

Section de l'Ingénieur



CH. FABRY

PILES

ÉLECTRIQUES

GAUTHIER-VILLARS ET FILS

MASSON ET C^o

ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE DES AIDE-MÉMOIRE

COLLABORATEURS

Section de l'Ingénieur

MM.	MM.	MM.
A. l. a. i. n. - A. b. a. d. i. e.	Gossot (Comm ^t).	Minel (P.).
Alheilig.	Gouilly.	Minet (Ad.).
Armengaud jeune.	Grimaux.	Moëssard (C ^t).
Arnaud.	Grouvelle (Jules).	Moissan.
Bassot (Colonel).	Guenez.	Moissenet.
Baume-Pluvinel (dela).	Guillaume (Ch.-Ed.).	Monnier.
Bérard (A.).	Guye (Ph.-A.).	Moreau (Aug.).
Bergeron (J.).	Guyou (Comm ^t).	Niewenglowski (G. H.).
Berthelot.	Hatt.	Naudin (Laurent).
Bertin.	Hébert.	Ouvrard.
Biglia.	Hennebert (C ^t).	Perrin.
Billy (Ed. de).	Hérisson.	Perrotin.
Bloch (Fr.).	Hospitalier (E.).	Picou (R.-V.).
Blondel.	Hubert (H.).	Poulet (J.).
Boire (Em.).	Hutin.	Prud'homme.
Boucheron (H.).	Jacométy.	Rateau.
Bourlet.	Jacquet (Louis).	Resal (J.).
Candlot.	Jean (Ferdinand).	Ricaud.
Caspari.	Launay (de).	Rocques (X.).
Charpy (G.).	Laurent (H.).	Rocques-Desvallées.
Clugnet.	Laurent (Th.).	Rouché.
Croneau.	Lavergne (Gérard).	Sarrau.
Damour.	Léauté (H.).	Sauvage.
Dariès.	Le Chatelier (H.).	Schlœsing fils (Th.).
Deforges (Comm ^t).	Lecomte.	Schützenberger.
Delafond.	Leloutre.	Seguela.
Drzewiecki.	Lenicque.	Seyrig (T.).
Dudebout.	Le Verrier.	Sidersky.
Duquesnay.	Lindet (L.).	Sinigaglia.
Durin.	Lippmann (G.).	Sorel (E.).
Dwelshauvers-Dery.	Lumière (A.).	Trillat.
Fabre (Ch.).	Lumière (L.).	Urbain.
Fourment.	Madamet (A.).	Vallier (Comm ^t).
Fribourg (Comm ^t).	Magnier de la Source.	Vermand.
Frouin.	Marchena (de).	Viaris (de).
Garnier.	Margerie.	Vivet (L.).
Gassaud.	Matignon.	Wallon (E.).
Jautier (henri).	Meyer (Ernest).	Widmann.
Godard.	Michel-Lévy.	Witz (Aimé).

ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE

DES

AIDE - MÉMOIRE

PUBLIÉE

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

FABRY — Les Piles électriques

1

ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE DES AIDE-MÉMOIRE

COLLABORATEURS

Section de l'Ingénieur

MM.

A'lain-Abadie.
 Alheilig.
 Armengaud jeune.
 Arnaud.
 Bassot (Colonel).
 Baume-Pluvinel(dela).
 Bérard (A.).
 Bergeron (J.).
 Berthelot.
 Bertin.
 Biglia.
 Billy (Ed. de).
 Bloch (Fr.).
 Blondel.
 Boire (Em.).
 Boucheron (H.).
 Bourlet.
 Candlot.
 Caspari.
 Charpy (G.).
 Clugnet.
 Croneau.
 Damour.
 Dariès.
 Deforges (Comm^t).
 Delafond.
 Drzewiecki.
 Dudebout.
 Duquesnay.
 Durin.
 Dwelshauvers-Dery.
 Fabre (Ch.).
 Fourment.
 Fribourg (Comm^t).
 Frouin.
 Garnier.
 Gassaud.
 Jautier (henri).
 Godard.

MM.

Gossot (Comm^t).
 Gouilly.
 Grimaux.
 Grouvelle (Jules).
 Guenez.
 Guillaume (Ch.-Ed.).
 Guye (Ph.-A.).
 Guyou (Comm^t).
 Hatt.
 Hébert.
 Hennebert (C^t).
 Hérisson.
 Hospitalier (E.).
 Hubert (H.).
 Hutin.
 Jacométy.
 Jacquet (Louis).
 Jean (Ferdinand).
 Launay (de).
 Laurent (H.).
 Laurent (Th.).
 Lavergne (Gérard).
 Léauté (H.).
 Le Chatelier (H.).
 Lecomte.
 Leloutre.
 Lenicque.
 Le Verrier.
 Lindet (L.).
 Lippmann (G.).
 Lumière (A.).
 Lumière (L.).
 Madamet (A.).
 Magnier de la Source.
 Marchena (de).
 Margerie.
 Matignon.
 Meyer (Ernest).
 Michel-Lévy.

MM.

Minel (P.).
 Minet (Ad.).
 Moëssard (C^t).
 Moissan.
 Moissenet.
 Monnier.
 Moreau (Aug.).
 Niewenglowski (fr. II.).
 Naudin (Laurent).
 Ouvrard.
 Perrin.
 Perrotin.
 Picou (R.-V.).
 Poulet (J.).
 Prud'homme.
 Rateau.
 Resal (J.).
 Ricaud.
 Rocques (X).
 Rocques-Desvallés.
 Rouché.
 Sarrau.
 Sauvage.
 Schloësing fils (Th.).
 Schützenberger.
 Seguela.
 Seyrig (T.).
 Sidersky.
 Sinigaglia.
 Sorel (E.).
 Trillat.
 Urbain.
 Vallier (Comm^t).
 Vermand.
 Viaris (de).
 Vivet (L.).
 Wallon (E.).
 Widmann.
 Witz (Aimé).

ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE

DES

AIDE-MÉMOIRE

PUBLIÉE

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

FABRY — Les Piles électriques

1

*Ce volume est une publication de l'Encyclopédie
scientifique des Aide-Mémoire ; F. Lafargue, ancien
élève de l'École Polytechnique, Secrétaire général,
169, boulevard Malesherbes, Paris.*

N° 182 B

ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE DES AIDE-MÉMOIRE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION

DE M. LÉAUTÉ, MEMBRE DE L'INSTITUT.

LES

PILES ÉLECTRIQUES

PAR

CH. FABRY

Ancien élève de l'École Polytechnique
Maître de Conférences
à la Faculté des Sciences de Marseille

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, | MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS,
IMPRIMEURS-ÉDITEURS | LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
Quai des Grands-Augustins, 55 | Boulevard Saint-Germain, 120
(Tous droits réservés)

CHAPITRE PREMIER

INTRODUCTION

Rappel des lois de l'électrolyse. — Le passage d'un courant électrique à travers un liquide composé est lié, lorsque le courant est amené par des électrodes, à la production de phénomènes chimiques, qui ont reçu le nom de phénomènes d'*électrolyse*.

Les liquides d'une pile doivent être considérés comme traversés par le courant, au même titre que les autres parties du circuit; les phénomènes chimiques qui se passent dans la pile sont régis par les lois générales de l'électrolyse. Nous rappellerons brièvement ces lois.

