moment où l'on voit se produire des bulles de gaz H_2 , on constate, par rapport à l'électrode normale d'hydrogène, un excès de tension h qui peut devenir considérable. Voici un tableau de ces tensions (Caspari, 1899) ; l'électrolyte était formé d'une solution d'acide sulfurique (1 éq.), sauf pour le zinc où l'on employait une solution de sulfate de zinc (1 éq.).

Symboles	h (volts)	Symboles	h (volts)
Pt platiné	0	Cd	0,48
Au	0,02	Sn	0,53
Pt poli	0,09	Pb	0,64
Ag	0,15	Zn	0,70
Ni	0,21	Hg	0,78
Cu	0,23		

Ces survoltages dépendent sans doute de la facilité plus ou moins grande avec laquelle les surfaces métalliques absorbent l'hydrogène ; la surface mercurielle, la plus polie de toutes, présente le maximum de survoltage (1).

(1) L'étude du palladium, qui forme un alliage avec l'hydrogène, ne rentre pas dans cette catégorie.

L'existence de ces excès de tensions nous explique un certain nombre de faits qui pouvaient paraître anormaux. Pendant la charge de l'accumulateur, il se dépose du plomb sur la plaque négative (cathode), alors que le tableau de la p. 133. ferait prévoir un dégagement d'hydrogène; le plomb est, en effet, plus positif que l'hydrogène, + 0^v15 pour une solution saturée de chlorure et environ 0^v,22 dans la solution de sulfate de plomb dont la solubilité est moindre (1). Malgré cela, l'hydrogène ne se dégage pas, puisqu'il lui faut un survoltage de 0^v,64 par rapport à l'électrode réversible. C'est seulement en fin de charge, quand le sulfate de plomb des électrodes a disparu, que le voltage s'élève et qu'apparaissent les dégagements de gaz. Ainsi, grâce au survoltage, le plomb se dépose avant que les bulles d'hydrogène puissent se former.

De même, en présence des potentiels de décharge du cadmium (+ 0^v,42) et du zinc (+ 0^v,77), voir p. 133, il ne semblerait pas qu'il fût possible de séparer électrolytiquement ces métaux en milieu acide, l'hydrogène devant se dégager tumultueusement. Le tableau des survoltages nous montre que, sur le cadmium, la

(1) Calcul fait en admettant que le chlorure de plomb se dissout à raison de 7^{gr},4 par litre et que la solubilité du sulfate de plomb est de 0^{gr},046 par litre, dans l'accumulateur.

tension de dégagement de l'hydrogène atteint $0^{\text{v}},48$ et, en fait, le cadmium se précipite quantitativement en présence de zinc, sur une cathode de platine cadmiée, l'électrolyte étant composé d'acide sulfurique additionné de sulfate d'ammoniaque (Hollard, 1903). Le dégagement d'hydrogène ($+ 0^{\text{v}},48$) s'interpose entre le dépôt du cadmium ($0^{\text{v}},42$) et celui du zinc ($0^{\text{v}},77$) et empêche complètement la séparation de ce dernier.

Tension de décharge de l'oxygène. — Prenons une grande cathode de platine platiné et une petite anode et traçons, comme plus haut, la courbe qui a pour abscisse les f.é.m. et pour ordonnée l'intensité du courant. L'expérience nous donne *deux* points anguleux, le premier à $1^{\text{v}},1$ est indépendant de l'électrolyte et de la *nature de l'anode* ; nous reconnaissons la f. é. m. de la pile réversible à oxygène et hydrogène. On n'observe jamais de *dégagement* d'oxygène pour cette f. é. m., mais si l'on prolonge l'électrolyse, on constate qu'il se produit un oxydant autre que l'eau oxygénée et dont l'individualité n'est pas encore connue.

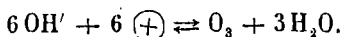
La formation de bulles visibles correspond à un second point anguleux plus accentué que le premier et qui varie avec la nature de l'électrode, comme l'indique le tableau suivant dont les nombres sont rapportés à l'électrode normale à hydrogène plongée dans le même électrolyte —

potasse uni-équivalente (Cœhn et Osaka, 1903).

Ni spongieux	1 ^v ,28	Pb	1 ^v ,53
Ni poli	1,35	Ag	1,63
Co	1,36	Cd	1,65
Pt platiné	1,47	Pd	1,65
Fe	1,47	Pt poli	1,67
Cu	1,48	Au	1,75

Une partie de ces métaux s'oxydent avant qu'on aperçoive le dégagement gazeux. Le platine platiné ne joue pas ici le même rôle que vis-à-vis l'hydrogène; il ne permet pas le dégagement réversible de l'oxygène (à partir des ions O''); le survoltage est de 0^v,35 à 0^v,40, le platine poli est encore moins favorable à la formation des bulles. Ainsi la propriété que les métaux possèdent de retarder les dégagements gazeux dépend non seulement de la nature de ces métaux, mais encore de celle des gaz.

Pour l'intelligence de ces faits, nous ajouterons qu'on n'obtient de l'ozone en quantité appréciable qu'à partir de 1^v,67 et que, pour cette d. d. p., la formation de l'ozone est réversible, l'électrode étant constituée par une lame de platine (Gräfenberg, 1902). La d.d.p. 1,67 est considérée comme la tension de décharge des ions OH' , si bien que la production réversible de l'ozone se ferait suivant l'équation



On voit que l'histoire anodique de l'oxygène est assez complexe; nous la résumerons dans les lignes suivantes (les potentiels sont rapportés à l'électrode normale à hydrogène) :

A $1^{\vee},1$ quelle que soit l'électrode, décharge des ions O'' et formation d'un oxydant. Entre $1^{\vee},28$ et $1^{\vee},67$, suivant la nature de l'électrode, la décharge des mêmes ions O'' fournit de l'oxygène gazeux, dès qu'on a vaincu la résistance que le métal oppose à la création des bulles. Quant aux ions O'' , ils sont régénérés au fur et à mesure, par les OII' (p. 73). Enfin à $1^{\vee},67$, décharge des ions OH' avec formation d'ozone. Le premier et le troisième processus sont seuls réversibles ($1^{\vee},1$ et $1,67$).

Conséquence intéressante : l'oxygène dégagé au-dessous de $1^{\vee},67$ ne contient pas d'ozone; bien plus, si l'on dépasse la d.d.p. $1^{\vee},67$ avec une anode, telle que le nickel, capable de dégager le gaz oxygène au-dessous de cette d. d. p. on n'obtient pas d'ozone, comme si les OII' , par suite d'une action catalytique du métal passaient *très vite* à l'état d'ions O'' qui se déchargent aussitôt : $2 O'' + 2 \oplus = O_2$.

Autres points anguleux anodiques. — Continuons l'expérience qui nous a donné les potentiels de décharge de l'oxygène en prenant des électrodes en platine et comme électrolyte des acides concentrés; élevons progressivement

la f.é.m. au-delà de $1^{\text{v}},67$; notre courbe enregistre encore un nouveau point anguleux si l'acide est univalent, deux points nouveaux si l'acide est bivalent (outre les tensions, $1^{\text{v}},1$ et $1^{\text{v}},67$).

Acides	Voltage	Acides	Voltage
Azotique	$1^{\text{v}},88$	Propionique	$2^{\text{v}},20$
Sulfurique	$1,95$ et $2,65$	Butyrique	$2,35$
Phosphorique	$1,96$ et $2,18$	Benzoïque	$2,0$
Formique	$1,88$	Tartrique	$1,85$ et $2,2$
Acétique	$2,05$	Phtalique	$1,97$ et $2,6$

(Bose, 1898).

Il est naturel de penser que ces points anguleux correspondent aux potentiels de décharge des autres ions de l'électrolyte ; ainsi l'ion NO_3' perd sa charge sous $1^{\text{v}},88$, l'ion SO_4'' sous $1^{\text{v}},95$. Le second point anguleux des acides bibasiques répond à l'autre anion ; la tension de décharge de $\text{H}_2\text{SO}_4'$ s'élève à $2^{\text{v}},65$.

Ces tensions de décharge, supérieures à celle de l'oxygène gazeux ($1^{\text{v}},67$), ne sont bien visibles qu'en solution concentrée, alors que la dissociation de l'eau est plus faible encore que dans les liquides neutres et que la vitesse de formation des ions H^+ et OH' devient sans doute moindre. D'une façon générale, le potentiel de décharge d'un nouvel ion ne sera net que si cet

ion est en grande abondance par rapport à ceux qui se déchargent avant lui. Pour déceler, par exemple, la tension de décharge de l'ion HISO_4' , on a pris une solution de 8 éq. d'acide sulfurique saturée de bisulfate KHSO_4 .

La tension de décharge des ions halogènes Cl' , Br' , I' est inférieure à 1^v,67 ; le tableau de la p. 133 en donne la valeur en solution uni-équivalente. Cette tension dépend nettement de la concentration, elle augmente avec la dilution puisque les ions halogènes se raréfient. Ainsi l'acide chlorhydrique donne 1^v,26 en solution 2 éq., 1^v,62 en solution $\frac{1}{16}$ éq., les liquides plus dilués fournissent la tension 1^v,67 et, à partir de ce point, l'électrolyte ne se décompose plus en H_2 et Cl_2 , mais bien en H_2 et O_2 .

On n'a pu jusqu'ici trouver directement la tension de décharge *vraie* des métaux alcalins et alcalino-terreux, qui décomposent l'eau ; il semble se former d'abord des hydrures ou des alliages très instables avec le platine.

Électrolyse d'un sel. — Nous avons dit (p. 143) que la tension de décomposition d'un électrolyte AM est égale à la somme des potentiels de décharge de ses ions A' et $\text{M}\cdot$. Voyons à présent le sens précis qu'il faut donner à cette proposition. Les ions A' et $\text{M}\cdot$ ne se déchargeront normalement que si les gaz O_2 et H_2 ne se dégagent pas à leur lieu et place.

Dans les deux exemples suivants, nous supposons que les électrodes sont en platine.

1° *Électrolyse d'une solution concentrée de chlorure de zinc* (60 gr. ZnCl_2 pour 100 gr. d'eau). — La tension de décomposition est *au plus* $1^{\text{v}},35 + 0^{\text{v}},77 = 2^{\text{v}},12$ (tableau de la p. 133). Le chlore se dégage sur l'anode; le zinc se dépose sur la cathode, l'hydrogène n'arrive pas à former de bulles, car la concentration des ions H^{\cdot} en solution neutre étant égale à 10^{-7} (p. 74), leur potentiel de décharge s'élève à

$$0,058 \times 7 = 0^{\text{v}},41.$$

Ce nombre doit être augmenté du survoltage relatif au zinc (p. 148), soit $0^{\text{v}},70$; la tension de décharge de l'hydrogène gazeux atteint donc ici $0,41 + 0,70 = 1^{\text{v}},11$, supérieure au potentiel de décharge du zinc ($0^{\text{v}},77$). La tension de décomposition du chlorure de zinc ZnCl_2 est donc bien égale à la somme des tensions de décharge de ses deux ions.

2° *Électrolyse d'une solution de chlorure de sodium*. — A l'anode, le chlore se dégage, mais à la cathode c'est l'hydrogène qui se décharge au lieu et place de Na^{\cdot} dont le potentiel électrolytique est sans doute fort élevé. La tension de décomposition pratique de NaCl est ainsi égale à la somme des tensions de décharge de H^{\cdot} et Cl^{\cdot} . Admettons $1^{\text{v}},36$ pour Cl^{\cdot} (solution

1 éq. de NaCl). Le potentiel de décharge de H[•] dépend de la concentration de cet ion dans le voisinage de la cathode; en solution neutre, nous avons trouvé plus haut 0^v,41; l'électrolyse peut donc commencer avec une f.é.m. de $1,36 + 0,41 = 1^v,77$ (1). Mais la décharge de H[•] laisse dans l'électrolyte la quantité équivalente d'ions OH', c'est-à-dire de base; supposons, pour fixer les idées, que ces OH' soient en concentration uni-équivalente tout contre la cathode. D'après les nombres donnés à la p. 74, on a, à 18°

$$[H^{\bullet}][OH'] = (0,8 \cdot 10^{-7})^2 = 6,4 \cdot 10^{-15}$$

et pour

$$[OH'] = 1 \quad [H^{\bullet}] = 6,4 \cdot 10^{-15},$$

le potentiel de décharge de H[•] atteint par suite

$$1,98 \cdot 10^{-4} \times 291 \times \log \frac{1}{6,4 \cdot 10^{-15}} = 0^v,88$$

et la f. é. m. s'élève, dans ce cas, à

$$1,36 + 0,88 = 2^v,24.$$

3° *Électrolyse d'une solution de sulfate de sodium (ou de corps analogues)*. — C'est le cas

(1) Aux f.é.m. ainsi calculées, il faut ajouter, bien entendu, dans la pratique, la d.d.p. *ir* qui correspond à la résistance ohmique *r* du liquide compris entre les électrodes; *i* désignant l'intensité du courant.

général où les tensions de décharge de l'anion et du cation sont grandes et où l'on observe un dégagement gazeux aux deux électrodes (oxygène et hydrogène). A l'anode, la solution perd des OH' , il reste les H' ; à la cathode, le liquide abandonne des H' , il reste des OH' ; l'électrolyte devient donc acide autour de l'anode, basique autour de la cathode. Étudions ce cas d'un peu plus près, les électrodes étant formées de métaux non attaquables. Soient s , le survoltage à l'anode (p. 151), s' , le survoltage à la cathode (p. 148), c , la concentration des ions H' près de l'anode, c' , la concentration des ions H' près de la cathode; s et s' sont rapportés à l'électrode d'hydrogène réversible que nous pouvons supposer plongée successivement dans nos électrolytes (où les ions H' ont les concentrations c et c'). La f.é.m. lors du dégagement des gaz est donc égale à

$$D = s + s' + A \log \frac{c}{c'}$$

(avec $A = 1,98 \cdot 10^{-4} \times 291$, à 18°).

Supposons, une fois le régime établi, que les ions H' et OH' soient en solution 1 éq. dans le voisinage des électrodes; alors

$$c = 1, c' = 6,4 \cdot 10^{-15};$$

d'où

$$A \log \frac{c}{c'} = 0,88;$$

si les électrodes sont en platine, on a

$$s = 1^{\text{v}},67, \quad s' = 0 \text{ (sensiblement)}$$

et

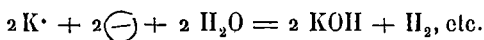
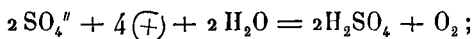
$$D = 1,67 + 0,88 = 2^{\text{v}},55;$$

l'expérience directe indique environ $2^{\text{v}},20$ pour les électrolytes formés d'un acide fort et d'une base forte; nous en concluons que la concentration des $\text{H}\cdot$ dans la proximité de l'anode et des OH' dans celle de la cathode est moins qu'uni-équivalente. N'oublions pas que ces deux ions possèdent une grande vitesse de migration et quittent rapidement leurs électrodes respectives.