Prenons comme exemple une solution aqueuse de sulfate de cuivre (*électrolyte*) dans laquelle le courant est amené par deux conducteurs ou

électrodes d'un métal inaltérable tel que le platine. L'électrode par laquelle le courant sort de l'électrolyte, c'est-à-dire celle qui est en communication avec le pôle négatif du générateur de courant (*électrode négative*) se recouvre d'un dépôt de cuivre ; sur l'*électrode positive* (par laquelle le courant entre dans le liquide), il se dégage de l'oxygène en même temps qu'il y a production d'acide sulfurique. On peut exprimer ces faits en disant que le sel SO^+Cu se décompose en cuivre qui est transporté *dans le sens du courant*, tandis que le radical SO^+ est transporté *en sens inverse*. Ce radical n'existe pas à l'état de liberté ; en présence de l'eau, il donne de l'oxygène et de l'acide sulfurique.

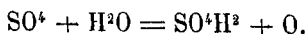
Il est à remarquer que les produits de la décomposition n'apparaissent que sur les électrodes. Si l'on fait naître dans un liquide un courant électrique sans employer d'électrodes (par induction électromagnétique), il n'y a pas d'électrolyse.

Un sel quelconque se comportera comme le sulfate de cuivre. Le sel peut être fondu au lieu d'être dissous ; le métal sera toujours transporté dans le sens du courant, et le radical auquel il est uni en sens inverse. Un acide se comportera comme un sel, l'hydrogène jouant le rôle de

métal; une base devra être considérée comme un hydrate.

Actions secondaires. — Le phénomène se complique le plus souvent de réactions chimiques entre les produits de la décomposition, d'une part, et, d'autre part, le liquide ou les électrodes. Ces réactions, qui ont reçu le nom d'*actions secondaires*, sont parfois très complexes; elles peuvent dépendre de l'intensité du courant et du degré de concentration des solutions employées. Elles sont très importantes au point de vue qui nous occupe, parce qu'elles se produisent toujours dans une pile.

1° *Actions secondaires à l'électrode positive.* — C'est le radical acide qui se porte à l'électrode positive. Lorsque ce radical n'est pas un corps simple (comme cela a lieu pour les chlorures) et que l'électrode positive est inaltérable, on recueille les produits de la décomposition du radical acide, ou plutôt de sa réaction sur le liquide électrolytique. L'électrolyse du sulfate de cuivre nous a déjà fourni une réaction de ce genre, le radical SO^4 agissant sur l'eau suivant la formule



Les phénomènes sont parfois plus complexes, par exemple dans l'électrolyse des sels à acide organique. Nous n'avons pas à insister ici sur cette question difficile.

Le liquide électrolytique peut subir autour de l'électrode négative une action oxydante. Par exemple, un sel ferreux s'y transforme en composé ferrique. Les sels de plomb, de manganèse, d'argent, etc., peuvent, dans des conditions convenables, donner des dépôts de peroxyde. L'électrolyse de l'acide sulfurique étendu fournit une certaine quantité d'acide persulfurique et de bioxyde d'hydrogène, etc..

Électrode soluble. — Très fréquemment le radical acide, qui se porte à l'électrode positive, s'unit au métal qui la constitue pour former un sel. Supposons, par exemple, que l'on électrolyse du sulfate de zinc en prenant une électrode positive en cuivre. On ne verra sur cette électrode aucun dégagement gazeux : le radical SO_4^+ qui s'y porte se combine au cuivre pour donner du sulfate de cuivre. Le liquide s'appauvrit en sulfate de zinc, qui se trouve remplacé par une quantité équivalente de sulfate de cuivre.

De même, si l'on électrolyse de l'acide sulfurique étendu en se servant d'électrodes en cuivre, on ne recueillera pas d'oxygène, et le

liquide se chargera peu à peu de sulfate de cuivre.

L'électrode négative qui, dans ces expériences, se dissout peu à peu, a reçu le nom d'*électrode soluble*.

2° *Actions secondaires à l'électrode négative.* — Il peut y avoir combinaison entre le métal de l'électrode et le métal mis en liberté. C'est ce qui arrive presque toujours si l'un de ces métaux est du mercure, soit que l'on prenne du mercure comme électrode négative, soit que l'on électrolyse un sel de mercure.

Il faut rapprocher de ces phénomènes l'absorption de l'hydrogène dégagé à l'électrode négative par le métal qui constitue cette électrode. Cette absorption d'hydrogène paraît jouer un rôle important dans la polarisation des piles. Elle est surtout abondante par les métaux de la famille du platine.

Lorsque le métal mis en liberté est susceptible de décomposer l'eau à la température ordinaire, il est clair qu'au lieu de recueillir le métal on obtiendra les produits de sa réaction sur l'eau, c'est-à-dire de l'hydrogène et un oxyde hydraté. Si, par exemple, on électrolyse une solution aqueuse de sulfate de potassium, on obtiendra,

à l'électrode négative, de la potasse et de l'hydrogène, en même temps que de l'acide sulfurique et de l'oxygène sur l'électrode positive. L'acide et la base reformeront le sel s'il y a mélange entre les liquides qui entourent les deux électrodes, et alors tout se passe, du moins en apparence, comme si l'eau seule avait été décomposée. Un phénomène analogue se retrouve dans l'électrolyse d'un grand nombre de sels alcalins, de bases et d'acides. C'est sans doute la raison pour laquelle on avait cru autrefois à une véritable électrolyse de l'eau ; le corps dissous, dont la quantité ne change pas, était considéré comme ne servant qu'à donner de la conductibilité au liquide. En réalité, l'eau n'est pas un électrolyte ; sa résistance est d'autant plus grande qu'elle est plus pure. On n'a jamais observé de véritable électrolyse de l'eau.

Il se produit souvent à l'électrode négative une action réductrice sur le liquide électrolytique. Si, par exemple, on électrolyse une solution d'acide sulfurique additionnée d'acide azotique ou d'acide chromique, on n'observe aucun dégagement d'hydrogène, du moins lorsque l'intensité du courant ne dépasse pas une certaine limite. Nous utiliserons cette propriété dans les piles à dépolarisant liquide.

Il faut rapprocher de cet ordre de faits les phénomènes, beaucoup moins faciles à expliquer, qui se produisent lorsque l'électrode négative est entourée d'un corps solide capable de céder facilement de l'oxygène. Il y a encore une réduction, d'où résulte la suppression du dégagement d'hydrogène. C'est ce qui arrive, par exemple, lorsqu'on électrolyse une solution de potasse, ou d'un sel alcalin quelconque, en prenant comme électrode négative une lame de cuivre oxydée superficiellement. L'hydrogène n'apparaît que lorsque l'oxyde de cuivre est à peu près complètement réduit. Il n'est même pas nécessaire que la couche d'oxyde soit adhérente à l'électrode ; il suffit d'entourer celle-ci d'une couche d'oxyde pulvérulent qui se tasse par son propre poids. La réduction de l'oxyde commence par les parties qui sont en contact avec l'électrode, et se continue dans la masse d'une façon plus ou moins régulière. Tout se passe comme si la première couche d'oxyde faisait partie de l'électrode elle-même ; l'action secondaire dont nous parlons serait alors une action secondaire exercée aux dépens de l'électrode. Il est cependant difficile d'admettre qu'il y ait réellement contact électrique entre le métal de l'électrode et l'oxyde de cuivre pulvéru-

lent et non comprimé ; le courant doit probablement traverser une certaine épaisseur, très faible, il est vrai, de liquide. On ne peut pas non plus attribuer ce phénomène à une action exercée aux dépens de l'électrolyte, lorsqu'il se produit dans un liquide neutre, dans lequel l'oxyde de cuivre est complètement insoluble. Nous devons donc reconnaître que l'explication rationnelle des phénomènes de ce genre est encore à trouver.

On obtient des résultats analogues en employant les oxydes de mercure, d'argent, le bioxyde de plomb, le bioxyde de manganèse, etc. Il faut, dans tous les cas, choisir un liquide électrolytique dans lequel l'oxyde employé ne soit pas soluble.

Plusieurs chlorures, tels que ceux d'argent, de mercure (calomel), peuvent subir une réduction analogue.

Des phénomènes de ce genre se passent dans les piles à *dépolarisant solide*.

Lois quantitatives de l'électrolyse (Faraday). — 1° Le poids d'un électrolyte décomposé est proportionnel à la quantité d'électricité qui l'a traversé.

On appelle équivalent électrochimique d'un

corps le poids de ce corps que décompose l'unité de quantité d'électricité (1 coulomb).

2° Les équivalents électrochimiques sont entre eux comme les équivalents chimiques, et quelquefois comme des multiples simples des équivalents chimiques (1).

L'application de cette loi donne lieu à quelques difficultés : on ne peut pas toujours prévoir *a priori*, le poids d'un corps qui sera mis en liberté par un coulomb, et l'expérience directe peut seule renseigner sur ce sujet. Il n'y a aucune difficulté lorsque l'on ne considère que des composés analogues ; les équivalents électrochimiques sont alors toujours entre eux comme les équivalents chimiques.

On appelle équivalent électrochimique d'un corps simple le poids de ce corps qui est mis en liberté par 1 coulomb. Ce nombre n'est pas parfaitement déterminé, parce qu'il peut dépendre

(1) On pourrait dire aussi : comme des multiples simples des poids moléculaires ; le rapport est le plus souvent celui des *équivalents* ; c'est ainsi que le même nombre de coulombs décompose 36^{gr},5 d'acide chlorhydrique, 49 grammes d'acide sulfurique, 87 grammes de sulfate de potasse, etc. C'est pour cela que nous rapportons tous les nombres à l'équivalent, quoique nos formules soient inscrites dans le système, universellement adopté, des atomes.

de la nature du composé que l'on soumet à l'électrolyse ; ainsi, le poids de cuivre mis en liberté par 1 coulomb est deux fois plus grand dans les composés cuivreux que dans les composés cuivriques. Si l'on donne une valeur unique, c'est que l'on se borne à considérer les composés les plus usuels, et qu'il n'y a alors aucune ambiguïté possible.

Supposons qu'un courant d'intensité I traverse pendant un temps t un électrolyte ; le poids d'un corps dont l'équivalent électrochimique est N fois celui de l'hydrogène, mis en liberté pendant ce temps, sera

$$P = ANIt.$$

N est le plus souvent l'équivalent chimique du corps (rapporté à $H = 1$).

A est une constante qui dépend des unités choisies. D'après les décisions du Congrès de Chicago, un courant d'un ampère international est un courant qui met en liberté $0^{\text{sr}},001118$ d'argent par seconde. Si l'on prend l'équivalent chimique de l'argent égal à 107,66, le même courant mettra en liberté $0^{\text{sr}},00001038$ d'hydrogène par seconde. Pour un corps dont l'équivalent chimique est N (rapporté à $H = 1$) le poids en grammes, mis en liberté par

un courant de I ampères en t secondes sera

$$P = 0^{\text{sr}},00001038 \text{ NIt} = \frac{\text{NIt}}{96\,300} \text{ grammes.}$$

It est la quantité d'électricité qui a traversé l'électrolyte, exprimée en *coulombs*. Dans les mesures industrielles, les quantités d'électricité s'expriment plus souvent en *ampères-heure*. Un ampère-heure vaut 3 600 coulombs. Une quantité d'électricité de Q ampères-heure met en liberté un poids de substance

$$P = 0^{\text{sr}},0374 \text{ NQ.}$$

Électrolyse des mélanges. — La manière dont se fait l'électrolyse dépend de l'intensité du courant et de la proportion des substances qui composent le liquide. Pour des courants extrêmement faibles, une seule des substances est électrolysée, celle dont la décomposition nécessite la moindre dépense d'énergie. Mais si le courant augmente, on peut arriver à électrolyser simultanément les divers corps contenus dans le liquide. Ce phénomène commence à se produire pour une intensité de courant d'autant plus faible que la première substance décomposée est en plus petite quantité. Dans tous les cas, la loi de Faraday s'applique à la somme des nombres d'équivalents de matière mise en liberté.

Électrolytes non homogènes. — Nous rencontrerons de nombreux appareils dans lesquels les électrodes plongent dans deux liquides différents, séparés par une cloison poreuse, ou grâce à leur différence de densité. Supposons que les liquides soient deux acides, et soient, pour fixer les idées, des acides sulfurique autour de l'électrode positive, et chlorhydrique autour de la négative. Le passage du courant dans l'acide sulfurique portera le radical SO^+ sur l'électrode positive ; dans l'acide chlorhydrique, il se dégage de l'hydrogène. À la surface de séparation il n'y a aucun dégagement gazeux ; la réaction est la même que si l'on avait électrolysé une solution d'acide sulfurique, avec cette différence toutefois que l'hydrogène est mis en liberté dans une solution d'acide chlorhydrique.

De même, en prenant comme liquides des solutions de sulfates de zinc et de cuivre, le courant arrivant par la première, on ne consommera que du sulfate de cuivre, mais le radical SO^+ sera mis en liberté dans une solution de sulfate de zinc.

Force contre-électromotrice de polarisation. — La différence de potentiel entre les électrodes est généralement plus grande que

celle que l'on calculerait en partant de la loi d'Ohm. Supposons un appareil électrolytique de résistance r traversé par un courant d'intensité i . Si les choses se passaient comme dans un conducteur métallique, il existerait entre les électrodes une différence de potentiel

$$v = ir.$$

En réalité, on trouve une différence de potentiel V , supérieure à v . La différence

$$V - v = \eta$$

s'appelle force contre-électromotrice de polarisation ; elle tend à s'opposer au passage du courant. Si l'on rompt le circuit, il subsiste, au moins pendant un instant, entre les électrodes, la différence de potentiel η , et si on les réunit aussitôt par un conducteur métallique, on obtient pendant un temps plus ou moins long un courant (*courant secondaire*) qui, dans l'électrolyte, circule en sens inverse du courant primitif.

Il est évident que pour obtenir l'électrolyse telle qu'elle vient de se produire, il faut disposer d'une pile dont la force électromotrice soit au moins η .

La valeur de η dépend de l'ensemble des phénomènes qui se passent dans l'électrolyse, y compris les actions secondaires.

Par exemple, un élément Daniell ne suffit pas pour décomposer de l'acide sulfurique étendu si les électrodes sont en platine ; l'électrolyse a lieu si elles sont en cuivre, mais alors le métal de l'électrode positive se dissout. On peut faire l'expérience en prenant comme électrode positive une lame de platine légèrement cuivrée par galvanoplastie. L'électrolyse s'arrête lorsque la dernière parcelle de cuivre a disparu.

L'existence d'une différence de potentiel entre les électrodes, même après que le courant a cessé, est évidemment liée à une dissymétrie produite par le passage du courant, soit dans le liquide, soit dans les électrodes. Si l'on suppose le liquide homogène et les électrodes identiques, il ne peut exister entre elles aucune différence de potentiel lorsqu'aucun courant ne traverse l'appareil. Dans certains cas, les causes de la dissymétrie produite par le courant sont bien visibles ; par exemple, si l'on électrolyse une solution de sulfate de cuivre en se servant d'électrodes en platine, le passage du courant a pour effet de transformer l'électrode négative en

une électrode de cuivre, et de rendre acide le liquide qui entoure l'électrode positive. Dans d'autres cas, la cause est moins facile à découvrir, par exemple dans l'électrolyse d'un acide étendu. Il faut admettre que les dégagements gazeux produits sur les électrodes altèrent d'une façon superficielle, et d'une manière qui nous est mal connue, les propriétés du métal. D'ailleurs, l'absorption de ces gaz par certains métaux est considérable; des méthodes chimiques peuvent révéler leur présence. Il n'en est pas toujours ainsi; mais on conçoit qu'il suffira d'une très faible quantité de gaz absorbé pour produire une modification dans les propriétés superficielles d'un métal compact.