La tension de décomposition des sels d'acides faibles (acétate de soude) ou de bases faibles (sulfate d'ammonium) est toujours plus petite que celle des composés d'acides forts et de bases fortes (Le Blanc, 1891), — différence: $0^{\text{v}},1$ à $0^{\text{v}},2$. La formule précédente le fait prévoir: l'acétate de soude, par exemple, se comporte à la cathode comme le sulfate de soude (même c'); mais à l'anode, l'acide formé étant peu dissocié, c est plus petit. De même, le sulfate d'ammoniaque nous fournit à l'anode la même acidité que le sulfate de soude, tandis qu'à la cathode les OH' prennent la concentration faible de l'ammoniaque ionisée, mais comme $[\text{H}\cdot].[\text{OH}'] = \text{const.}$ si $[\text{OH}']$ est petit $[\text{H}\cdot] = c'$ sera plus grand.

Dans les deux cas, le terme $A \log \frac{c}{c'}$ est plus petit et par suite aussi D (1).

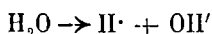
Décomposition de l'eau. — Lors de l'électrolyse des sels oxygénés c'est l'eau qui fait les frais de la décomposition par le courant, son oxygène se dégage à l'anode, son hydrogène à la cathode, les ions du sel assurent simplement le transport de l'électricité, ils ne se déchargent pas. Il y a donc véritable décomposition *primaire* de l'eau. Si l'on dépasse progressivement la f. é. m. D calculée plus haut et qu'on augmente par suite la densité du courant on peut atteindre la tension de décharge des ions du sel; c'est seulement dans ce cas que ces ions prennent part à l'électrolyse en même temps que ceux de l'eau et en produisant des *réactions secondaires* diverses :



Cette décharge des ions SO_4'' ou $\text{K} \cdot$ implique la rareté des ions de l'eau, soit par suite de la plus grande concentration de l'acide anodique ou de la base cathodique (augmentation du terme

(1) Si l'acide ou la base faibles est détruit au fur et à mesure par l'électrolyse, le raisonnement s'applique *a fortiori*.

A $\log \frac{c}{c'}$, soit parce que la réaction



ne se fait pas avec une vitesse suffisante.

Électrolyse des acides et des bases. — Lors de l'électrolyse des acides et des bases, le milieu ne change pas de nature dans le voisinage des électrodes, la concentration seule varie; elle croît du côté anodique dans le cas des acides, du côté cathodique dans le cas des bases; les deux effets tendent à augmenter le rapport $\frac{c}{c'}$, mais bien moins que dans l'électrolyse des sels, aussi la tension de décomposition s'écarte-t-elle fort peu de 1^v,67 (électrodes de platine). La règle ne s'applique évidemment pas aux acides halogénés et à quelques autres dont les ions ont un potentiel de décharge inférieur à 1^v,67.

Remarquons que, dans l'électrolyse des acides et des bases, caractérisée par la tension 1^v,67, nous avons affaire non plus à une décomposition primaire complète de l'eau, mais bien à une *demi-décomposition*. Ainsi l'acide sulfurique H_2SO_4 fournit le cation H^+ , l'anion OH^- provenant de l'eau; inversement, la potasse KOH donne l'ion OH^- , tandis qu'à la cathode, l'eau cède les H^+ .

En résumé, pas de décomposition primaire

de l'eau quand la tension de décomposition, entre électrodes de platine, est inférieure à 1^v,67 (ex. : solution concentrée de HCl, de CdBr₂.....), ou quand l'hydrogène ne peut se dégager par suite de survoltage (ZnCl₂). Demi-décomposition cathodique avec les bases et les sels alcalins ou alcalino-terreux des halogènes (KOH, NaCl...). Demi-décomposition anodique avec les acides et les sels métalliques oxygénés (H₂SO₄, AgNO₃...). Enfin décomposition complète de l'eau avec les sels oxygénés alcalins et alcalino-terreux (K₂SO₄, NaClO₃, NaC₂H₃O₂), au moins quand le courant n'est pas très intense.

En somme, dans toute électrolyse, la conductibilité est assurée par l'ensemble des ions en raison de leur nombre et de leur mobilité; mais un ion ne peut perdre sa charge sur les électrodes que si son potentiel de décharge, dans le voisinage immédiat de l'électrode, possède une valeur déterminée : l'ion dont la tension de décharge est la plus petite se sépare avant les autres.

Tension de décomposition négative. — En examinant le tableau de la p. 133, on calcule pour l'iodure d'argent la tension de décomposition $0,52 - 0,77 = - 0,25$, tension négative qui indique que ce sel se décomposerait de lui-même si sa solubilité atteignait la valeur de 1 éq. par litre; l'iodure d'argent n'est stable,

au sein de l'eau, que grâce à sa très faible solubilité : $1,5 \cdot 10^{-8}$ éq. par litre. A cette dilution, le potentiel de décharge des ions Ag^+ et I^- dépasse de $0^{\text{v}},456$ (1) celui qui correspond à la concentration normale, soit $0^{\text{v}},91$ pour les deux ions et la tension de décomposition de l'iodure dissous s'élève en réalité à

$$- 0,25 + 0,91 = + 0,66.$$

Problème. — La connaissance des survoltages relatifs aux dégagements gazeux (p. 148 et 151) permet de résoudre un problème intéressant. Quelle est la f.é.m. minimum capable de décomposer l'eau d'une façon visible ? On voit qu'il faut prendre une cathode de platine platiné et une anode de nickel spongieux, et comme électrolyte de la potasse, pour ne pas dissoudre l'anode. Dans ces conditions, on observe un dégagement gazeux à partir de $1^{\text{v}},3$.

Par contre, si l'on choisit une cathode en zinc bien amalgamé et une anode en or, immergées dans une solution d'acide sulfurique le voltage minimum correspondant au dégagement gazeux s'élève à

$$0^{\text{v}},78 + 1,75 = 2^{\text{v}},53.$$

(1) $1,98 \cdot 10^{-4} \times 293 \times \log \frac{1}{1,5 \cdot 10^{-8}} = 0^{\text{v}},456.$

CHAPITRE V

ÉNERGIE DES PILES

Lorsqu'une pile de f. é. m. E (volts) fournit un courant i (ampères) pendant le temps t (secondes), elle dépense une certaine quantité d'énergie égale à $E it$ joules.

L'idée la plus simple qui se présente d'abord est que cette énergie provient des réactions chimiques de la pile.

Soit Q , la quantité de chaleur totale, évaluée en grandes calories ⁽¹⁾, qui est *dégagée* par les réactions chimiques de la pile pendant le passage de F coulombs, c'est-à-dire lors du transport de 1 équiv. gr. électro-chimique.

La quantité de chaleur qui correspond au passage de it coulombs est égale à $\frac{Q}{F} it$ et si l'on *admet* que la totalité de la chaleur chimique est

(1) Calories-kilogramme = 1000 cal. gr. C'est l'unité employée en thermochimie; en abrégé Cal., avec un C majuscule.

transformée en énergie électrique, on obtient l'équation

$$E it \times \frac{1}{4,181 \times 1000} = \frac{Q}{F} it.$$

$$(1 \text{ joule} = \frac{1}{4,181 \times 1000} \text{ cal. kg.}).$$

On en tire

$$E = \frac{Q \times 4,181 \times 1000}{96540} = 0,0433 \times Q.$$

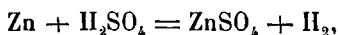
Réciproquement

$$Q = \frac{E}{0,0433} = 23,1 \times E.$$

La relation $E = Q \times 0,0433$ est connue sous le nom de *règle de Thomson* (1851).

L'expérience a montré qu'elle n'est qu'une approximation; souvent elle ne permet qu'un calcul assez grossier de la f.é.m., les divergences pouvant s'élever jusqu'à 30 %.

Prenons comme exemple la pile (non réversible) de Volta formée d'une lame de zinc et d'une lame de cuivre qui plongent dans de l'acide sulfurique étendu. Le zinc est le pôle négatif et joue le rôle d'anode; la réaction chimique est exprimée par l'équation



l'hydrogène se dégage sur le cuivre. Les tableaux de thermochimie nous indiquent pour la chaleur

de formation de H_2SO_4 dissous, 210,1 Cal. ; pour la chaleur de formation de $ZnSO_4$ dissous : 248,0 Cal. La quantité de chaleur dégagée pendant la dissolution d'un atome-gr. de zinc est donc

$$248,0 - 210,1 = 37,9 \text{ Cal. ;}$$

comme le zinc est bivalent, on a, pour 1 équivalent

$$Q = \frac{37,9}{2} = 18,95 \text{ Cal.}$$

Appliquons la règle de Thomson :

$$E = 18,95 \times 0,0433 = 0^v,82.$$

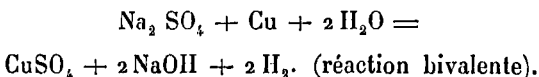
L'expérience directe donne pour la pile au repos de 1^v à 1^v,1.

Les indications de la règle de Thomson sont tantôt plus grandes, tantôt plus petites que la f. é. m. expérimentale. Nous devons en conclure qu'il se produit dans la pile des absorptions ou des dégagements de chaleur parasites, indépendants des réactions chimiques. On admet que ces effets sont localisés sur les électrodes, c'est-à-dire au contact des conducteurs de première et de seconde classes ; ils sont analogues à l'effet Peltier qui se produit au contact de deux métaux.

La règle de Thomson est employée fréquemment pour prévoir *approximativement* la f.é.m.

nécessaire à une électrolyse dans des conditions déterminées.

Soit, par exemple, une solution de sulfate de sodium entre une anode de cuivre et une cathode de fer. A l'anode attaquant, il se forme du sulfate de cuivre dissous ; dans le compartiment cathodique, nous obtiendrons de la soude caustique avec dégagement d'hydrogène. La formule globale de la réaction est



On lit dans les tableaux de thermochimie (1).

Chaleur de formation de :

1 mol.-gr. de Na_2SO_4 dissous.	328 Cal,5
" d'eau liquide 69 Cal., ici 2×69 .	138, 0
" de CuSO_4 dissous	197, 5
" de NaOH dissous 112 Cal, 5, ici	
$2 \times 112,5$	225, 0

La chaleur totale *absorbée* par la réaction bivalente est de

$$(328,5 + 138,0) - (197,5 + 225,0) = \\ 466,5 \quad - \quad 422,5 \quad = 44,0 \text{ Cal.}$$

Et pour 1 équivalent électro-chimique

$$Q = \frac{44,0}{2} = 22,0 \text{ Cal.}$$

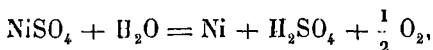
(1) Les tableaux les plus complets se trouvent à la fin du grand ouvrage de thermochimie de Berthelot, t. II (1897).

Par suite

$$E = 22,0 \times 0,0433 = 0^v,95.$$

La meilleure façon ⁽¹⁾ d'obtenir la f.é.m. minimum nécessaire dans une électrolyse donnée consiste à faire une expérience directe de laboratoire analogue à celles décrite plus haut (p. 147), c'est-à-dire à porter en abscisse la f. é. m. croissante à partir de zéro, en ordonnée l'intensité correspondante; un coude brusque dans la courbe indique la tension de décomposition minimum dans les *conditions de l'expérience*.

C'est ainsi que Le Blanc a trouvé 2^v,09 pour une solution (1 éq.) de sulfate de nickel, entre deux électrodes de platine. Le calcul thermochimique relatif à l'équation bivalente :



donne $Q = 43,8$ Cal. (pour 1 éq.), d'où $E = 1^v,90$.

Cas des piles réversibles. — L'application rigoureuse et simultanée des deux principes de la thermodynamique n'est possible que dans le cas des phénomènes réversibles. Gibbs (1875) et Helmholtz (1882) ont montré que l'on obtient alors l'équation

$$E = 0,0433 Q + T \frac{dE}{dT}.$$

(1) Quand on ne connaît pas *exactement* les potentiels de décharge des ions dans les conditions imposées par l'électrolyse.

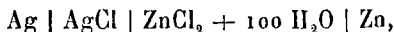
Q désigne, comme plus haut, la quantité de chaleur (grandes calories) *dégagée* par les réactions chimiques de la pile, pendant sa décharge spontanée, lors du passage de F coulombs ; T est la température absolue et $\frac{dE}{dT}$ la dérivée de la f.é.m. de la pile par rapport à la température ; pratiquement c'est la variation de la f. é. m. correspondant à une variation de température de 1°, et on la désigne d'habitude sous le nom de *coefficient de température* de l'élément.

On voit que la règle de Thomson ne s'applique rigoureusement que dans un seul cas, quand le coefficient de température est nul ; c'est-à-dire quand la f. é. m. est indépendante de la température. Remarquons qu'alors Q est aussi indépendant de la température.

Si la f.é.m. diminue par suite d'une élévation de température, le coefficient de température est négatif et la f.é.m. est plus petite que ne l'indique la règle de Thomson ; toute la chaleur chimique ne se transforme donc pas en énergie électrique ; une partie se dissipe dans la pile qui s'échauffe pendant la décharge spontanée.

Réciproquement, lorsqu'une pile s'échauffe pendant la décharge, c'est que sa f.é.m. diminue par élévation de température.

Exemple. — Soit l'élément



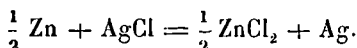
f.é.m. à 0° :

$$E = 1^{\text{v}},015.$$

Coefficient de température :

$$\frac{dE}{dT} = - 0,000402.$$

Chaleur chimique : $Q = 26,02$ Cal. correspondant à la réaction



L'énergie électrique est

$$1,015 \times 23,1 = 23,45 \text{ Cal.}$$

La quantité de chaleur dissipée dans la pile est donc égale à

$$26,02 - 23,45 = 2,57 \text{ Cal.}$$

soit 9,88 % de l'énergie thermochimique. Si nous la calculons à l'aide du coefficient de température, nous trouvons

$$\begin{aligned} 23,1 \times T \frac{dE}{dT} &= \\ &= 23,1 \times 273 \times 0,000402 = 2,54 \text{ Cal.} \end{aligned}$$

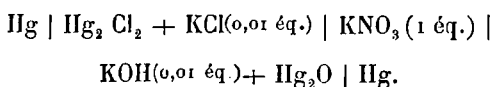
la concordance est satisfaisante (Jahn, 1893).

Quand la f.é.m. augmente avec la température, le coefficient de température est positif; l'énergie électrique est plus grande que la quan-

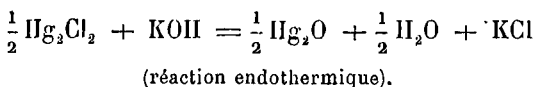
tité de chaleur fournie par les réactions de la pile; celle-ci se refroidit pendant la décharge. Si l'on maintient l'élément dans une enceinte à température constante, pour empêcher le refroidissement, la pile transforme en énergie électrique une certaine portion de la chaleur ambiante.

Réciproquement, lorsqu'un élément se refroidit pendant la décharge, c'est que sa f.é.m. croît avec la température.