Si l'on opère avec des courants très faibles, on peut constater que la force contre-électromotrice de polarisation s'établit progressivement; elle n'atteint sa valeur définitive que lorsque toute la surface de l'électrode a été modifiée, ce qui exige la décomposition d'une quantité plus ou moins grande, mais finie, d'électrolyte. La polarisation produite par un gaz se produira plus lentement si l'on se sert d'une électrode en métal poreux, capable d'absorber beaucoup de gaz (comme le platine, ou mieux le platine platiné), que si le métal est compact, comme le cuivre.

De même, la polarisation s'établira plus lentement avec des électrodes de grande surface qu'avec de petites électrodes. Plusieurs de ces faits trouveront leur application dans la théorie de la pile.

CHAPITRE II

THÉORIE DE LA PILE

Une pile est un appareil à électrolyse dans lequel la force électromotrice η , au lieu de s'opposer au passage du courant, tend, au contraire, à l'entretenir. Cette différence de potentiel s'appelle la force électromotrice de la pile. Il faut, en outre, pour que la pile soit durable, que les réactions produites par le courant n'aient pas pour effet d'annuler, ou même de renverser cette force électromotrice ; il faut que la dissymétrie qui a pour résultat la différence de potentiel entre les électrodes soit durable.

Étant donné un appareil de ce genre, il suffit de joindre par un conducteur les deux électrodes pour obtenir un courant durable. On appellera alors *pôle positif* l'électrode qui est au potentiel le plus élevé, ou, ce qui revient au

même, celle par laquelle le courant *sort* de la pile. On remarquera que le *pôle positif* correspond à ce que nous avons appelé *électrode négative*. Dans le cas d'une pile, nous parlerons toujours de *pôles positif* ou *négatif*. D'ailleurs, on évitera toute erreur possible sur le sens des actions chimiques qui se passent dans une pile, si l'on veut bien prendre toujours, comme point de repère, le *sens du courant*, qui est une chose parfaitement définie, indépendante de toute hypothèse, et facile à déterminer avec les appareils les plus simples.

Nous classerons les piles de la manière suivante :

Piles à un seul liquide.

Piles non réversibles à deux liquides.

Piles à dépolarisant solide.

Piles analogues à la pile Daniell (piles réversibles).

Nous étudierons rapidement les phénomènes d'ordre chimique qui se passent dans ces piles.

Piles à un seul liquide. — Le type de ces appareils est la pile de Volta, composée d'une lame de zinc et d'une lame de cuivre plongeant dans de l'acide sulfurique étendu.

Si l'on réunit les deux métaux par un con-

ducteur, on constate l'existence d'un courant qui va du cuivre au zinc dans le circuit extérieur. Le cuivre est donc le pôle positif et le zinc le pôle négatif.

Ce courant traverse le liquide de la pile, puisqu'en définitive un courant électrique est toujours fermé. Il y produira les phénomènes d'électrolyse habituels : de l'hydrogène est transporté dans le sens du courant et vient se dégager *sur le cuivre*, tandis que le radical SO^4 se porte sur le zinc, auquel il se combine pour former du sulfate de zinc. Le zinc est ici une véritable électrode soluble ; le phénomène chimique qui se passe dans la pile consiste dans la substitution du zinc à l'hydrogène de l'acide sulfurique. Remarquons, dès à présent, que cette réaction dégage de la chaleur, c'est-à-dire qu'elle diminue l'énergie interne du système. C'est une partie de cette énergie qui se retrouve sous forme d'énergie électrique, et peut être utilisée à échauffer un conducteur, à faire tourner un moteur, etc.

L'hydrogène mis en liberté par électrolyse se dégage sur le cuivre. Cependant, si l'on emploie une lame de zinc impur du commerce, on voit en même temps se produire un abondant dégagement d'hydrogène sur ce métal. Ce dégage-

ment est absolument indépendant de la production du courant électrique ; il se produit aussi bien lorsque la lame de zinc est introduite seule dans le liquide ; il a pour effet d'augmenter énormément la consommation du zinc. Il faut absolument l'éviter. Cette attaque spontanée du zinc commercial est due aux métaux étrangers qu'il contient. Une lame de zinc pur est à peu près inaltérable par l'acide sulfurique dilué. Mais il suffit de toucher le métal avec un fragment de cuivre ou de plomb pour produire une véritable pile (*couple local*), et, par suite, un dégagement d'hydrogène accompagné de la dissolution du zinc. Il est clair que si le zinc est allié à des métaux étrangers ce phénomène se produira spontanément.

Depuis quelques années, on trouve dans le commerce du zinc pur à des prix abordables.

On arrive au même résultat en employant du zinc recouvert d'une couche d'amalgame. Le mercure a pour effet de dissoudre les métaux étrangers et de rendre la surface homogène ; il supprime donc les couples locaux et par suite l'attaque spontanée du zinc.

En supposant annulée cette cause secondaire de dépense, la consommation du zinc sera de 1^{er},21 par ampère-heure.

Polarisation de la pile. — Lorsque la pile est restée fermée pendant un certain temps, on constate que l'intensité du courant a diminué. On dit que la pile est *polarisée*. Cet affaiblissement est dû à plusieurs causes :

1° Un accroissement de la résistance de la pile, lié sans doute à la production de bulles d'hydrogène sur le cuivre.

2° Une diminution de la force électromotrice. Cette diminution est considérable ; elle tient à une modification du pôle cuivre, produite par l'hydrogène qui s'y dégage. Dans une pile polarisée, il suffit de substituer au cuivre qui vient d'être utilisé un cuivre neuf immergé d'avance dans le liquide pour rendre à la pile ses propriétés primitives ; la substitution faite sur le zinc n'entraîne aucun changement. C'est donc bien le cuivre qui s'est modifié ; il suffit de l'exposer un instant à l'air pour lui rendre ses propriétés primitives.

A la longue, la solution acide se charge de sulfate de zinc ; ce sel peut être électrolysé partiellement, d'où résulte un dépôt de zinc sur le cuivre ; la force électromotrice peut alors tomber à zéro.

La pile abandonnée à elle-même reprend progressivement sa force électromotrice primitive.

Il est probable que l'hydrogène absorbé par le cuivre sous une forme mal connue s'élimine peu à peu, par dégagement spontané, ou par dissolution dans l'eau, ou par oxydation aux dépens de l'oxygène dissous.

La polarisation est moins rapide lorsque le métal qui forme le pôle positif est poreux, et qu'il présente une grande surface (voir p. 20).

Un moyen beaucoup efficace pour empêcher la polarisation est de supprimer le dégagement d'hydrogène. On a vu que cela peut se faire en ajoutant au liquide un corps oxydant, tel que l'acide chromique. Le liquide employé (solution d'acides sulfurique et chromique) est très corrosif; il dissout rapidement le cuivre. On emploie un pôle positif en charbon. Il est à peu près impossible d'empêcher la dissolution spontanée dans ce liquide du zinc, même amalgamé; la consommation de ce métal en est beaucoup augmentée. La même difficulté se présenterait encore à un plus haut degré si l'on remplaçait l'acide chromique par de l'acide azotique.

Piles non réversibles à deux liquides. —

On peut séparer, par un vase poreux, le liquide dans lequel plonge le zinc du liquide oxydant qui baigne le pôle positif. On supprime

ainsi tout contact entre le zinc et le liquide oxydant. On pourra employer des oxydants très énergiques, de manière à supprimer totalement le dégagement d'hydrogène, sans avoir à craindre une attaque rapide et spontanée du zinc.

A ce type appartiennent les piles de Bunsen (acide azotique) et Poggendorf (acide chromique).

Piles à dépolarisant solide. — Il faut rapprocher des précédentes les piles à dépolarisant solide, dans lesquelles le pôle positif est entouré d'une couche plus ou moins comprimée d'un corps solide capable de détruire l'hydrogène. Pendant le passage du courant, le zinc se dissout, en même temps que le dépolarisant est réduit, en commençant par les parties voisines du pôle positif.

Les appareils de ce genre sont très nombreux ; la pile Leclanché en est le type le plus répandu.

Piles analogues à la pile Daniell. — Dans les appareils dont nous venons de parler, le passage du courant produit une altération chimique progressive de la pile. De plus, les réactions qui s'y passent ne sont pas réversibles,

c'est-à-dire que si l'on faisait passer le courant en sens inverse (au moyen d'une autre pile ou de toute autre source de courant), les phénomènes chimiques produits ne seraient pas du tout les phénomènes inverses de ceux qui se produisent dans les conditions normales.

La pile Daniell peut être prise comme type des piles réversibles. Elle se compose de solutions de sulfates de cuivre et de zinc, séparées par une cloison poreuse. Dans la première, plonge une lame de cuivre (pôle positif) et dans la seconde, une lame de zinc (pôle négatif). Si l'on réunit les deux métaux par un conducteur, il se produit un courant qui, à l'intérieur de la pile, va du zinc au cuivre. Du cuivre se dépose sur le pôle positif, et le radical SO_4^{+} se porte sur le zinc qui se dissout pour former du sulfate de zinc. La dissolution de sulfate de cuivre s'appauvrit tandis que celle de sulfate de zinc se concentre de plus en plus. Le phénomène chimique qui se passe dans la pile, consiste dans la substitution du zinc au cuivre du sulfate de cuivre.

Si l'on a soin de ramener les solutions toujours à leur degré de concentration initial, la pile reste identique à elle-même. De plus, les réactions qui s'y passent sont *réversibles*, car le

passage du courant en sens inverse produirait précisément la réaction chimique inverse (substitution du cuivre au zinc).

On peut imaginer une très grande variété d'appareils analogues à la pile de Daniell; il suffit de prendre deux dissolutions de sels d'un même acide mais de métaux différents, et de plonger dans chacune d'elles une électrode du métal qu'elle contient.

Énergie dans les piles. — Réunissons, par un conducteur métallique, les pôles d'une pile. Soient, à un instant donné, R ohms, la résistance totale du circuit (y compris la résistance de la pile); E volts, la force électromotrice de la pile; I ampères, l'intensité du courant. On a

$$E = IR.$$

Il se dissout par seconde $\frac{I}{96\,300}$ équivalents de zinc. En même temps, il se produit d'autres réactions, telles que dégagement d'hydrogène, dépôt de cuivre, réduction d'un oxyde, etc. Si toutes ces réactions se produisaient en dehors de la pile, on pourrait calculer, au moyen des données de la thermochimie, la quantité totale de chaleur dégagée. Soit q la quantité de cha-

leur dégagée par la dissolution de 1 équivalent (32^{sr},5) de zinc et par les réactions corrélatives ; nous l'exprimerons en *grandes calories*. Le passage du courant à travers la pile produit un phénomène capable de dégager par seconde $\frac{I}{96\ 300} q$ grandes calories.

Or, notre pile ne produit, par hypothèse, aucun travail mécanique, ni aucune autre forme d'énergie que de la chaleur. Donc, la quantité de chaleur $\frac{I}{96\ 300} q$ doit se retrouver toute entière en chaleur dégagée dans le circuit (1).

Les phénomènes calorifiques produits par un courant dans un circuit dont la température est sensiblement uniforme, peuvent se ranger en deux catégories :

1° Chaleur dégagée suivant la loi de Joule. Elle est, pour tout le circuit, RI^2 joules par seconde, ou $\frac{RI^2}{4\ 170}$ grandes calories.

2° Chaleur dégagée à la surface de séparation de deux conducteurs de nature différente (effet Peltier). Ce phénomène est négligeable à la sur-

(1) FAYRE a vérifié par des expériences calorimétriques directes cette conséquence du principe de la conservation de l'énergie.

face de séparation de deux métaux ; la chaleur dégagée par ce mécanisme le sera toute entière dans la pile. On sait qu'elle est proportionnelle à l'intensité du courant ; on peut la représenter par AI joules par secondes, ou $\frac{AI}{4\,170}$ grandes calories.

Il ne faut pas oublier que nous sommes ici en présence d'un phénomène *superficiel* ; nous devons nous attendre à ce que A dépende de l'état des surfaces métalliques qui constituent les pôles.

La quantité A est de même nature qu'une différence de potentiel, puisque AI représente une puissance mécanique ; elle s'exprimera en volts.

La quantité totale de chaleur dégagée dans le circuit est

$$\frac{RI^2 + AI}{4\,170} \text{ calories par seconde.}$$

On a donc

$$\frac{RI^2 + AI}{4\,170} = \frac{qI}{96\,300}$$

divisant par I et remarquant que $IR = E$, il vient :

$$(1) \quad E = \frac{q}{23,1} - A.$$

Pour pouvoir calculer E , il faudrait connaître q et A ; la première de ces quantités est seule déterminée par la connaissance des réactions chimiques qui se passent dans la pile ; la connaissance de ces réactions ne suffit donc pas pour le calcul de la force électromotrice. D'ailleurs, s'il en était autrement, certains faits que nous avons déjà rencontrés seraient inexplicables. Lorsqu'une pile de Volta se polarise, le phénomène chimique qui s'y passe reste toujours le même, du moins tant qu'il n'y a pas électrolyse du sulfate de zinc, et cependant la force électromotrice diminue. Il faut admettre que la modification de la surface du cuivre a pour effet d'augmenter le terme A .

L'équation (1) dans laquelle on peut déterminer directement E et q permet de calculer A . L'expérience montre que, dans beaucoup de cas, ce terme, sans être négligeable, n'est pas le plus important. On peut alors, avec une approximation plus ou moins grossière, calculer la force électromotrice par la formule réduite à son premier terme.

$$(2) \quad E = \frac{q}{23,1}.$$

Il ne faut pas oublier que les valeurs ainsi

calculées peuvent être erronées de plusieurs dixièmes, et quelquefois davantage (1).

La quantité totale de chaleur dégagée dans la pile est $\frac{rI^2 + AI}{4170}$ calories par seconde, r étant sa résistance interne.

Si A est positif, la quantité de chaleur dégagée dans la pile est plus grande que celle qui est indiquée par la loi de Joule $\left(\frac{rI^2}{4170}\right)$. Une certaine fraction de l'énergie mise en jeu par les réactions chimiques n'est pas utilisable et se retrouve forcément sous forme de chaleur dégagée dans la pile.

Si A est négatif c'est le contraire ; la pile peut même se refroidir si le courant est assez faible. On peut, dans le circuit extérieur, utiliser une quantité d'énergie supérieure à celle que mettent en jeu les réactions chimiques ; cette quantité d'énergie est empruntée sous forme de chaleur au milieu extérieur. Les accumulateurs au plomb sont dans ce cas.