Exemple. — Pile de Bugarszky (1897) :



F.é.m. à 18°,5 : $E = 0^v,1636$; coefficient de température : $\frac{dE}{dT} = + 0,000837$; chaleur thermochimique : $Q = - 1^{\text{Cal}},64$. La réaction chimique pendant la décharge spontanée de la pile est



Énergie électrique correspondant à 1 équiv. :

$$0,1636 \times 23,1 = 3^{\text{Cal}},78.$$

Excès de l'énergie électrique sur la chaleur thermochimique :

$$3,78 - (- 1^{\text{Cal}},64) = 5^{\text{Cal}},42.$$

Nous calculons, à l'aide du coefficient de température

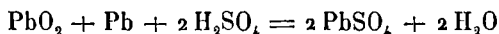
$$23,1 \cdot T \frac{dE}{dT} = 23,1 \times 291,5 \times 0,000837 = 5^{\text{Cal}},64.$$

La pile de Bugarszky est intéressante, car elle nous montre que des réactions même endothermiques sont susceptibles de donner naissance à un courant électrique.

La f.é.m. d'une pile (multipliée par 23,1) est la mesure de l'énergie libre des réactions chimiques de la pile, c'est-à-dire de l'énergie utilisable, intégralement transformable en énergie mécanique. Nous avons vu que l'énergie libre ne se confond rigoureusement avec la quantité de chaleur dégagée par la réaction réversible que dans un seul cas, quand le coefficient de température de la pile est nul. Pratiquement, la différence atteint 10 %, à la température ordinaire, dès que le coefficient de température est égal à $\frac{1}{3000}$ de la f.é.m. ; la différence tombe à 1 % lorsque ce coefficient égale $\frac{1}{30000}$ de la f. é. m., la pile Daniell réalise ce dernier cas ($\frac{dE}{dT} = + 0,000034$); aussi trouvons-nous une concordance suffisante entre sa f.é.m. (1^v,09 à 1^v,10) et celle que donne la règle de Thomson (1^v,085).

L'accumulateur au plomb nous offre succes-

sivement les divers cas prévus par la formule de Helmholtz. Cet élément, parfaitement réversible pour les petites intensités, peut être considéré comme formé de deux électrodes réversibles : la positive émettant des ions PbO_2 (ions des plombites), la négative émettant des ions $\text{Pb}^{..}$. La f.é.m. dépend donc essentiellement du terme $\log \frac{P}{p}$ relatif au plomb, la pression osmotique p des ions $\text{Pb}^{..}$ étant déterminée par la solubilité du sulfate de plomb, c'est-à-dire en dernière analyse, par la concentration de l'acide sulfurique. La réaction chimique de décharge est donnée par l'équation



elle se rapporte à 2 équivalents électrochimiques. La quantité de chaleur dégagée ainsi que le coefficient de température dépendent de la concentration de l'acide sulfurique.

Tant que l'électrolyte renferme moins de 1,4 éq. d'acide par litre (densité 1,044) le coefficient de température est négatif; il croît avec la teneur en acide, est égal à zéro pour la densité 1,044 et devient ensuite positif. La formule de Thomson ne s'applique donc exactement qu'à la concentration de 1,4 éq. La thermochimie nous donne ici :

$$Q = 43^{\text{Cal}},87,$$

d'où

$$E = 43,87 \times 0,0433 = 1^{\text{v}},90.$$

Trouvé directement $1^{\text{v}},89$ à $1^{\text{v}},90$.

Pour les accumulateurs qui servent dans la pratique, l'acide est plus concentré. Avec la densité 1,15, la f.é.m. s'élève à $2^{\text{v}},0$ (à 1 ou 2 centivolts près); Q est égal maintenant à $43^{\text{Cal}},60$. La règle de Thomson indique $1^{\text{v}},888$; la différence (environ $0^{\text{v}},1$) dépassé de beaucoup les erreurs expérimentales; mais à présent l'accumulateur a un coefficient de température positif $+0,0004$; on a, à 17° :

$$T \frac{dE}{dT} = 290 \times 0,0004 = 0^{\text{v}},116;$$

la f.é.m. calculée est donc, en réalité

$$1,888 + 0,116 = 2^{\text{v}},004,$$

nombre qui s'accorde bien avec l'expérience.

Dans les conditions ordinaires, la f.é.m. de l'accumulateur au plomb dépasse de 6 % celle calculée par la simple règle de Thomson, et si l'intensité du courant est suffisamment faible pour qu'on puisse négliger l'effet Joule (échauffement dû à la résistance intérieure), l'accumulateur se refroidit pendant la décharge.

La proposition suivante résume qualitativement ce qui précède :

Le signe du coefficient de température est tel qu'il tend à s'opposer à l'augmentation de la f.é.m. due aux variations de température.

APPENDICE

Travail produit par un gaz qui se détend lentement à température constante. Détente isotherme et réversible. — Évaluons d'abord le travail extérieur qui correspond à la production d'une vapeur saturée, sous la pression constante p .

Un cylindre muni d'un piston renferme de l'eau; on maintient le tout à la température absolue T ; soit p , la pression de la vapeur d'eau saturée à cette température. Si la face supérieure du piston est soumise à une pression tant soit peu inférieure à p , le piston se soulève lentement et il se forme de la vapeur d'eau.

Calculons le travail de la pression constante p quand le volume de la vapeur produite est égal à v mètres cubes. Soient s , la surface du piston exprimée en mètres carrés, l , la longueur dont le piston s'est déplacé, exprimée en mètres; enfin comptons la pression en kilogrammes-poids par mètre carré (kg par m²). La force pressant sur le piston est ps kg; la distance parcourue étant l , le travail sera $ps \times l = p \times sl$

kilogrammètres (kgm) et comme $v = sl$ mètres cubes le travail est égal à pv kgm.

Ainsi le produit d'un volume par une pression représente un travail exprimé en *kgm* si l'on a soin d'évaluer le volume en mètres cubes et la pression en *kg* par m^2 .

Le gaz obéissant aux lois de Mariotte et de Gay-Lussac, on sait que l'expression $\frac{pv}{T}$ est une quantité constante pour une masse donnée du gaz :

$$\frac{pv}{T} = \frac{p_0 v_0}{273},$$

p_0 et v_0 désignant la pression et le volume de la masse de gaz à la température zéro (273° absolu).

Convenons de prendre pour chaque gaz une masse égale à son poids moléculaire, c'est-à-dire raisonnons chaque fois sur la molécule-gramme du gaz considéré. L'expression $\frac{pv}{T} = \frac{p_0 v_0}{273} = R$ devient alors une constante absolue R (*constante des gaz*), puisque, d'après le principe d'Avogadro, les poids moléculaires de tous les gaz occupent le même volume dans les mêmes conditions de température et de pression.

Pour trouver la valeur de la constante R , il suffit de faire le calcul une fois, dans un cas particulier; nous choisirons la moléc.-gr. d'oxy-

gène (32^{sr}), à la température zéro et sous la pression de 760^{mm}, de mercure (à 0°). Prenons les unités de volume et de pression indiquées plus haut : la masse d'un litre d'oxygène est dans les conditions normales (0°, 760^{mm}, 45° de latitude, niveau de la mer) égale à 1^{sr},429 (1) (Morley, 1896), donc

$$v_0 = \frac{32}{1,429 \times 1000} \text{ (mètres cubes).}$$

La densité du mercure à 0° est 13,596; par suite, la pression sur 1 décimètre carré est de $7,6 \times 13^{kr},596$ et sur 1 mètre carré

$$p_0 = 7,6 \times 13,596 \times 100 \text{ (kg par m}^2\text{.)}$$

Avec ces unités, on obtient

$$R = \frac{7,6 \times 13,596 \times 100 \times 32}{1,429 \times 1000 \times 273} = 0,84758,$$

et l'on a

$$pv = 0,8476.T \text{ (kgm).}$$

Souvent on évalue ce travail en petites calories (ou calories-grammes). La calorie-gramme de 20° est égale à

$$4,181 \text{ joules } (2) = \frac{4,181}{9,806 (3)} = 0,4264 \text{ kgm ;}$$

(1) A Paris, 1^{sr},42945.

(2) La calorie de 20° est égale à la calorie moyenne de 0 à 60° (Callendar et Barnes, 1899); à 10°, elle vaut 4,190 joules; à 15°, 4,185 joules. Réciproquement, 1 joule = 0,2392 cal.-gr. de 20°.

(3) 9,806 mètres, accélération de la pesanteur au niveau de la mer, sous la latitude de 45° (A Paris 9,809).

réciroquement $1 \text{ kgm} = \frac{9,806}{4,181} = 2,345 \text{ cal.-gr.}$
 et l'on pourra aussi écrire :

$$pv \text{ (kgm)} = 0,8476 \times 2,345 \times T \text{ (cal.-gr.)}$$

ou

$$pv \text{ (kgm)} = 1,9879 \times T \text{ (cal.-gr.) } (4).$$

Tout ce qui précède s'applique identiquement à la pression osmotique des molécules dissoutes.

Exemples. — Si l'on forme lentement 1 mol.-gr. de vapeur saturée d'un corps quelconque, à la température de 20° (voir p. 93) le travail extérieur est égal à

$$1,9879 \times (273 + 20) = 1,988 \times 293 = \\ 582 \text{ cal. gr.} = 0,58 \text{ grande calorie.}$$

De même, quand on dissout lentement 1 mol.-gr. d'un corps quelconque, à 20° , la solution restant saturée, le travail de la pression osmotique (voir p. 94) aura la même valeur : 582 cal.-gr., bien que le volume final diffère d'une substance à l'autre.

D'ailleurs, le travail est proportionnel à la masse du corps mis en œuvre, car à température et à pression constantes, le volume est proportionnel à la masse ; par exemple, si l'on fabrique 100 grammes de vapeur d'eau saturée à 20° (poids moléculaire : $\text{H}_2\text{O} = 18 \text{ gr.}$), le travail

(4) Dans les calculs rapides, on écrit souvent $pv = 2T$ (formule de Van t'Hoff).

extérieur est égal à

$$582 \times \frac{100}{18} \text{ cal.-gr.} = 3236 \text{ cal.} =$$

3,24 grandes calories.

Si l'on dissout lentement 100 grammes de sucre à 20° (solution saturée), le poids moléculaire du sucre étant $C_{12}H_{22}O_{11} = 342^{\text{gr}}$, le travail osmotique est égal à

$$\frac{582 \times 100}{342} = 170 \text{ cal.-gr.} = 0,17 \text{ grande calorie.}$$

Remarque. — La formule générale $pv = RT$ ne s'applique évidemment que si l'on a affaire à une molécule-gramme, c'est-à-dire à une particule définie par la loi d'Avogadro ; lorsque, par suite de dissociation ou d'ionisation, la molécule-gramme d'où l'on part se transforme en i mol. gr. ou en i (mol.-gr. + ion-gr.), le travail précédent doit être multiplié par i .

Cela posé, considérons le cas général où une mol.-gr. ou un ion-gr. se détend lentement de la pression p_1 à la pression p_2 , à la température constante T (absolue). Soit p , la pression correspondant au volume v . Entre ces deux variables, on a constamment la relation $pv = RT$. Le travail relatif à l'augmentation de volume infiniment petit dv est $p dv$ et le travail total :

$$\int^{p_2} p dv.$$

De l'équation $pv = RT$, on tire

$$v = \frac{RT}{p} \quad \text{et} \quad dv = -RT \frac{dp}{p^2};$$

le travail est, par suite

$$\begin{aligned} \int_{p_1}^{p_2} p dv &= -RT \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = RT \int_{p_2}^{p_1} \frac{dp}{p} \\ &= RT (\log. \text{ nép. } p_1 - \log. \text{ nép. } p_2) \\ &= RT \log. \text{ nép. } \frac{p_1}{p_2} \text{ (kgm)}. \end{aligned}$$

Le même travail évalué en calories-grammes sera égal à

$$\begin{aligned} &1,9879 \times T \times \log. \text{ nép. } \frac{p_1}{p_2} \\ &= 1,9879 \times 2,3026 \times T \log \frac{p_1}{p_2} \text{ (}^1\text{)} \\ &= 4,577 \times T \log. \frac{p_1}{p_2} \text{ (cal.-gr.)}. \end{aligned}$$

Ainsi chaque fois qu'une mol.-gr. d'un gaz passe lentement de la pression p_1 à la pression p_2 , à la température absolue T , le travail correspondant est égal à

$$4,577 T \log \frac{p_1}{p_2} \text{ (cal.-gr.)}.$$

Le travail a précisément la même valeur quand

(1) Le signe *log* désigne les logarithmes ordinaires à base 10; le module de transformation est 2,3026,

une mol.-gr. d'un corps dissous ou bien un ion-gr. quelconque passe, à la température constante T , de la pression osmotique p_1 à la pression osmotique p_2 .

Comme plus haut, le travail est proportionnel à la masse du corps mis en œuvre; si l'on opère avec le poids α d'une substance dont le poids moléculaire est M , le travail, lors du changement de pression (gazeuse ou osmotique), est

$$\frac{\alpha}{M} \times 4,577 \times T \log \frac{p_1}{p_2} \text{ (cal.-gr.)}$$

Remarques. — 1° Nous avons désigné sous le nom de concentration moléculaire c (p. 50), le nombre de mol.-gr. ou d'ion-gr. contenu dans 1 litre, à la température T ; cette quantité est précisément proportionnelle à la pression, car à température et volume constants, la pression (gazeuse ou osmotique) varie en raison directe de la masse du corps; on a donc

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{c_1}{c_2}.$$

(c_1 , concentration au début, c_2 , concentration à la fin) et l'expression du travail, pour une mol.-gr. ou un ion-gr., est

$$4,577 T \log \frac{c_1}{c_2} \text{ (cal.-gr.)}.$$

2° Le coefficient de la formule de Nernst

(p. 91 et 96) est $\frac{4,6}{0,24 F}$ ou, plus exactement,

$$\frac{4,577}{0,2392 \times 96540},$$

c'est-à-dire en remontant à l'origine de ces nombres et se rappelant que

$$\frac{1}{0,2392} = 4,181 :$$

$$\frac{7,6 \times 13,596 \times 100 \times 32}{1,429 \times 1000 \times 273} \times \frac{9,806}{4,181}$$

$$\times \frac{2,3026}{96540} \times 4,181 = 1,9823 \cdot 10^{-4}.$$

Ce coefficient ($1,9823 \cdot 10^{-4}$) multiplié par 10^4 , est, par hasard, presque égal au coefficient 1,9879 de la formule de Van t'Hoff.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	5
Abréviations fréquemment employées	8

CHAPITRE PREMIER

Électrolyse

Conducteurs de première et de seconde classe	
Électrodes	9
Classification des électrolytes	11
Doctrines de l'ionisation. Dissociation électrolytique	12
Classification des ions. Électro-isomérisie	14
Mécanisme de la conductibilité et de l'électrolyse. Anions et cations.	16
Loi de Faraday. Équivalent électrochimique	18
Réactions de l'électrolyse.	20