Application du principe de Carnot aux piles réversibles. — Dans le cas des piles ré-

(2) On n'oubliera pas dans le calcul de q que c'est la quantité de chaleur dégagée par la dissolution de 1 équivalent (32gr,5) de zinc.

versibles, l'application du principe de Carnot fournit une seconde relation entre E et A . Cette relation a été découverte par Helmholtz; nous la donnerons sans démonstration.

Soit T la température absolue de la pile (c'est-à-dire sensiblement $T = 273^\circ +$ température centigrade). E est fonction de T . On a

$$(3) \quad A = T \frac{dE}{dT}.$$

Si $\frac{dE}{dT} > 0$ la force électromotrice croît lorsque la température s'élève. Alors A est positif, et la pile s'échauffe, même pour des courants très faibles.

Si $\frac{dE}{dT} < 0$, A est négatif, et la pile peut emprunter de la chaleur au milieu extérieur,

En éliminant A entre les équations 1 et 3, il vient

$$(4) \quad E = \frac{q}{23,1} - T \frac{dE}{dT}.$$

Équation qui ne contient que des quantités susceptibles de mesure assez précise. Cette équation a été soumise par différents physiciens à des vérifications qui la confirment d'une manière satisfaisante.

Utilisation de l'énergie d'une pile. — L'énergie fournie par une pile se retrouve partie dans le circuit extérieur, partie dans la pile sous forme de chaleur. Cette deuxième partie est dépensée en pure perte; elle est assimilable, jusqu'à un certain point, à l'énergie employée à vaincre les résistances passives d'une machine.

Soient I , l'intensité du courant; r , la résistance de la pile, La différence de potentiel aux pôles sera

$$V = E - Ir,$$

L'énergie dépensée par seconde dans le circuit extérieur est

$$U_e = IV = I(E - Ir).$$

Si le circuit extérieur est un simple conducteur métallique, elle se retrouve toute entière sous forme de chaleur; si ce circuit comprend un moteur, une partie se retrouve sous forme de travail mécanique. U_e est l'énergie utilisable.

U_e est fonction de I . Elle est nulle pour $I = 0$; elle est nulle aussi lorsque I a la plus grande valeur possible, $I = \frac{E}{r}$ (pile en court circuit).

Elle passe par un maximum, pour $I = \frac{1}{2} \frac{E}{r}$.

Le courant est alors la moitié de celui que fournit la pile en court circuit, et $V = \frac{E}{2}$. Si la résistance extérieure est un simple fil métallique, on obtiendra ce maximum en prenant cette résistance égale à celle de la pile. Il est rare que l'on fasse travailler une pile dans de pareilles conditions ; ce sont, il est vrai, celles qui permettent de tirer d'une pile donnée la plus grande somme d'énergie ; mais, comme nous allons le voir, le rendement est alors mauvais. Dans la pratique, la résistance du circuit extérieur est toujours supérieure à celle de la pile, et V ne diffère pas beaucoup de E . Si l'on veut des courants plus intenses, on emploie plusieurs éléments de pile convenablement groupés.

L'énergie dépensée dans la pile sous forme de chaleur est

$$U_i = rI^2 + AI = I(E - V + A).$$

L'énergie totale fournie par l'appareil est

$$U_t = U_e + U_i = I(E + A).$$

Elle est égale à l'énergie mise en jeu par les réactions chimiques, comme l'exprime l'équation (1).

Rendement. — On donnera ce nom au rap-

port $\frac{U_e}{U_t}$ de l'énergie utilisable à l'énergie dépensée. Sa valeur est

$$\frac{E - Ir}{E + A}.$$

Ce rapport est nul lorsque la pile est en court circuit ($I = \frac{E}{r}$), ce qui était évident; il est d'autant plus grand que le courant est plus faible, et lorsque I tend vers 0, il tend vers le maximum $\frac{E}{E + A}$.

Si $A > 0$ ce maximum est plus petit que 1. Il y a une fraction $\frac{A}{E + A}$ de l'énergie consommée qu'il est impossible d'utiliser et qui se retrouve en chaleur dégagée dans la pile. C'est ce qui arrive, par exemple, pour une pile de Volta polarisée, dans laquelle $E + A$ vaut 0,83 (calculé par l'équation 1) tandis que E peut descendre au-dessous de 0,5. Le rendement, alors, ne dépasse pas 0,63.

Si A est négatif le maximum du rendement est supérieur à 1. L'existence d'un rendement supérieur à l'unité peut paraître un fait paradoxal; mais il faut remarquer que, dans ce cas, la pile emprunte constamment de la chaleur au milieu extérieur, et nous n'avons pas fait entrer

cette quantité d'énergie, qui ne coûte rien, dans le compte de l'énergie dépensée.

En résumé, pour que la pile ait un rendement voisin du maximum, il faut que I_r soit petit par rapport à E , c'est-à-dire que l'intensité soit bien inférieure à celle que fournit la pile en court circuit, ou que la résistance extérieure soit bien supérieure à celle de la pile. Dans le cas où $I = \frac{1}{2} \frac{E}{r}$, l'énergie utilisable est maximum ; mais alors le rendement est seulement la moitié du rendement maximum. On doit s'efforcer de rendre aussi petite que possible la résistance de la pile, sauf lorsque la résistance extérieure est très grande, auquel cas la résistance de la pile n'a aucune importance.

Il faut, dans le calcul du rendement, tenir compte de la polarisation de la pile, qui a pour effet de rendre la valeur de E d'autant plus faible que le courant est plus intense et qu'il a circulé plus longtemps.

Pour chaque élément de pile, on peut fixer une intensité limite que le courant ne doit pas dépasser, du moins pendant un certain temps, sous peine de voir la force électromotrice diminuer sensiblement, ou le rendement s'abaisser beaucoup.

Association des éléments de pile. — Je supposerai le circuit extérieur composé d'un simple fil métallique, de résistance R ; il ne se produit dans le circuit extérieur aucun phénomène mécanique ou chimique.

On dispose de n éléments, identiques entre eux, ayant chacun une force électromotrice E et une résistance r . On peut les grouper de deux façons simples :

1° *En tension*, le pôle positif de chaque élément étant relié au négatif du suivant par un conducteur de résistance négligeable. La force électromotrice de la pile complète est alors nE ; la résistance totale du circuit est $R + nr$, et l'intensité sera

$$I = \frac{nE}{R + nr}.$$

Ce mode de groupement est avantageux lorsque la résistance R est grande ; si l'on peut négliger nr devant R , la valeur de I devient

$$\frac{nE}{R}$$

elle est n fois plus grande que celle que l'on obtiendrait avec un seul élément de pile fermé sur la même résistance.

Si, au contraire, R est très faible, l'intensité

est très peu supérieure à celle que l'on obtiendrait avec un seul élément.

Dans tous les cas, l'intensité ne peut pas dépasser la valeur $\frac{E}{r}$, qui est celle que donne un des éléments en court circuit.

Le rendement a la même valeur que dans le cas d'un seul élément :

$$\frac{E - Ir}{E + A}$$

Pour qu'il ait une valeur voisine du maximum, il faut que Ir soit petit devant E , ou que R soit grand par rapport à la résistance totale nr de la pile.

2° *En quantité.* — Tous les pôles positifs sont réunis ensemble par des conducteurs de résistance négligeable ; de même pour les négatifs.

L'appareil ainsi constitué se comporte comme un élément unique, dont la résistance serait $\frac{r}{n}$.

L'intensité du courant sera

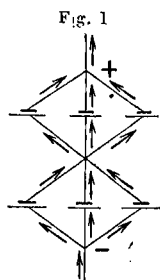
$$I = \frac{E}{R + \frac{r}{n}}$$

chaque élément n'est traversé que par le courant $\frac{I}{n}$; le rendement a pour valeur

$$\frac{E - I \frac{r}{n}}{E + A}$$

Si la valeur de R est grande devant r , et *a fortiori* devant $\frac{r}{n}$, on ne gagne rien comme intensité en employant cette disposition. Elle n'est avantageuse que lorsqu'on veut obtenir un courant intense dans une résistance faible.

Son emploi exige quelques précautions : il faut que les fils qui établissent les connexions soient courts, et les contacts faits avec soin ; sans cela, on introduit dans la résistance très faible du système des résistances qui peuvent ne pas être négligeables. De plus, le courant ne se répartirait pas également entre les éléments, dont quelques-uns pourraient avoir à supporter des courants trop intenses ; ils pourraient être alors rapidement polarisés, ou même détériorés (accumulateurs).



Groupements mixtes. — On peut grouper en quantité m éléments de pile, et faire n groupes semblables que l'on associe en tension (*fig. 1*). On a ainsi une pile composée de mn éléments, dont la force électromotrice est nE et la résistance $\frac{nr}{m}$. Fermée sur une résistance exté-

rieure R , elle donnera un courant d'intensité

$$I = \frac{nE}{R + \frac{nr}{m}}$$

Si l'on désire obtenir un courant d'intensité donnée, on choisira m de telle manière que le courant $\frac{I}{m}$ qui traverse chaque élément soit inférieur à celui que la pile peut supporter pendant la durée de l'expérience (voir p. 38). Le choix de ce nombre comporte, évidemment, une certaine part d'arbitraire. D'ailleurs, au lieu d'augmenter m , il revient au même de prendre des éléments de plus grande surface. Le nombre m étant choisi, on calculera la différence de potentiel aux pôles de chaque groupe, qui est

$$V = \left(E - \frac{r}{m} \right) I.$$

Le nombre n des groupes qu'il faut placer en série sera déterminé par l'équation

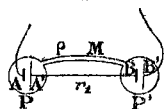
$$nV = IR.$$

En pratique, on fait presque toujours $m = 1$, en choisissant convenablement les dimensions de l'élément.

Il faut toujours, dans ces calculs, tenir compte de la polarisation.

Défauts d'isolement des piles. — Supposons qu'entre les liquides de deux éléments

Fig. 2



consécutifs d'une pile groupée en tension, existe une communication M (fig. 2), et supposons le circuit ouvert. Le système A'MB constitue une pile constamment fermée. Elle sera traversée par un courant d'intensité $\frac{E}{r_1 + \rho}$ en appelant r_1 la résistance métallique A'B et ρ la résistance liquide A'MB. Il en résulte une dépense continue en circuit ouvert. De plus, la force électromotrice est diminuée, car la différence de potentiel entre A et B', au lieu d'être $2E$ n'est plus que

$$2E - E \frac{r_1}{r_1 + \rho}.$$

Ce qui précède suffit à montrer la nécessité d'un isolement au moins approché des piles. Cet isolement doit être aussi parfait que possible, dans certains cas, par exemple pour les piles de charge des électromètres, que le plus faible courant peut polariser.

Les mêmes considérations sont applicables aux piles groupées en tension et plongées dans une même masse liquide. Cette disposition n'est

admissible que pour des appareils destinés à fonctionner pendant peu de temps, sans quoi l'usure des zincs serait énorme. Il faut, de plus, rendre la résistance ρ aussi grande que possible ; on y arrive en entourant presque complètement chaque zinc par la substance qui forme le pôle positif. De cette façon, le courant ne peut passer d'un zinc au pôle positif de l'élément suivant qu'en traversant une assez grande résistance de liquide, et ρ se trouve très grand devant r_1 .

Dans le cas où les éléments sont groupés en quantité, il n'y a aucun inconvénient à les immerger dans le même liquide ; cette disposition est souvent employée.

CHAPITRE III

MESURE DES CONSTANTES D'UNE PILE

Une pile est caractérisée par sa force électromotrice E et sa résistance R . Pour une pile constante, ces deux éléments suffiraient à définir les propriétés de l'appareil ; si les pôles étaient unis par une résistance R on aurait un courant d'intensité

$$(1) \quad I = \frac{E}{R + r}$$

et une différence de potentiel aux pôles

$$(2) \quad V = IR = E \frac{R}{R + r}$$

En réalité, toutes les piles sont plus ou moins polarisables ; les équations (1) et (2) restent vraies, mais il faut considérer E et r comme fonctions de l'intensité du courant, et du temps pendant

lequel il a passé, ou plutôt de toute l'histoire antérieure de la pile. En un mot, E et r doivent être considérés comme variables, et on ne peut pas leur assigner un système de valeurs unique, mais seulement une valeur à un instant donné.

Lorsque la pile débite un courant sur une résistance connue, l'intensité de ce courant reste la seule quantité directement accessible à l'expérience ; la mesure de V n'apprendrait rien de nouveau, puisqu'on a $V = IR$. Il en résulte que E et r sont liés par une seule équation. Si l'on essaye de faire varier R et par suite I , pour obtenir une nouvelle équation, la pile se trouve dans des conditions différentes ; les valeurs de E et de r changent, et la nouvelle équation contient deux nouvelles inconnues. Il semble donc impossible de mesurer, et même de définir avec précision la force électromotrice et la résistance d'une pile polarisable. On ne peut y parvenir qu'en admettant qu'au moins pendant un temps très court ces quantités ne varient pas lorsqu'on fait varier l'intensité du courant. On peut alors obtenir une deuxième équation entre E et r , et ces quantités se trouvent déterminées. Il est clair que la mesure ainsi faite, en la supposant exacte, n'aura de valeur que pour l'instant où on l'a effectuée.

Force électromotrice en circuit ouvert.

— Supposons que l'on fasse croître R de plus en plus. Quelle que soit la pile employée, il arrivera un moment où r sera négligeable devant R . Alors $V = E$. De plus, I tend vers 0 ; la pile tend vers un état stationnaire qui est le même que lorsqu'elle ne débite aucun courant. L'expression de I devient

$$I = \frac{E_0}{R}$$

et E_0 est alors une constante, indépendante du courant, supposé toujours très faible, qui traverse la pile, et qui est égale à la différence de potentiel entre les pôles lorsque la pile ne débite aucun courant. E_0 s'appelle la force électromotrice en circuit ouvert.

Pour que les considérations précédentes soient applicables, il faut que R soit assez grand pour satisfaire aux deux conditions suivantes : 1° que r soit négligeable devant R ; 2° que le courant débité soit assez faible pour ne pas modifier sensiblement la pile. La limite inférieure ainsi imposée à R est naturellement très variable d'un appareil à l'autre.

La force électromotrice en circuit ouvert dépend, lorsque la pile est polarisable, de son histoire antérieure. On la trouvera plus faible si la

pile vient de débiter un courant que si elle est restée longtemps au repos. Pour les piles qui ne s'altèrent pas spontanément pendant le repos, elle tend généralement vers une limite assez bien déterminée lorsque la pile reste en circuit ouvert.

Les méthodes que nous allons indiquer permettent de mesurer le rapport des forces électromotrices de deux piles. Si l'une d'elles est une pile étalon, la force électromotrice de l'autre pourra être exprimée en volts.