CHAPITRE II

Changements de concentration dus à l'électrolyse. Vitesse relative des ions

Schéma figuratif. Perte anodique; perte cathodique	24
Vitesse relative. Indice de transport ou de migration.	27
Détermination expérimentale des vitesses relatives des ions	28
Influence de l'intensité du courant, de la concentration de l'électrolyte, de la température.	33
Conséquences pratiques.	34

	Pages
Détermination de la nature des ions. Ions complexes	34
Constitution des ions complexes	38
Électrolyse simultanée de deux sels	39

CHAPITRE III

Conductibilité des électrolytes

Résistivité et conductivité	41
Mesure pratique de la conductance et de la conductivité des liquides	42
Conductivité de quelques électrolytes, à 18°	46
Bons électrolytes et demi-électrolytes	49
Conductivités moléculaire et équivalente	49
Représentation physique de la conductivité équivalente.	50
Conductivité équivalente limite. Lois de Kohlrausch	51
Conductivité équivalente de quelques électrolytes	53
Mobilité des ions.	54
Règle relative aux sels neutres.	56
Détermination de la basicité d'un acide.	57
Coefficient d'ionisation des électrolytes	58
Calcul définitif des mobilités	60
Mobilité des ions à 18°.	61
Vitesse absolue des ions	62
Demi-électrolytes. Constante K de l'équilibre électrolytique	63
Coefficient d'affinité des acides et des bases	66
Acides polybasiques.	69
Estimation approchée de la conductivité limite.	70
Influence de la température sur la conductivité des électrolytes.	70
Applications des mesures de conductibilité	72
1° Détermination de la solubilité des sels très peu solubles.	72
2° Ionisation de l'eau	73

	Pages
3 ^e Constitution des bases des matières colorantes dérivées du triphénylméthane	74
Conductibilité des mélanges d'électrolytes.	76
Électrolytes homo-ioniques et iso-ioniques	79
Dissolvants autres que l'eau	81
Conductibilité des sels fondus	83

CHAPITRE IV

Forces électromotrices

Naissance des forces électromotrices.	85
Contact de deux solutions diversement concen- trées du même électrolyte.	87
Différence de potentiel entre un métal et un électrolyte. Pression d'ionisation	93
Conséquences : déplacement d'un métal par un autre. Dégagement d'hydrogène.	95
Calcul de la d.d.p. entre un métal et la solution d'un de ses sels (potentiel de décharge).	96
Piles de concentration.	97
Mesure des forces électromotrices.	101
Électromètre capillaire.	104
Étalons de force électromotrice	105
Pile-étalon Weston	107
Piles de concentration de seconde espèce. Dépo- larisants	110
Électrode normale au calomel	115
Détermination par les f.é.m., de la solubilité des sels très peu solubles (produit de solubilité).	118
Identité des électrodes réversibles de première et de seconde espèce	124
Piles de concentration formées avec des sels complexes.	125
Valeur absolue (conventionnel)e des différences de potentiel. Série des tensions.	129
Tableaux des potentiels électrolytiques.	133
Calcul de la f.é.m. des piles réversibles formées	

186 LOIS FONDAMENTALES DE L'ÉLECTROCHIMIE

	Pages
de deux métaux	134
Piles à gaz, électrodes à gaz.	136
Électrode-type à hydrogène	137
Pile à oxygène et à hydrogène	138
Convention des signes	140
Théorie de l'électrolyse	142
Séparation successive des métaux	143
Tension de décharge de l'hydrogène	147
Tension de décharge de l'oxygène.	150
Autres points anguleux anodiques.	152
Électrolyse d'un sel (cas divers).	154
Décomposition de l'eau	159
Électrolyse des acides et des bases	160
Tension de décomposition négative	161

CHAPITRE V

Énergie des piles

Règle de Thomson	164
Calcul de la f.é.m. minimum exigée par une électrolyse	164
Cas des piles réversibles. Coefficient de tempéra- ture d'une pile	167
Énergie libre d'une réaction réversible.	171

APPENDICE

Travail produit par un gaz qui se détend len- tement, à température constante. Détente iso- therme et réversible.	174
Travail de la pression osmotique lorsqu'une mol.-gr. ou un ion-gr. passe de la pression p_1 à la pression p_2	178
Calcul du coefficient de la formule de Nernst : $1,9823 \cdot 10^{-4}$	180

SAINT AMAND (CHER). — IMPRIMERIE BUSSIÈRE

LIBRAIRIE MASSON ET C^{ie}
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, A PARIS (6^e).

Envoi franco contre mandat-poste ou valeur sur Paris.

COURS DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

TRAITÉ D'ANALYSE

Par Émile PICARD,

Membre de l'Institut, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris.

QUATRE BEAUX VOLUMES GRAND IN-8, SE VENDANT SÉPARÉMENT.

TOME I. — *Intégrales simples et multiples. — L'équation de Laplace et ses applications. Développement en séries. — Applications géométriques du Calcul infinitésimal.* 2^e édition revue et corrigée, avec fig.; 1901. 16 fr.

TOME II. — *Fonctions harmoniques et fonctions analytiques. — Introduction à la théorie des équations différentielles. Intégrales abéliennes et surfaces de Riemann.* 2^e édition; 1904. (Un premier fascicule est paru.) Prix du volume complet pour les souscripteurs..... 16 fr.

TOME III. — *Des singularités des intégrales des équations différentielles. Etude du cas où la variable reste réelle et des courbes définies par des équations différentielles. Equations linéaires; analogies entre les équations algébriques et les équations linéaires;* 1896..... 18 fr.

TOME IV. — *Équations aux dérivées partielles* (En préparation.)

THÉORIE

DES

FONCTIONS ALGÈBRIQUES

DE DEUX VARIABLES INDÉPENDANTES

PAR

Émile PICARD,

Membre de l'Institut.
Professeur à l'Université de Paris.

Georges SIMART,

Capitaine de frégate,
Répétiteur à l'École Polytechnique.

DEUX VOLUMES GRAND IN-8, SE VENDANT SÉPARÉMENT.

TOME I. — Grand in-8 de vi-246 pages; 1897..... 9 fr.

TOME II. — (Deux fascicules sont parus.) Prix du volume complet pour les souscripteurs..... 14 fr.

LES AUXILIAIRES ÉCONOMIQUES

DES

CHAUDIÈRES

ET

MACHINES A VAPEUR

Par **Joseph CARLIER**,

Ingénieur attaché au Service d'Électricité de l'Administration
des Chemins de fer de l'État belge.

Vol. in-8 (24×15,5) de 365 pages, avec 345 figures; 1903..... 5 fr.

ESSAIS INDUSTRIELS

DES

MACHINES ÉLECTRIQUES

ET DES

GROUPES ÉLECTROGÈNES

Par **F. LOPPÉ**,

Ingénieur des Arts et Manufactures.

Volume grand in-8 (25×16) de 284 pages avec 129 fig.; 1904. 8 fr.

TRAITÉ ÉLÉMENTAIRE

DES

ENROULEMENTS DES DYNAMOS
A COURANT CONTINU

Par **F. LOPPÉ**,

Ingénieur des Arts et Manufactures,
Professeur d'Électricité industrielle à l'École municipale professionnelle Diderot.

In-16 (19×12) de vi-80 pages, avec fig. et 12 pl.; 1904.. 2 fr. 75 c.

COURS D'ANALYSE

PROFESSÉ A L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Par G. HUMBERT,

Membre de l'Institut, Professeur à l'École Polytechnique.

TOME I : *Calcul différentiel. Principes du calcul intégral. Applications géométriques.* Avec 111 figures; 1903. 16 fr.

TOME II : *Complément du calcul intégral. Fonctions analytiques et elliptiques. Equations différentielles.* Avec 91 figures; 1904. 16 fr.

COURS D'ANALYSE INFINITÉSIMALE

Par Ch.-J. de la VALLÉE-POUSSIN,

Professeur à l'Université de Louvain.

Un volume grand in-8 de xiv-372 pages; 1903. 12 fr.

PRESSES MODERNES TYPOGRAPHIQUES

Par A. DUCROT,

Ancien Élève de l'École Polytechnique.

Volume in-4 (28 × 23) de 162 pages avec 141 fig.; 1904. 7 fr. 50 c.

COURS D'ANALYSE MATHÉMATIQUE

Par E. GOURSAT,

Professeur à la Faculté des Sciences de Paris.

TOME I : *Dérivées et différentielles. Intégrales définies. Développements en séries. Applications géométriques.* Grand in-8; 1902. 20 fr.

TOME II : *Fonctions analytiques. Equations différentielles. Equations aux dérivées partielles. Eléments du calcul des variations.* (Un premier fascicule est paru.) Prix du volume complet pour les souscripteurs... 20 fr

JOURNAL DE PHYSIQUE

THÉORIQUE ET APPLIQUÉE

TABLE ANALYTIQUE ET TABLE PAR NOMS D'AUTEURS

DES TROIS PREMIÈRES SÉRIES (1872-1901)

Dressées, par MM. **E. BOUTY** et **B. BRUNHES**,

Avec la collaboration de MM. **Bénard, Carré, Couette, Lamotte, Marchis, Maurain, Roy et Sandoz.**

Un volume grand in-8 (25×16) de 342 pages; 1903..... 10 fr.

L'ATELIER MODERNE DE CONSTRUCTIONS MÉCANIQUES

PROCÉDÉS SPÉCIAUX MÉCANIQUES

ET TOURS DE MAIN

Par **Robert GRIMSHAW.**

Traduit de l'anglais par **A. LATTUGA.**

Volume de 394 pages, avec 222 figures..... 10 fr.

PROF. D^r **W. OSTWALD.**

ÉLÉMENTS

DE

CHIMIE INORGANIQUE

Traduit de l'allemand par **L. LAZARD.**

I^{re} PARTIE : *Métalloïdes*. Volume grand in-8 (25×16) de ix-542 pages, avec 106 figures; 1904..... 15 fr.

LEÇONS SUR L'ÉLECTRICITÉ

PROFESSÉES

A L'INSTITUT ÉLECTROTECHNIQUE DE MONTEFIORE

PAR

Eric GERARD,
Directeur de cet Institut.

SEPTIÈME ÉDITION, ENTIÈREMENT REFONDUE.

DEUX VOLUMES GRAND IN-8 (25 × 16), SE VENDANT SÉPARÉMENT.

TOME I. — *Théorie de l'Électricité et du Magnétisme. Électrométrie. Théorie et construction des générateurs électriques, avec 400 fig.; 1904. 12 fr.*

TOME II. — *Transformateurs électriques. Canalisation et distribution de l'énergie électrique. Application de l'électricité à la télégraphie, à la téléphonie, à la production et à la transmission de la puissance motrice, à la traction, à l'éclairage et à la métallurgie. Avec nombreuses figures; 1904..... (Sous presse.)*

LES APPLICATIONS

DES

ACIERS AU NICKEL

Avec un Appendice sur la Théorie des aciers au nickel.

Par **Ch.-Ed. GUILLAUME,**

Directeur adjoint du Bureau international des Poids et Mesures.

In-8 (23 × 15) de vii-215 pages, avec 25 figures; 1904... 3 fr. 50 c.

RAYONS " N "

Recueil des Communications faites à l'Académie des Sciences

Par **R. BLONDLOT,**

Correspondant de l'Institut, Professeur à l'Université de Nancy.

Avec des Notes complémentaires et une Instruction pour la construction des Écrans phosphorescents.

Volume in-16 (19 × 12) de vi-75 pages, avec 3 figures, 2 planches et un écran phosphorescent; 1904..... 2 fr.

LE RADIUM

ET

LA RADIOACTIVITÉ

Propriétés générales. Emplois médicaux.

Par **Paul BESSON**,
Ingénieur des Arts et Manufactures.

Avec une Préface du **D^r A. D'ARSONVAL**, membre de l'Institut.

VOLUME IN-16 (19 × 12) DE VII-172 PAGES, AVEC 23 FIGURES;
1904..... 2 FR. 75 C.

TECHNOLOGIE MÉCANIQUE MÉTALLURGIQUE

Par **A. LEDEBUR**,
Professeur à l'Académie des Mines de Freiberg (Saxe).

TRADUIT SUR LA 2^e ÉDITION ALLEMANDE,

Par **G. HUMBERT**, Ingénieur des Ponts et Chaussées.

Avec un Appendice sur la Sécurité des ouvriers dans le travail par **J. JOLY**.

GRAND IN-8 DE VI-740 PAGES, AVEC 729 FIGURES; 1903. 25 FR.

GUSTAVE ROBIN,
Chargé de Cours à la Faculté des Sciences de Paris.

ŒUVRES SCIENTIFIQUES

réunies et publiées sous les auspices du Ministère de l'Instruction publique,

Par **Louis RAFFY**,
Professeur adjoint à la Faculté des Sciences de Paris.

TROIS VOLUMES GRAND IN-8 (25 × 16), AVEC FIGURES, SE VENDANT SÉPARÉMENT.

MATHÉMATIQUES : *Théorie nouvelle des fonctions exclusivement fondée sur l'idée de nombre*. Un volume grand in-8; 1903..... 7 fr.

PHYSIQUE : Un volume grand in-8, en deux fascicules :

Physique mathématique (Distribution de l'Electricité, Hydrodynamique, Fragments divers). Un fascicule grand in-8 avec 4 figures; 1899.. 5 fr.

Thermodynamique générale (Équilibre et modifications de la matière).

Un fascicule grand in-8 avec 30 figures; 1901..... 9 fr.

CHIMIE : *Leçons de Chimie physique*, professées à la Faculté des Sciences de Paris. Un volume in-8..... (En préparation.)

COURS D'ÉLECTRICITÉ

Par **H. PELLAT**,

Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris.

3 volumes grand in-8, se vendant séparément :

- TOME I : *Électrostatique. Loi d'Ohm. Thermo-électricité*, avec 145 figures; 1901 **10 fr.**
TOME II : *Électrodynamique. Magnétisme. Induction. Mesures électromagnétiques*, avec 221 figures; 1903..... **18 fr.**
TOME III : *Électrolyse. Capillarité*..... (Sous presse.)
-

LA TÉLÉGRAPHIE SANS FIL

Par **André BROCA**,

Professeur agrégé de Physique à la Faculté de Médecine.

- 2^e édition, revue et augmentée, in-18 jésus (19 × 13) avec 52 figures; 1904..... **4 fr.**
-

BRASSERIE ET MALTERIE

Par **P. PETIT**,

Professeur à l'Université de Nancy,
Directeur de l'École de Brasserie.

- Volume grand in-8 (25 × 16) de VII-359 pages, avec 89 figures; 1903. cartonné..... **12 fr.**
-

COURS

DE

MATHÉMATIQUES SUPÉRIEURES

A L'USAGE

DES CANDIDATS A LA LICENCE ÈS SCIENCES PHYSIQUES

Par **M. l'Abbé STOFFAES**,

Professeur adjoint à la Faculté catholique des Sciences de Lille,
Directeur de l'Institut catholique d'Arts et Métiers de Lille.

DEUXIÈME ÉDITION, ENTIÈREMENT REFOUNDUE.

- Un beau volume in-8, avec figures; 1903. Prix..... **10 fr.**

COURS DE PHYSIQUE

DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Par J. JAMIN et E. BOUTY.

Quatre tomes in-8, de plus de 4000 pages, avec 1587 figures et 14 planches; 1885-1891. (OUVRAGE COMPLET)..... 72 fr.

TOME I. — 9 fr.

- 1^{er} fascicule. — *Instruments de mesure. Hydrostatique*; avec 150 figures et 1 planche..... 5 fr.
2^e fascicule. — *Physique moléculaire*; avec 93 figures..... 4 fr.

TOME II. — CHALEUR. — 15 fr.

- 1^{er} fascicule. — *Thermométrie, Dilatations*; avec 98 figures. 5 fr.
2^e fascicule. — *Calorimétrie*; avec 48 fig. et 2 planches..... 5 fr.
3^e fascicule. — *Thermodynamique. Propagation de la chaleur*; avec 47 figures..... 5 fr.

TOME III. — ACOUSTIQUE; OPTIQUE. — 22 fr.

- 1^{er} fascicule. — *Acoustique*; avec 123 figures..... 4 fr.
2^e fascicule. — *Optique géométrique*; 139 fig. et 3 planches. 4 fr.
3^e fascicule. — *Etude des radiations lumineuses, chimiques et calorifiques; Optique physique*; avec 249 fig. et 5 planches, dont 2 planches de spectres en couleur..... 14 fr.

TOME IV (1^{re} Partie). — ÉLECTRICITÉ STATIQUE ET DYNAMIQUE. — 13 fr.

- 1^{er} fascicule. — *Gravitation universelle. Électricité statique*; avec 155 figures et 1 planche..... 7 fr.
2^e fascicule. — *La pile. Phénomènes électrothermiques et électrochimiques*; avec 161 figures et 1 planche..... 6 fr.

TOME IV (2^e Partie). — MAGNÉTISME; APPLICATIONS. — 13 fr.

- 3^e fascicule. — *Les aimants. Magnétisme. Électromagnétisme. Induction*; avec 240 figures..... 8 fr.
4^e fascicule. — *Météorologie électrique; applications de l'électricité. Théories générales*; avec 84 figures et 1 planche..... 5 fr.

TABLES GÉNÉRALES des quatre volumes. In-8; 1891..... 60 c.

Des suppléments destinés à exposer les progrès accomplis viennent compléter ce grand Traité et le maintenir au courant des derniers travaux.

1^{er} SUPPLÉMENT. — *Chaleur. Acoustique. Optique*, par E. BOUTY, Professeur à la Faculté des Sciences. In-8, avec 41 fig.; 1896. 3 fr. 50 c.

2^e SUPPLÉMENT. — *Électricité. Ondes hertziennes. Rayons X*; par E. BOUTY. In-8, avec 48 figures et 2 planches; 1899. 3 fr. 50 c.

ENCYCLOPÉDIE DES TRAVAUX PUBLICS ET ENCYCLOPÉDIE INDUSTRIELLE.

TRAITÉ DES MACHINES A VAPEUR

CONFORME AU PROGRAMME DU COURS DE L'ÉCOLE CENTRALE (E. I.)

Par **ALHEILIG** et **C. ROCHE**, Ingénieurs de la Marine.

TOME I (412 fig.); 1895 20 fr. | TOME II (281 fig.); 1895 18 fr.

CHEMINS DE FER

PAR

E. DEHARME,

A. PULIN,

Ing^r principal à la Compagnie du Midi.

Ing^r Insp^r p^{al} aux chemins de fer du Nord.

MATÉRIEL ROULANT. RÉSISTANCE DES TRAINS. TRACTION

Un volume grand in-8, xxii-441 pages, 95 figures, 1 planche; 1895 (E. I.). 15 fr.

ÉTUDE DE LA LOCOMOTIVE. LA CHAUDIÈRE

Un volume grand in-8 de vi-608 p. avec 131 fig. et 2 pl.; 1900 (E. I.). 15 fr.

**ÉTUDE DE LA LOCOMOTIVE. MÉCANISME, CHASSIS
TYPES DE MACHINES**

Un volume grand in-8 (25×16) de iv-712 pages, avec 238 figures et un atlas in-4° (32×25) de 18 planches; 1903. Prix..... 25 fr.

CHEMINS DE FER D'INTÉRÊT LOCAL TRAMWAYS

Par **Pierre GUÉDON**, Ingénieur.

Un beau volume grand in-8, de 393 pages et 141 figures (E. I.); 1901 11 fr.

INDUSTRIES DU SULFATE D'ALUMINIUM, DES ALUNS ET DES SULFATES DE FER,

Par **Lucien GESCHWIND**, Ingénieur-Chimiste.

Un volume grand in-8, de VIII-364 pages, avec 195 figures; 1899 (E. I.). 10 fr.

COURS DE CHEMINS DE FER

PROFESSÉ A L'ÉCOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSÉES,

Par **G. BRICKA**,

Ingénieur en chef de la voie et des bâtiments aux Chemins de fer de l'État.

DEUX VOLUMES GRAND IN-8; 1894 (E. T. P.)

TOME I : avec 326 fig.; 1894.. 20 fr. | TOME II : avec 177 fig.; 1894.. 20 fr.

COUVERTURE DES ÉDIFICES

ARDOISES, TUILES, MÉTAUX, MATIÈRES DIVERSES,

Par **J. DENFER**,

Architecte, Professeur à l'École Centrale.

UN VOLUME GRAND IN-8, AVEC 429 FIG.; 1893 (E. T. P).. 20 FR.

CHARPENTERIE MÉTALLIQUE

MENUISERIE EN FER ET SERRURERIE,

Par **J. DENFER**,

Architecte, Professeur à l'École Centrale.

DEUX VOLUMES GRAND IN-8; 1894 (E. T. P.).

TOME I : avec 479 fig.; 1894.. 20 fr. | TOME II : avec 571 fig.; 1894.. 20 fr.

ÉLÉMENTS ET ORGANES DES MACHINES

Par **Al. GOUILLY**,

Ingénieur des Arts et Manufactures.

GRAND IN-8 DE 406 PAGES, AVEC 710 FIG.; 1894 (E. I.).... 12 FR.

MÉTALLURGIE GÉNÉRALE

PROCÉDÉS DE CHAUFFAGE

Par **U. LE VERRIER**,

Ingénieur en chef des Mines, Professeur au Conservatoire des Arts et Métiers.

Grand in-8, de 367 pages, avec 171 figures; 1902 (E. I.) 12 fr.

VERRE ET VERRERIE

Par **Léon APPERT** et **Jules HENRIVAUX**, Ingénieurs.

Grand in-8 avec 130 figures et 1 atlas de 14 planches; 1894 (E. I.)..... 20 fr.

BLANCHIMENT ET APPRÊTS

TEINTURE ET IMPRESSION

PAR

Ch.-Er. GUIGNET,

Directeur des teintures aux Manufac-
tures nationales
des Gobelins et de Beauvais,

F. DOMMER,

Professeur à l'École de Physique
et de Chimie industrielles
de la Ville de Paris,

E. GRANDMOUGIN.

Chimiste, ancien Préparateur à l'École de Chimie de Mulhouse.

GR. IN-8, AVEC 368 FIG., ET ÉCH. DE TISSUS IMPRIMÉS; 1895 (E. I.). 30 FR.

LES

INDUSTRIES PHOTOGRAPHIQUES

Matériel, Procédés négatifs, Procédés positifs,
Tirages industriels, Projections, Agrandissements, Annexes;

Par **C. FABRE**,

Docteur ès Sciences, Auteur du *Traité encyclopédique de Photographie*,
Professeur à la Faculté des Sciences de Toulouse.

Volume grand in-8 (25 × 16) de 602 pages, avec 183 figures;
1904. E. I. 18 fr.

PONTS SOUS RAILS ET PONTS-ROUTES A TRAVÉES
MÉTALLIQUES INDÉPENDANTES.

FORMULES, BARÈMES ET TABLEAUX

Par **Ernest HENRY**,

Inspecteur général des Ponts et Chaussées.

UN VOLUME GRAND IN-8, AVEC 267 FIG. ; 1894 (E. T. P).. 20 FR.

Calculs rapides pour l'établissement des projets de ponts métalliques et pour le contrôle de ces projets, sans emploi des méthodes analytiques ni de la statique graphique (économie de temps et certitude de ne pas commettre d'erreurs).

CHEMINS DE FER.

EXPLOITATION TECHNIQUE

PAR MM.

SCHÖLLER,

Chef adjoint des Services commerciaux
à la Compagnie du Nord.

FLEURQUIN,

Inspecteur des Services commerciaux
à la même Compagnie.

UN VOLUME GRAND IN-8, AVEC FIGURES: 1901 (E. I.)..... 12 FR.

TRAITÉ DES INDUSTRIES CÉRAMIQUES

TERRES CUITES.

PRODUITS RÉFRACTAIRES. FAÏENCES. GRÈS. PORCELAINES.

Par **E. BOURRY**,

Ingénieur des Arts et Manufactures.

GRAND IN-8, DE 755 PAGES, AVEC 349 FIG. ; 1897 (E. I.). 20 FR.

RÉSUMÉ DU COURS

DE

MACHINES A VAPEUR ET LOCOMOTIVES

PROFESSÉ A L'ÉCOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSÉES,

Par **J. HIRSCH**,

Inspecteur général honoraire des Ponts et Chaussées,
Professeur au Conservatoire des Arts et Métiers.

2^e édition. Gr. in-8 de 510 p. avec 314 fig. ; 1898 (E. T. P.). 18 fr.

LE VIN ET L'EAU-DE-VIE DE VIN

Par **Henri DE LAPPARENT**,

Inspecteur général de l'Agriculture.

INFLUENCE DES CÉPAGES, CLIMATS, SOLS, ETC., SUR LE VIN, VINIFICATION, CUVERIE, CHAIS, VIN APRES LE DÉCUVAGE. ÉCONOMIE, LÉGISLATION.

GR. IN-8 DE XII-533 P., AVEC 111 FIG. ET 28 CARTES; 1895 (E. I.) 12 FR.

TRAITÉ DE CHIMIE ORGANIQUE APPLIQUÉE

Par **A. JOANNIS**, Prof^r à la Faculté de Bordeaux,

TOME I: 688 p., avec fig.; 1896. 20 fr. | TOME II: 718 p., avec fig. 1896. 15 fr.

MANUEL DE DROIT ADMINISTRATIF

Par **G. LECHALAS**, Ingénieur en chef des Ponts et Chaussées.

TOME I; 1889; 20 fr. — TOME II: 1^{re} partie; 1893; 10 fr. 2^e partie; 1898; 10 fr.

MACHINES FRIGORIFIQUES

PRODUCTION ET APPLICATIONS DU FROID ARTIFICIEL,

Par **H. LORENZ**, Professeur à l'Université de Halle.

TRADUIT DE L'ALLEMAND PAR **P. PETIT**, et **J. JAQUET**.

Grand in-8 de ix-186 pages, avec 131 figures; 1898 (E. I.)... 7 fr.

COURS DE CHEMINS DE FER

(ÉCOLE SUPÉRIEURE DES MINES),

Par **E. VICAIRE**, Inspecteur général des Mines,

rédigé et terminé par **F. MAISON**, Ingénieur des Mines.

Gr. in-8 de 581 pages avec nombreuses fig.; 1903 (E. I.)... 20 fr.

COURS DE GÉOMÉTRIE DESCRIPTIVE

ET DE GÉOMÉTRIE INFINITÉSIMALE,

Par **Maurice D'OCAGNE**,

Ing^r et Prof^r à l'École des Ponts et Chaussées, Répétiteur à l'École Polytechnique.

GR. IN-8, DE XI-428 P., AVEC 340 FIG.; 1896 (E. T. P.).... 12 FR.

TRAITÉ DES ESSAIS DE MATÉRIAUX

DESTINÉS A

LA CONSTRUCTION DES MACHINES

Méthodes, Machines, Instruments de mesure

Par A. MARTENS. Traduit de l'allemand par P. BREUIL.

AVEC NOTES ET ANNEXES.

Grand in-8 (25×16), de 671 pages, avec 558 figures, et Atlas (25×16) de 31 planches; 1904..... 50 fr.

ANALYSE INFINITÉSIMALE

A L'USAGE DES INGÉNIEURS (E.T.P.)

Par E. ROUCHÉ et L. LÉVY,

TOME I : *Calcul différentiel*. VIII-557 pages, avec 45 figures; 1900..... 15 fr.

TOME II : *Calcul intégral*. 829 pages, avec 50 figures; 1903..... 15 fr.

COURS D'ÉCONOMIE POLITIQUE

PROFESSÉ A L'ÉCOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSÉES (E.T.P.),

Par C. COLSON, Conseiller d'État.

TOME I : *Exposé général des Phénomènes économiques. Le travail et les questions ouvrières*. Volume de 600 pages; 1901..... 10 fr.

TOME II : *La Propriété des biens corporels et incorporels. Le Commerce et la circulation*. Volume de 774 pages; 1903..... 10 fr.

TOME III..... (Sous presse.)

LA TANNERIE

Par L. MEUNIER et C. VANEY,

Professeurs à l'École française de Tannerie

et publié sous la direction de LÉO VIGNON,

Directeur de l'École française de Tannerie.

GRAND IN-8 DE 650 PAGES AVEC 98 FIGURES; 1903 (E. I.) 20 FR.

BIBLIOTHÈQUE PHOTOGRAPHIQUE

La Bibliothèque photographique se compose de plus de 200 volumes et embrasse l'ensemble de la Photographie considérée au point de vue de la Science, de l'Art et des applications pratiques.

DERNIERS OUVRAGES PARUS :

DICTIONNAIRE DE CHIMIE PHOTOGRAPHIQUE

A l'usage des Professionnels et des Amateurs,

Par G. et A. BRAUN fils.

Un volume grand in-8 (25x16), de 500 pages.

Cet ouvrage paraît en huit fascicules mensuels de 60 à 70 pages depuis le 15 février 1904.

PRIX pour les souscriptions qui parviendront avant le 1^{er} Août 1904. 12 fr.

LE TÉLÉOBJECTIF ET LA TÉLÉPHOTOGRAPHIE,

Par R. DALLMEYER. Traduction par L.-P. CLERC.

Grand in-8 de xi-140 pages, avec 51 figures et 11 planches, 1904.... 6 fr.

LES AGRANDISSEMENTS PHOTOGRAPHIQUES,

Par A. COURRÈGES, Praticien.

In-18 jésus, avec 12 figures; 1901.... 2 fr.

LA PHOTOGRAPHIE. TRAITÉ THÉORIQUE ET PRATIQUE;

Par A. DAVANNE.

2 beaux volumes grand in-8, avec 234 fig. et 4 planches spécimens ... 32 fr.

Chaque volume se vend séparément..... 16 fr.

LE MUSÉE RÉTROSPECTIF DE LA PHOTOGRAPHIE

A L'EXPOSITION UNIVERSELLE DE 1900,

Par A. DAVANNE, M. BUCQUET et L. VIDAL.

Grand in-8 avec nombreuses figures et 11 planches; 1903..... 5 fr.

TRAITÉ ENCYCLOPÉDIQUE DE PHOTOGRAPHIE,

Par C. FABRE, Docteur ès Sciences.

4 beaux vol. grand in-8, avec 724 figures et 2 planches; 1889-1891... 48 fr.
Chaque volume se vend séparément 14 fr.

Des suppléments destinés à exposer les progrès accomplis viennent compléter ce Traité et le maintenir au courant des dernières découvertes.

1^{er} Supplément (A). Un beau vol. gr. in-8 de 400 p. avec 176 fig.; 1892. 14 fr.

2^e Supplément (B). Un beau vol. gr. in-8 de 424 p. avec 221 fig; 1897. 14 fr.

3^e Supplément (C). Un beau vol. gr. in-8 de 400 pages; 1903..... 14 fr.

Les 7 volumes se vendent ensemble..... 84 fr.

LES INDUSTRIES PHOTOGRAPHIQUES,

Par C. FABRE.

In-8 raisin (25 × 16) de 602 pages, avec 183 figures; 1904..... 18 fr.

TRAITÉ PRATIQUE DU DÉVELOPPEMENT,

Par A. LONDE.

4^e édition. In-16 (19 × 12), avec figures; 1904..... 2 fr. 75 c.

LA PHOTOGRAPHIE SIMPLIFIÉE ET LA LUMIÈRE ARTIFICIELLE,

Par Auguste PIERRE PETIT fils.

In-18 jésus, avec 30 figures; 1903..... 2 fr.

PRÉPARATION DES PLAQUES AU GÉLATINOBROMURE

PAR L'AMATEUR LUI-MÊME,

Par RIS-PAQUOT.

In-16 raisin, avec figures; 1903..... 2 fr.

MANUEL PRATIQUE DE PHOTOGRAPHIE SANS OBJECTIF,

Par L. ROUYER.

In-16 (19 × 12) de VIII-96 pages, avec 19 figures; 1904..... 2 fr. 50 c.

TRAITÉ PRATIQUE DES TIRAGES PHOTOGRAPHIQUES,

Par Ch. SOLLET.

Volume in-16 raisin de VI-240 pages; 1902..... 4 fr.

LES TIRAGES PHOTOGRAPHIQUES AUX SELS DE FER,

Par E. TRUTAT.

In-16 (19 × 12) de 232 pages; 1904..... 1 fr. 25 c.

TRAITÉ PRATIQUE DE PHOTOCROMIE,

Par Léon VIDAL.

In-18 jésus avec 95 figures et 14 planches; 1903..... 7 fr. 50 c.

(Juin 1904.)

35349. — Paris, Imp. Gauthier-Villars, 55, quai des Grands-Augustins

MASSON & C^{IE}, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, boulevard Saint-Germain, Paris (6^o)

~~~~~ *Collection Léauté*  
P. n<sup>o</sup> 391.

EXTRAIT DU CATALOGUE (1)

(Mai 1904)

*La Pratique* ♣ ♣ ♣ ♣ ♣ ♣ ♣ ♣  
♣ ♣ ♣ *Dermatologique*

TRAITÉ DE DERMATOLOGIE APPLIQUÉE

PUBLIÉ SOUS LA DIRECTION DE MM.

ERNEST BESNIER, L. BROCCQ, L. JACQUET

Par MM. AUDRY, BALZER, BARBE, BAROZZI, BARTHÉLEMY, BENARD, ERNEST BESNIER  
BODIN, BRAULT, BROCCQ, DE BRUN, DU CASTEL, CASTEX, COURTOIS-SUFFIT  
J. DARIER, DEHU, DOMINICI, W. DUBREUILH, HUDELO, L. JACQUET, JEANSELME  
J.-B. LAFFITTE, LENGLET, LEREDDE, MERKLEN, PERRIN, RAYNAUD  
RIST, SABOURAUD, MARCEL SÉE, GEORGES THIBIERGE, TREMOLIÈRES, VEYRIÈRES

4 forts volumes richement cartonnés toile, très largement illustrés de  
figures en noir et de planches en couleurs. . . . . 156 fr.

TOME I. 1 fort vol. grand in-8<sup>o</sup> avec 230 figures en noir et 24 planches  
en couleurs. — Anatomie et Physiologie de la Peau; Pathologie  
générale de la Peau; Symptomatologie générale des Dermatoses.  
(*Acanthosis Nigricans* à *Ecthyma*) . . . . . 36 fr.

TOME II. 1 fort vol. grand in-8<sup>o</sup> avec 168 figures en noir et 21 planches  
en couleurs (*Eczéma* à *Langue*). . . . . 40 fr.

TOME III. 1 fort vol. grand in-8<sup>o</sup> avec 201 figures en noir et 19 planches  
en couleurs (*Lèpre* à *Pytirisiasis*) . . . . . 40 fr.

TOME IV. 1 fort vol. grand in-8<sup>o</sup> avec 213 figures en noir et 25 planches  
en couleurs (*Poils* à *Zona*). . . . . 40 fr.

(1) La librairie envoie gratuitement et franco de port les catalogues suivants à toutes  
les personnes qui lui en font la demande : — Catalogue général. — Catalogues  
de l'Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire : I. Section de l'ingé-  
nieur. II. Section du biologiste. — Catalogue des ouvrages d'enseignement.

# Traité

de

# Chirurgie

PUBLIÉ SOUS LA DIRECTION DE MM.

**Simon DUPLAY**

Professeur à la Faculté de médecine  
Chirurgien de l'Hôtel-Dieu  
Membre de l'Académie de médecine

**Paul RECLUS**

Professeur agrégé à la Faculté de médecine  
Chirurgien des hôpitaux  
Membre de l'Académie de médecine

PAR MM.

**BERGER, BROCA, PIERRE DELBÉT, DELENS, DEMOULIN, J.-L. FAURE  
FORGUE, GÉRARD MARCHANT, HARTMANN, HEYDENREICH, JALAGUIER  
KIRMISSON, LAGRANGE, LEJARS, MICHAUX, NÉLATON, PEYROT  
PONCET, QUÉNU, RICARD, RIEFFEL, SEGOND, TUFFIER, WALTHER**

## DEUXIÈME ÉDITION ENTIÈREMENT REFOUNDUE

8 vol. gr. in-8° avec nombreuses figures dans le texte. . . . . 150 fr.

**TOME I. — 1 vol. grand in-8° de 912 pages avec 218 figures . . 18 fr.**

RECLUS. Inflammations, traumatismes, maladies virulentes. — BROCA. Peau et tissu cellulaire sous-cutané. — QUÉNU. Des tumeurs. — LEJARS. Lymphatiques, muscles, synoviales tendineuses et bourses séreuses.

**TOME II. — 1 vol. grand in-8° de 996 pages avec 361 figures . . 18 fr.**

LEJARS. Nerfs. — MICHAUX. Artères. — QUÉNU. Maladies des veines. — RICARD et DEMOULIN. Lésions traumatiques des os. — PONCET. Affections non traumatiques des os.

**TOME III. — 1 vol. grand in-8° de 940 pages avec 285 figures . . 18 fr.**

NÉLATON. Traumatismes, entorses, luxations, plaies articulaires. — QUÉNU. Arthropathies, arthrites sèches, corps étrangers articulaires. — LAGRANGE. Arthrites infectieuses et inflammatoires. — GÉRARD MARCHANT. Crâne. — KIRMISSON. Rachis. — S. DUPLAY. Oreilles et annexes.

**TOME IV. — 1 vol. grand in-8° de 896 pages avec 354 figures . . 18 fr.**

DELENS. L'œil et ses annexes. — GÉRARD MARCHANT. Nez, fosses nasales, pharynx nasal et sinus. — HEYDENREICH. Mâchoires.

**TOME V. — 1 vol. grand in-8° de 948 pages avec 187 figures . . 20 fr.**

BROCA. Face et cou. Lèvres, cavité buccale, gencives, palais, langue, larynx, corps thyroïde. — HARTMANN. Plancher buccal, glandes salivaires, œsophage et pharynx. — WALTHER. Maladies du cou. — PEYROT. Poitrine. — PIERRE DELBÉT. Mamelle.

**TOME VI. — 1 vol. grand in-8° de 1127 pages avec 218 figures . . 20 fr.**

MICHAUX. Parois de l'abdomen. — BERGER. Hernies. — JALAGUIER. Contusions et plaies de l'abdomen, lésions traumatiques et corps étrangers de l'estomac et de l'intestin. Occlusion intestinale, péritonites, appendicite. — HARTMANN. Estomac. — FAURE et RIEFFEL. Rectum et anus. — HARTMANN et GOSSET. Anus contre nature. Fistules stercorales. — QUÉNU. Mésentère. Rate. Pancréas. — SEGOND. Foie.

**TOME VII. — 1 fort vol. gr. in-8° de 1272 pages, 297 fig. dans le texte. 25 fr.**

WALTHER. Bassin. — FORGUE. Urètre et prostate. — RECLUS. Organes génitaux de l'homme. — RIEFFEL. Affections congénitales de la région sacro-coccygienne. — TUFFIER. Rein. Vessie. Urètres. Capsules surrénales.

**TOME VIII. 1 fort vol. gr. in-8° de 971 pages, 163 fig. dans le texte. 20 fr.**

MICHAUX. Vulve et vagin. — PIERRE DELBÉT. Maladies de l'utérus. — SEGOND. Annexes de l'utérus, ovaires, trompes, ligaments larges, péritoine pelvien. — KIRMISSON. Maladies des membres.

Ouvrage complet.

# Traité

5 forts vol. grand in-8° illustrés de 3750 figures en noir et en couleurs : 160 fr.

# d'Anatomie humaine

PUBLIÉ SOUS LA DIRECTION DE

**P. POIRIER**

Professeur d'anatomie  
à la Faculté de Médecine de Paris  
Chirurgien des Hôpitaux.

**A. CHARPY**

Professeur d'anatomie  
à la Faculté de Médecine  
de Toulouse.

AVEC LA COLLABORATION DE MM.

O. Amoëdo — A. Branca — A. Cannieu — B. Cunéo — G. Delamare

Paul Delbet — A. Drnault — P. Fredet — Glantenay

A. Gosset — M. Guibé — P. Jacques — Th. Jonnesco — E. Laguesse

L. Manouvrier — M. Motais — A. Nicolas — P. Nobécourt

O. Pasteau — M. Picou — A. Prenant — H. Rieffel

Ch. Simon — A. Soulié

TOME PREMIER (*Deuxième édition, entièrement refondue*). — Embryologie  
— Ostéologie. — Arthrologie. 1 vol. avec 807 figures . . . . . 20 fr.

TOME II (*Deuxième édition, entièrement refondue*). — 1<sup>er</sup> Fascicule : Myo-  
logie. 1 vol. avec 331 figures . . . . . 12 fr.

2<sup>e</sup> Fascicule (*Deuxième édition, entièrement refondue*) : Angéiologie.  
(Cœur et Artères. Histologie). 1 vol. avec 150 figures . . . . . 8 fr.

3<sup>e</sup> Fascicule (*Deuxième édition, revue*) : Angéiologie (Capillaires,  
Veines). 1 vol. avec 75 figures . . . . . 8 fr.

4<sup>e</sup> Fascicule : Les Lymphatiques. 1 vol. avec 117 figures . . . . . 8 fr.

TOME III (*Deuxième édition, entièrement refondue*). — 1<sup>er</sup> Fascicule :  
Système nerveux (Méninges, moelle, encéphale, embryologie, histo-  
logie). 1 vol. avec 265 figures . . . . . 10 fr.

2<sup>e</sup> Fascicule (*Deuxième édition, entièrement refondue*) : Système  
nerveux (Encéphale). 1 vol. avec 131 figures . . . . . 10 fr.

3<sup>e</sup> Fascicule (*Deuxième édition, entièrement refondue*) : Système  
nerveux (Les nerfs, nerfs craniens, nerfs rachidiens). 1 vol. avec  
228 figures . . . . . 12 fr.

TOME IV. — 1<sup>er</sup> Fascicule (*Deuxième édition, entièrement refondue*) : Tube  
digestif. 1 vol. avec 205 figures . . . . . 12 fr.

2<sup>e</sup> Fascicule (*Deuxième édition, revue*) : Appareil respiratoire.  
1 vol. avec 121 figures . . . . . 6 fr.

3<sup>e</sup> Fascicule : Annexes du tube digestif. Péritoine. 1 vol. avec  
361 figures en noir et en couleurs . . . . . 16 fr.

TOME V. — 1<sup>er</sup> Fascicule : Organes génito-urinaires. 1 vol. avec 431  
figures . . . . . 20 fr.

2<sup>e</sup> Fascicule : Les Organes des Sens. Glandes surrénales. 1 vol.  
avec 334 figures . . . . . 20 fr.

**CHARCOT — BOUCHARD — BRISSAUD**

BABINSKI, BALLEZ, P. BLOCQ, BOIX, BRAUIT, CHANTEMESSE, CHARRIN, CHAUFARD, COURTOIS-SUFFIT, DUTIL, GILBERT, GUIGNARD, L. GUINON, G. GUINON, HALLION, LAMY, LE GENDRE, MARFAN, MARIE, MATHIEU, NETTER, CÉTTINGER, ANDRÉ PETIT, RICHARDIÈRE, ROGER, RUULT, SOUQUES, THIBIERGE, THOINOT, TOLLEMER, FERNAND WIDAL.

---

# Traité de Médecine

PUBLIÉ SOUS LA DIRECTION DE MM.

**BOUCHARD**

Professeur à la Faculté de médecine  
de Paris,  
Membre de l'Institut.

**BRISSAUD**

Professeur à la Faculté de médecine  
de Paris,  
Médecin de l'hôpital Saint-Antoine.

---

**DEUXIÈME ÉDITION**

10 vol. gr. in-8° avec figures dans le texte. *En souscription* : 150 fr.

---

**TOME I.** — 1 vol. gr. in-8° de 845 pages, avec figures dans le texte : 16 fr.

Les Bactéries. — Pathologie générale infectieuse. — Troubles et maladies de la Nutrition. — Maladies infectieuses communes à l'homme et aux animaux.

**TOME II.** — 1 vol. gr. in-8° de 894 pages avec figures dans le texte : 16 fr.

Fièvre typhoïde. — Maladies infectieuses. — Typhus exanthématique. — Fièvres éruptives. — Erysipèle. — Diphtérie. — Rhumatisme. — Scorbut.

**TOME III.** — 1 vol. gr. in-8° de 702 pages avec figures dans le texte : 16 fr.

Maladies cutanées. — Maladies vénériennes. — Maladies du sang. — Intoxications.

**TOME IV.** — 1 vol. gr. in-8° de 680 pages avec figures dans le texte : 16 fr.

Maladies de la bouche et du pharynx. — Maladies de l'estomac. — Maladies du pancréas. — Maladies de l'intestin. — Maladies du péritoine.

**TOME V.** — 1 vol. gr. in-8° avec fig. en noir et en coul. dans le texte : 18 fr.

Maladies du foie et des voies biliaires. — Maladies du rein et des capsules surrénales. — Pathologie des organes hématopoiétiques et des glandes vasculaires sanguines.

**TOME VI.** — 1 vol. gr. in-8° de 612 pages avec figures dans le texte : 14 fr.

Maladies du nez et du larynx. — Asthme. — Coqueluche. — Maladies des bronches. — Troubles de la circulation pulmonaire. — Maladies aiguës du poulmon.

**TOME VII.** — 1 vol. gr. in-8° de 550 pages avec figures dans le texte : 14 fr.

Maladies chroniques du poulmon. — Phtisie pulmonaire. — Maladies de la plèvre. — Maladies du médiastin.

**TOME VIII.** — 1 vol. gr. in-8° de 580 pages avec figures dans le texte : 14 fr.

Maladies du cœur. — Maladies des vaisseaux sanguins.

**TOME IX.** — 1 vol. grand in-8°, avec fig. dans le texte. (*Sous presse.*)

Maladies de l'encéphale. — Maladies de la protubérance et du bulbe. — Maladies intrinsèques de la moelle épinière. — Maladies extrinsèques de la moelle épinière. — Maladies des méninges. — Syphilis des centres nerveux.

**TOME X.** — 1 vol. grand in-8° avec fig. dans le texte. (*Sous presse.*)

# Traité de Physiologie

PAR

**J.-P. MORAT**

Professeur à l'Université de Lyon.

**Maurice DOYON**

Professeur adjoint  
à la Faculté de médecine de Lyon

5 vol. gr. in-8° avec fig. en noir et en couleurs. En souscription. 60 fr.

## VOLUMES PUBLIÉS

- I. — **Fonctions élémentaires** : Prologomènes, contraction, par J.-P. MORAT; Secréation, milieu intérieur, par M. DOYON. 1 volume avec 194 figures. 15 fr.
- II. — **Fonctions d'innervation**, par J.-P. MORAT. 1 vol. avec 263 fig. 15 fr.
- III. — **Fonctions de nutrition** : Circulation, par M. DOYON; Calorification, par P. MORAT. 1 vol. avec 173 figures . . . . . 12 fr.
- IV. — **Fonctions de nutrition (suite et fin)** : Respiration, excrétion, par J.-P. MORAT; Digestion, Absorption, par M. DOYON. 1 vol. gr. in-8°, avec 167 figures. . . . . 12 fr.

# PRÉCIS D'OBSTÉTRIQUE

PAR MM.

**A. RIBEMONT-DESSAIGNES**

Agrégé de la Faculté de médecine  
Accoucheur de l'hôpital Beaujon  
Membre de l'Académie de médecine.

**G. LEPAGE**

Professeur agrégé à la Faculté  
de médecine de Paris.  
Accoucheur de l'hôpital de la Pitié.

## SIXIÈME ÉDITION

568 figures dans le texte, dont 400 dessinées par M. RIBEMONT-DESSAIGNES

vol. grand in-8° de 1420 pages, relié toile . . . 30 fr.

# Les Fractures des Os longs

Leur traitement pratique

PAR LES DOCTEURS

**HENNEQUIN**

de la Société de Chirurgie

**Robert LÉWY**

Lauréat de l'Institut.

1 volume in-8° avec 215 figures dans le texte . . . . . 16 fr.

# Traité de Pathologie générale

Publié par **Ch. BOUCHARD**

Membre de l'Institut, Professeur à la Faculté de Médecine de Paris.

SECRÉTAIRE DE LA RÉDACTION : **G.-H. ROGER**

Professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris, Médecin des hôpitaux.

## COLLABORATEURS :

MM. ARNOZAN, D'ARSONVAL, BENNI, F. BEZANÇON, R. BLANCHARD, BOINET, BOULAY, BOURCY, BRUN, CADIOU, CHABRIÉ, CHANTEMESSE, CHARRIN, CHAUFFARD, J. COURMONT, DEJERINE, PIERRE DELBET, DEVIC, DUCAMP, MATHIAS DUVAL, FÉRE, GAUCHER, GILBERT, GLEY, GOUGET, GUIGNARD, LOUIS GUINON, J.-F. GUYON, HALLÉ, HÉNOCQUE, HUGOUNENQ, LAMBLING, LANDOUZY, LAVERAN, LEBRETON, LE GENDRE, LEJARS, LE NOIR, LERMOYER, LESNÉ, LETULLE, LUBET-BARBON, MARFAN, MAYOR, MENETRIER, MORAX, NETTER, PIERRET, RAVAUT, G.-H. ROGER, GABRIEL ROUX, RUFFER, SIGARD, RAYMOND, TRIPIER, VUILLEMIN, FERNAND WIDAL.

6 volumes grand in-8° avec figures dans le texte. . . . . 426 fr.

**Tome I.** 1 vol. grand in-8° de 1018 pages avec figures dans le texte. 18 fr.

**Tome II.** 1 vol. grand in-8° de 940 pages avec figures dans le texte . 18 fr.

**Tome III.** 1 vol. in-8° de 1400 p., av. fig. dans le texte, publié en 2 fasc. 28 fr.

**Tome IV.** 1 vol. in-8° de 719 pages avec figures dans le texte. . . . . 16 fr.

**Tome V.** 1 fort vol. in-8° de 1180 pages av. nombr. figures dans le texte. 28 fr.

**Tome VI.** 1 vol. grand in-8° avec figures dans le texte . . . . . 18 fr.

## Manuel de Pathologie externe

PAR MM.

**RECLUS, KIRMISSON, PEYROT, BOULLY**

Professeurs agrégés à la Faculté de médecine de Paris, chirurgiens des hôpitaux.

*Septième édition illustrée entièrement revue.*

I. Maladies des tissus et des organes, par le D<sup>r</sup> P. RECLUS.

II. Maladies des régions, Tête et Rachis, par le D<sup>r</sup> KIRMISSON.

III. Maladies des régions, Poitrine, Abdomen, par le D<sup>r</sup> PEYROT.

IV. Maladies des régions, Organes génito-urinaires, par le D<sup>r</sup> BOULLY

4 volumes in-8° avec figures dans le texte. . . . . 40 fr.

Chaque volume est vendu séparément . . . . . 10 fr.

## Thérapeutique

*Vient de paraître*

## des Maladies de la Peau

PAR le D<sup>r</sup> **LEREDDE**

Directeur de l'Établissement Dermatologique de Paris

1 vol. in-8°, avec figures dans le texte. . . . . 10 fr.

Traité élémentaire de

Clinique Thérapeutique

Par le Dr **Gaston LYON**

Ancien chef de Clinique médicale à la Faculté de médecine de Paris

CINQUIÈME ÉDITION REVUE ET AUGMENTÉE

1 vol. grand in-8° de 1654 pages. Relié peau . . . . . 25 fr.

TROISIÈME ÉDITION

**FORMULAIRE THÉRAPEUTIQUE**

PAR MM.

**G. LYON**

**P. LOISEAU**

Ancien chef de clinique à la Faculté

Ancien Préparateur à l'École de pharmacie

AVEC LA COLLABORATION DE MM.

**E. LACAILLE, MARCHAIS et P.-E. LEVY**

1 vol. in-18 en indien très mince, relié maroquin souple. . 6 fr.

**Traité de Physique Biologique**

*publié sous la direction de MM.*

**D'ARSONVAL — GARIEL — CHAUVEAU — MAREY**

Secrétaire de la rédaction : **M. WEISS**

Ingénieur des Ponts et Chaussées

Professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris

3 vol. in-8°. En souscription . . . . . 70 fr.

**TOME PREMIER.** 1 vol. in-8° de 1150 pages avec 591 figures . . . 25 fr.

**TOME II.** 1 volume de 1144 pages avec 665 figures et 3 planches. . . 25 fr.

**L'ŒUVRE MÉDICO-CHIRURGICAL** (Dr CRITZMAN, directeur)

**Suite de Monographies cliniques**

**DERNIÈRES MONOGRAPHIES PUBLIÉES**

- 35. Les Consultations de Nourrissons, par Ch. MAYGRIER, agrégé, accoucheur de la Charité.
- 36. La Médication phosphorée, par le prof. GILBERT et le D<sup>r</sup> POSTERNAK.
- 37. Pathogénie et traitement des névroses intestinales (*colite ou entéro-névrose muco-membraneuse*), par le Dr GASTON LYON.

**SUR LES QUESTIONS NOUVELLES EN MÉDECINE**

**EN CHIRURGIE ET EN BIOLOGIE**

Chaque monographie est vendue séparément . . 1 fr. 25

Il est accepté des abonnements pour une série de 10 monographies au prix payable d'avance de 10 fr. pour la France et 12 fr. pour l'étranger (port compris).

Traité de QUATRIÈME ÉDITION  
REVUE ET AUGMENTÉE  
**Chirurgie d'Urgence**

Par **Félix LEJARS**

Professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris  
Chirurgien de l'hôpital Tenon, membre de la Société de Chirurgie.

820 figures dont 478 dessinées d'après nature par le Dr E. DALEINE; 167 photographies originales et 16 planches hors texte en couleurs.

1 vol. grand in-8° de 1046 pages. Relié toile. . . . 30 fr.

---

**Traité des Maladies de l'Enfance**

Deuxième Edition, revue et augmentée

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION DE MM.

**J. GRANCHER**

Professeur à la Faculté de Paris  
Membre de l'Académie de médecine.

**J. COMBY**

Médecin  
de l'hôpital des Enfants-Malades.

5 vol. grand in-8° avec figures dans le texte. En souscription. 100 fr.

Tome I : 22 fr. — Tome II : 22 fr. — Tome III : 22 fr.

---

**Traité de Technique opératoire**

PAR

**CH. MONOD**

Professeur agrégé à la Faculté  
de médecine de Paris  
Chirurgien de l'Hôpital Saint-Antoine  
Membre de l'Académie de médecine

**J. VANVERTS**

Ancien interno lauréat des Hôpitaux  
de Paris  
Chef de clinique à la Faculté  
de médecine de Lille

2 vol. gr. in-8° formant ensemble 1960 pages, avec 1908 figures  
dans le texte . . . . . 40 fr.

---

→ → → → → → → → **Traité** ← ← ← ← ← ← ← ←  
**d'Anatomie pathologique générale**

PAR **R. TRIPIER**

Professeur d'Anatomie pathologique à la Faculté de médecine  
de l'Université de Lyon.

1 vol. grand in-8°. avec 239 figures en noir et en couleurs. 25 fr.



**Les Maladies infectieuses**, par G.-H. ROGER, professeur agrégé, médecin des hôpitaux. 1 vol. in-8° de 1520 pages. 28 fr.

**Les Maladies du Cuir chevelu**, par le Dr R. SABOURAUD, chef du laboratoire de la Ville de Paris à l'hôpital Saint-Louis.

I. Maladies séborrhéiques : **Séborrhée, Acnés, Calvitie**. 1 vol. in-8°, avec 91 figures dont 40 aquarelles en coul. . 10 fr.

II. Maladies desquamatives : **Pytiriasis et Alopecies pelliculaires**. 1 vol. in-8° avec 122 figures dans le texte, en noir et en couleurs . . . . . 22 fr.

**Les Maladies microbiennes des Animaux**, par Ed. NOCARD, professeur à l'Ecole d'Alfort, membre de l'Académie de médecine, et E. LECLAINCHE, professeur à l'Ecole vétérinaire de Toulouse. *Troisième édition, refondue et augmentée*. 2 volumes grand in-8° . . . . . 22 fr.

**Traité d'Hygiène**, par le Prof. A. PROUST, membre de l'Académie de médecine. *Troisième édition revue et considérablement augmentée*, avec la collaboration de A. NETTER, agrégé, médecin de l'hôpital Trousseau, et H. BOURGES, chef du laboratoire d'hygiène à la Faculté de médecine. 1 vol. in-8° de 1240 pages, avec figures et cartes . . . . . 25 fr.

**L'Anesthésie localisée par la Cocaïne**, par PAUL RECLUS, professeur agrégé, chirurgien de l'hôpital Laënnec, membre de l'Académie de médecine. 1 vol. petit in-8°, avec 59 figures . . . . . 4 fr.

**Les Difformités acquises de l'Appareil locomoteur, pendant l'Enfance et l'Adolescence**, par le Prof. E. KIRMISSON, chirurgien de l'hôpital Trousseau. 1 volume in-8°, avec 430 figures dans le texte. . . . . 15 fr.

Ce volume fait suite au **Traité des Maladies chirurgicales d'origine congénitale** (312 figures et 2 planches en couleurs). *Publié en 1898* . . 15 fr.

**Nouveaux Procédés d'Exploration**. Leçons professées à la Faculté de médecine de Paris, par CH. ACHARD, agrégé, recueillies par P. Sainçon et M. Lœper. *Deuxième édition revue et augmentée*. 1 vol. in-8° avec fig. . . . . 8 fr.

## Bibliothèque Diamant

### des Sciences médicales et biologiques

*Cette collection est publiée dans le format in-16 raisin, avec nombreuses figures dans le texte, cartonnage à l'anglaise, tranches rouges.*

*Vient de paraître :*

- Manuel de Pathologie interne**, par G. DIEULAFOY, professeur à la Faculté de médecine de Paris. *Quatorzième édition entièrement refondue et augmentée.* 4 vol. avec fig. en n. et en coul. 32 fr.
- 
- Éléments de Physiologie**, par Maurice ARTHUS, chef de laboratoire à l'Institut Pasteur de Lille. 1 vol., avec figures. 8 fr.
- Éléments de Chimie physiologique**, par Maurice ARTHUS, professeur à l'Université de Fribourg (Suisse). *Quatrième édition revue et corrigée.* 1 volume, avec figures . . . . . 5 fr.
- Précis d'Anatomie pathologique**, par M. L. BARD, professeur à la Faculté de médecine de Lyon. *Deuxième édition revue et augmentée.* 1 volume, avec 125 figures . . . . . 7 fr. 50
- Manuel de Thérapeutique**, par le Dr BERLIOZ, professeur à l'Université de Grenoble, avec préface du Professeur BOUCHARD. *Quatrième édition revue et augmentée.* 1 vol. . 6 fr.
- Manuel de Bactériologie médicale**, par le Dr BERLIOZ, avec préface de M. le professeur LANDOUZY. 1 vol. avec fig. 6 fr.
- Précis de Chirurgie cérébrale**, par Aug. BROCA, chirurgien de l'hôpital Tenon, professeur agrégé à la Faculté de médecine. 1 vol. avec figures . . . . . 6 fr.
- Manuel d'Anatomie microscopique et d'Histologie**, par M. P.-E. LAUNOIS, professeur agrégé à la Faculté de médecine. Préface de M. le Professeur Mathias DUVAL. *Deuxième édition entièrement refondue.* 1 volume avec 261 figures . . . . . 8 fr.
- Précis élémentaire d'Anatomie, de Physiologie et de Pathologie**, par P. RUDAUX, ancien chef de clinique à la Faculté de Paris, avec préface par M. RIBEMONT-DESSAIGNES. 1 vol., avec 462 figures . . . . . 8 fr.
- Manuel de Diagnostic médical et d'Exploration clinique**, par P. SPILLMANN, professeur à la Faculté de médecine de Nancy, et P. HAUSHALTER, professeur agrégé. *Quatrième édition entièrement refondue.* 1 vol. avec 89 figures. . . . . 6 fr.
- Précis de Microbie. Technique et microbes pathogènes**, par M. le Dr L.-H. THOINOT, professeur agrégé à la Faculté, et E.-J. MASSELIN, médecin-vétérinaire. *Quatrième édition entièrement refondue.* 1 volume, avec figures en noir et en couleurs. . . 8 fr.
- Précis de Bactériologie clinique**, par le Dr R. WURTZ, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris. *Deuxième édition revue et augmentée.* 1 volume, avec tableaux et figures. 6 fr.

— *Bibliothèque* —

# d'Hygiène thérapeutique

DIRIGÉE PAR

**Le Professeur PROUST**

Membre de l'Académie de médecine, Médecin de l'Hôtel-Dieu,  
Inspecteur général des Services sanitaires.

Chaque ouvrage forme un volume in-16, cartonné toile, tranches rouges,  
et est vendu séparément : 4 fr.

**VOLUMES PUBLIÉS**

L'Hygiène du Goutteux. — L'Hygiène de l'Obèse. — L'Hygiène des  
Asthmatiques. — L'Hygiène du Syphilitique. — Hygiène et théra-  
peutique thermales. — Les Cures thermales. — L'Hygiène du Neu-  
rasthénique. — L'Hygiène des Albuminuriques. — L'Hygiène du  
Tuberculeux. — Hygiène et thérapeutique des maladies de la  
Bouche. — Hygiène des Maladies du Cœur. — Hygiène du Diabé-  
tique. — L'Hygiène du Dyspeptique. — Hygiène thérapeutique des  
Maladies des Fosses nasales.

Précis de < < < < < < < < < < < < <

→ → → **Technique opératoire**

PAR LES PROSECTEURS

DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS

AVEC INTRODUCTION PAR LE D<sup>r</sup> PAUL BERGER

Professeur de Médecine opératoire à la Faculté de médecine de Paris

Le *Précis de Technique opératoire* est divisé en 7 volumes :

Viennent de paraître

Tête et Cou, par CH. LENORMANT. — Thorax et membre supérieur, par  
A. SCHWARTZ. — Abdomen, par M. GUIBÉ. — Appareil urinaire et  
appareil génital de l'Homme, par PIERRE DUVAL. — Pratique cou-  
rante et Chirurgie d'Urgence, par VICTOR VEAU. — Membre infé-  
rieur, par G. LABEY.

Pour paraître prochainement

Appareil génital de la Femme, par ROBERT PROUST.

Chaque volume, cartonné toile et illustré d'environ 200 figures, la  
plupart originales. . . . . 4 fr. 50

Traité de

Vient de paraître :

# Chimie Minérale

PUBLIÉ SOUS LA DIRECTION DE

**HENRI MOISSAN**

Membre de l'Institut.

5 forts volumes grand in-8°, avec figures. En souscription. 125 fr.

Il est accepté, dès à présent et jusqu'à la date du 31 décembre 1904, des souscriptions à l'ouvrage complet au prix à forfait de 125 francs.

Les souscripteurs paieront en retirant chaque fascicule le prix marqué, mais le dernier fascicule leur sera fourni gratuitement ou à un prix tel qu'ils n'aient, en aucun cas, payé plus de 125 fr. pour le total de l'ouvrage.

Les fascicules seront vendus séparément à des prix différents et fixés selon leur importance.

Le fascicule I de chaque volume sera vendu séparément jusqu'à la publication du fascicule II. A ce moment, les deux fascicules seront réunis et seul le volume complet sera mis en vente.

Néanmoins le fascicule II de chaque volume continuera à être vendu séparément pour permettre aux acheteurs du fascicule I de compléter leur volume.

## EN VENTE :

TOME I. — Métalloïdes, fascicule I . . . . . 18 fr.  
TOME III. — Métaux, fascicule I . . . . . 22 fr.

**Traité de Chimie industrielle**, par R. WAGNER et F. FISCHER.  
*Quatrième édition française entièrement refondue. Rédigée d'après la quinzième édition allemande, par le D<sup>r</sup> L. Gautier. 2 volumes grand in-8° avec de nombreuses figures . . . . . 35 fr.*

**Le Constructeur**, par F. REULEAUX. *Troisième édition française, par A. Debize. 1 volume in-8° avec 184 figures. . . . . 30 fr.*

**Traité d'Analyse chimique qualitative**, par R. FRÉSENIUS.  
*Dixième édition française d'après la 16<sup>e</sup> édition allemande, par L. Gautier. 1 vol. in-8°. . . . . 7 fr.*

**Traité d'Analyse chimique quantitative**, par R. FRÉSENIUS.  
*Septième édition française, traduite sur la 6<sup>e</sup> édition allemande, par L. Gautier. 1 vol. in-8°. . . . . 16 fr.*

**Traité d'Analyse chimique quantitative par Electrolyse**, par J. RIBAM, professeur chargé du cours d'Analyse chimique à la Faculté des Sciences de Paris. 1 volume avec 96 figures. . . . . 9 fr.

**Manuel pratique de l'Analyse des Alcools et des Spiritueux**, par Charles GIRARD et Lucien CUNIASSE, chimiste-expert de la Ville de Paris. 1 vol. in-8° avec figures et tableaux . . . . . 7 fr.

**Précis de Chimie analytique**, par J.-A. MULLER, docteur ès sciences, professeur à l'École supérieure des Sciences d'Alger. 1 volume in-12, broché . . . . . 3 fr.

Vient de paraître :

# Zoologie Pratique

Basée sur la Dissection

des

Animaux les plus répandus

PAR

**LÉON JAMMES**

Maître de conférences de Zoologie à l'Université de Toulouse.

*1 volume grand in-8°, illustré de 317 figures exécutées par l'auteur.  
Relié toile : 18 francs.*

**Précis de Géographie économique**, par MM. Marcel DUBOIS, Professeur à la Faculté des Lettres de Paris, et J.-G. KERGMARD, Professeur au Lycée de Nantes. *Deuxième édition entièrement refondue*, avec la collaboration de M. Louis Laffitte, Professeur à l'École de Commerce de Nantes. 1 vol. in-8°. . . . . 8 fr.

**Géographie agricole de la France et du Monde**, par J. DU PLESSIS DE GRENÉDAN, Professeur à l'École supérieure d'Agriculture d'Angers, avec une préface de M. le Marquis de Vogué, de l'Académie française. 1 vol. in-8° avec 118 cartes et figures dans le texte . . . . . 7 fr.

**Éléments de Commerce et de Comptabilité**, par Gabriel FAURE, Professeur à l'École des Hautes-Études commerciales et à l'École commerciale. *Cinquième édition revue et modifiée*. 1 vol. petit in-8°, cartonné toile anglaise. . . . . 4 fr.

**D'Alger au Congo par le Tchad**, par F. FOUREAU, Lauréat de l'Institut. 1 fort volume in-8°, avec 170 figures. Broché : 12 fr. ; richement cartonné. . . . . 15 fr.

**Chimie Végétale et Agricole** (*Station de Chimie végétale de Meudon, 1883-1889*), par M. BERTHELOT. 4 vol. in-8° avec figures 36 fr.

# Traité de Zoologie

Par Edmond PERRIER

Membre de l'Institut et de l'Académie de médecine,  
 Directeur du Muséum d'Histoire Naturelle.

|                                                                                                               |        |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| FASCICULE I : Zoologie générale. 1 vol. gr. in-8° de 412 p. avec 458 figures dans le texte. . . . .           | 12 fr. |
| FASCICULE II : Protozoaires et Phytozoaires. 1 vol. gr. in-8° de 452 p., avec 243 figures. . . . .            | 10 fr. |
| FASCICULE III : Arthropodes. 1 vol. gr. in-8° de 480 pages, avec 278 figures. . . . .                         | 8 fr.  |
| Ces trois fascicules réunis forment la première partie. 1 vol. in-8° de 1344 pages, avec 980 figures. . . . . | 30 fr. |
| FASCICULE IV : Vers et Mollusques. 1 vol. gr. in-8° de 792 pages, avec 566 figures dans le texte. . . . .     | 16 fr. |
| FASCICULE V : Amphioxus, Tuniciers. 1 vol. gr. in-8° de 221 pages, avec 97 figures dans le texte. . . . .     | 6 fr.  |
| FASCICULE VI : Poissons. 1 vol. gr. in-8° de 366 pages avec 190 figures dans le texte. . . . .                | 10 fr. |
| FASCICULE VII et dernier : Vertébrés marcheurs ( <i>En préparation</i> ).                                     |        |

## Guides du Touriste, du Naturaliste et de l'Archéologue

publiés sous la direction de M. Marcellin BOULE

### VOLUMES PUBLIÉS

**Le Cantal**, par M. BOULE, docteur ès sciences, et L. FARGES, archi-  
 viste-paléographe.

**La Lozère**, par E. CORD, ingénieur-agronome, G. CORD, docteur en  
 droit, avec la collaboration de M. A. VIRÉ, docteur ès sciences.

**Le Puy-de-Dôme et Vichy**, par M. BOULE, docteur ès  
 sciences, Ph. GLANGEAUD, maître de conférences à l'Université de  
 Clermont, G. ROUCHON, archiviste du Puy-de-Dôme, A. VERNIÈRE,  
 ancien président de l'Académie de Clermont.

**La Haute-Savoie**, par MARC LE ROUX, conservateur du Musée  
 d'Annecy.

**La Savoie**, par J. RÉVIL, président de la Société d'Histoire  
 naturelle de la Savoie, et J. CORCELLE, agrégé de l'Université.

Chaque volume in-16, relié toile anglaise avec figures et cartes  
 en couleurs. . . . . 4 fr. 50

*En préparation* : Le Velay — les Alpes du Dauphiné.

## OUVRAGES DE M. A. DE LAPPARENT

Membre de l'Institut, professeur à l'École libre des Hautes-Études.

## TRAITÉ DE GÉOLOGIE

QUATRIÈME ÉDITION ENTIÈREMENT REFONDUE ET CONSIDÉRABLEMENT AUGMENTÉE

3 vol. grand in-8°, avec nomb. fig., cartes et croquis . . . 35 fr.

- Abrégé de géologie.** *Cinquième édition, refondue et augmentée.* 1 vol. 157 gravures et une carte géologique de la France en chromolithographie, cartonné toile . . . . . 4 fr.
- Notions générales sur l'écorce terrestre.** 1 vol. in-16 de 156 pages avec 33 figures, broché. . . . . 1 fr. 20
- La géologie en chemin de fer.** Description géologique du Bassin parisien et des régions adjacentes. 1 vol. in-18 de 608 pages, avec 3 cartes chromolithographiées, cartonné toile. . . . . 7 fr. 50
- Cours de minéralogie.** *Troisième édition, revue et augmentée.* 1 vol. grand in-8° de xx-703 pages avec 619 gravures dans le texte et une planche chromolithographiée. . . . . 15 fr.
- Précis de minéralogie.** *Troisième édition, revue et augmentée.* 1 vol. in-16 de xii-398 pages avec 235 gravures dans le texte et une planche chromolithographiée, cartonné toile. . . . . 5 fr.
- Leçons de géographie physique.** *Deuxième édition, revue et augmentée.* 1 vol. grand in-8° de xvi-718 pages avec 162 figures dans le texte et une planche en couleurs. . . . . 12 fr.
- Le siècle du Fer.** 1 vol. in-18 de 360 pages, broché . . . . . 2 fr. 50

## PETITE BIBLIOTHÈQUE DE " LA NATURE "

- Recettes et Procédés utiles,** recueillis par Gaston TISSANDIER, rédacteur en chef de la *Nature*. *Dixième édition.*
- Recettes et Procédés utiles.** *Deuxième série : La Science pratique,* par Gaston TISSANDIER. *Sixième édition.*
- Nouvelles Recettes utiles et Appareils pratiques.** *Troisième série,* par Gaston TISSANDIER. *Quatrième édition.*
- Recettes et Procédés utiles.** *Quatrième série,* par Gaston TISSANDIER. *Troisième édition.*
- Recettes et Procédés utiles.** *Cinquième série,* par J. LAFFARGUE, secrétaire de la rédaction de la *Nature*. *Deuxième édition.*
- Chaque volume in-18 avec figures est vendu
- Broché . . . . . 2 fr. 25 | Cartonné toile . . . . . 3 fr.

**La Physique sans appareils et la Chimie sans laboratoire,** par Gaston TISSANDIER. *Ouvrage couronné par l'Académie (Prix Montyon).* Un volume in-8° avec nombreuses figures dans le texte. Broché, 3 fr. Cartonné toile, 4 fr.

# LA GÉOGRAPHIE

BULLETIN



DE LA

## Société de Géographie

PUBLIÉ TOUS LES MOIS PAR

LE BARON HULOT, Secrétaire général de la Société

ET

M. CHARLES RABOT, Secrétaire de la Rédaction

---

**ABONNEMENT ANNUEL : PARIS : 24 fr. — DÉPARTEMENTS : 26 fr.**

**ÉTRANGER : 28 fr. — Prix du numéro : 2 fr. 50**

Chaque numéro, du format grand in-8°, composé de 80 pages et accompagné de cartes et de gravures nombreuses, comprend des mémoires, une chronique, une bibliographie et le compte rendu des séances de la Société de Géographie. Cette publication n'est pas seulement un recueil de récits de voyages pittoresques, mais d'observations et de renseignements scientifiques.

La chronique, rédigée par des spécialistes pour chaque partie du monde, constitue un résumé complet du *mouvement géographique* pour chaque mois.

---

# La Nature

REVUE ILLUSTRÉE DES SCIENCES ET DE LEURS APPLICATIONS

AUX ARTS ET A L'INDUSTRIE

---

DIRECTEUR : **Henri de PARVILLE**

**Abonnement annuel : Paris : 20 fr. — Départements : 25 fr. —**

**Union postale : 26 fr.**

**Abonnement de six mois : Paris : 10 fr. — Départements : 12 fr. 50.**

**— Union postale : 13 fr.**

Fondée en 1873 par GASTON TISSANDIER, la *Nature* est aujourd'hui le plus important des journaux de vulgarisation scientifique par le nombre de ses abonnés, par la valeur de sa rédaction et par la sûreté de ses informations. Elle doit ce succès à la façon dont elle présente la science à ses lecteurs en lui ôtant son côté aride tout en lui laissant son côté exact, à ce qu'elle intéresse les savants et les érudits aussi bien que les jeunes gens et les personnes peu familiarisées avec les ouvrages techniques; à ce qu'elle ne laisse, enfin, rien échapper de ce qui se fait ou se dit de neuf dans le domaine des découvertes qui modifient sans cesse les conditions de notre vie.

---

Paris. — L. MARETHEUX, imprimeur, 1, rue Cassette. — 7237.