Méthode de la grande résistance, ou du voltmètre. — La pile est fermée sur un galvanomètre, dans le circuit duquel est intercalée une grande résistance. L'intensité du courant est alors

$$I = \frac{E_0}{R + r}$$

r étant la résistance de la pile, et R celle du circuit extérieur (galvanomètre + résistance additionnelle). Si R est assez grand, on peut écrire

$$I = \frac{E_0}{R}$$

ou

$$E_0 = IR.$$

Pour une même valeur de R , la force électromotrice est proportionnelle à l'intensité, ou sensiblement à la déviation du galvanomètre. Si l'on veut comparer les forces électromotrices de deux piles, il suffit de comparer les déviations qu'elles produisent.

En négligeant r devant R , on commet sur E_0 une erreur relative égale à $\frac{r}{R}$. Si l'on veut, par exemple, que les mesures soient exactes au centième, il faudra prendre $R \geq 100 r$.

Les *voltmètres* industriels sont basés sur le principe que nous venons d'indiquer. Ces appareils ne sont pas assez sensibles pour donner avec quelque précision la force électromotrice d'un seul élément de pile. On peut employer avec avantage un galvanomètre Deprez-d'Arsonval de 100 à 200 ohms de résistance, avec une résistance supplémentaire de quelques dizaines de mille ohms.

L'emploi de cette méthode très expéditive comporte les causes d'erreurs habituelles aux instruments à lecture directe : précision limitée des lectures, variation du zéro, variation de la sensibilité, etc. On peut compter comme précision relative sur le centième, indépendamment des erreurs qui peuvent provenir de la polarisation de la pile.

Décharge d'un condensateur. — Si l'on met en communication avec les pôles de la pile les armatures d'un condensateur de capacité C , il prend une charge $Q = CE_0$.

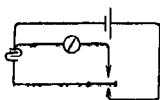
Pour une deuxième pile de force électromotrice E'_0 et un condensateur de capacité C' on aura une charge $Q' = C'E'_0$.

D'où

$$\frac{E_0}{E'_0} = \frac{Q}{Q'} \cdot \frac{C}{C'}$$

Les charges Q , Q' peuvent être comparées en déchargeant le condensateur dans un galvanomètre balistique. On peut choisir C et C' de manière que les impulsions produites ne soient pas très différentes. On peut

Fig. 3



admettre alors que les charges sont proportionnelles aux impulsions; soient θ et θ' ces impulsions

$$\frac{E_0}{E'_0} = \frac{\theta}{\theta'} \cdot \frac{C}{C'}$$

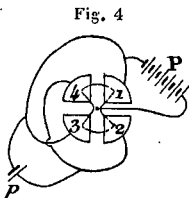
On emploiera un galvanomètre sensible et à faible amortissement. Le condensateur sera un microfarad subdivisé, dont la capacité peut varier par dixième depuis 0 jusqu'à 1 microfarad.

Cette méthode est complètement à l'abri des

difficultés provenant de la résistance de la pile et de sa polarisation.

Méthode électrométrique. — L'électromètre à quadrants est assez sensible pour permettre la mesure précise de la force électromotrice d'une pile. On peut opérer de diverses manières; voici l'une d'elles.

Entre l'aiguille et la paire de quadrants 1-3 (fig. 4), on établit une différence de potentiel très grande V (une centaine de volts), au moyen de la pile de charge P . Si les deux paires de quadrants sont au même potentiel, aucune force électrique n'agit sur l'aiguille; mais si l'on établit entre elles la différence de potentiel E_0 au moyen de la pile à mesurer p , l'aiguille subit une déviation



$$\theta = AE_0 \left(V - \frac{E_0}{2} \right)$$

A étant la constante de l'instrument.

Intervertissons les pôles de la pile. Il se produit en sens inverse une déviation

$$\theta_1 = AE_0 \left(V + \frac{E_0}{2} \right)$$

d'où

$$\theta + \theta_1 = 2AVE_0.$$

Une deuxième pile, de force électromotrice E'_0 , donnera des déviations θ' et θ'_1

$$\theta' + \theta'_1 = 2AE'_0$$

et en prenant le rapport

$$\frac{E_0}{E'_0} = \frac{\theta + \theta_1}{\theta' + \theta'_1}.$$

Si la différence de potentiel V était assez grande pour que l'on pût négliger E_0 devant V , on pourrait écrire simplement

$$\frac{E_0}{E'_0} = \frac{\theta}{\theta'}.$$

Méthode d'opposition. — Si l'on réunit plusieurs piles en série la force électromotrice du système est égale à la somme algébrique des forces électromotrices des éléments qui le composent, en regardant comme positives celles qui tendent à produire le courant dans un sens, et négatives celles qui agissent en sens inverse. Lorsque cette somme algébrique est nulle, l'appareil fermé sur un galvanomètre ne donne aucune déviation. On peut ainsi compenser la force élec-

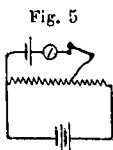
tromotrice d'une pile par les forces électromotrices d'un certain nombre d'autres éléments étalonnés à l'avance.

Cette méthode serait la plus directe si l'on pouvait construire à volonté des piles donnant les subdivisions du volt, comme on construit les subdivisions du kilogramme. Cela est malheureusement impossible. J. Regnauld s'est servi de piles thermo-électriques cuivre-bismuth fonctionnant entre 0 et 100°, dont la force électromotrice est $\frac{1}{294}$ de volt. Pour éviter d'en employer un trop grand nombre, il se servait en outre d'éléments Daniell dans lesquels le cuivre et son sulfate étaient remplacés par du cadmium et du sulfate de cadmium. Ce couple vaut 0^v,34, ou 55 éléments thermo-électriques. Avec 55 éléments cuivre-bismuth et quelques piles au cadmium on pourra compenser les forces électromotrices de toutes les piles usuelles.

La plus grande difficulté provient des inégalités des piles thermo-électriques, qui ne sont jamais identiques entre elles.

Il est clair que le galvanomètre (qui n'est ici qu'un galvanoscope) pourrait être remplacé par un électromètre ; celui de M. Lippmann conviendrait parfaitement.

Méthode de compensation. — Dans cette méthode (*fig. 5*) on compense la force électromotrice à mesurer par la différence de potentiel aux extrémités d'une résistance variable à volonté, traversée par un courant constant. Si I est cette intensité constante, et R la résistance nécessaire pour qu'il y ait compensation, la force électromotrice à mesurer est



$$E_0 = IR.$$

Avec une deuxième pile, on aura

$$E'_0 = IR'$$

d'où

$$\frac{E_0}{E'_0} = \frac{R}{R'}$$

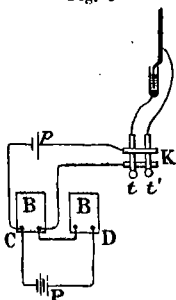
Il est nécessaire que, pendant la durée des mesures, le courant I reste constant ; il faut donc que la variation de R ne fasse pas varier la résistance totale du circuit. L'appareil destiné à constater la compensation sera soit un galvanomètre, soit mieux un électromètre capillaire.

On peut employer diverses dispositions.

Dispositif de M. Bouly. — Le courant fourni par la pile P (*fig. 6*) traverse deux boîtes de résis-

tance identiques, B, B, de 10 000 ohms chacune. On a enlevé la moitié des fiches, et on a soin, lorsqu'on débouche une des résistances d'une boîte

Fig. 6



de boucher la résistance correspondante de l'autre boîte ; de cette façon, la résistance totale du circuit reste constante. C'est la boîte BC qui constitue la résistance variable R. Des bornes de cette boîte part un circuit dérivé comprenant la pile à mesurer p , un électromètre capillaire, et une clef K. A l'état de repos, la clef ferme l'électromètre sur lui-même, et le circuit dérivé est ouvert. En abaissant la touche t on ferme le circuit en y intercalant l'électromètre ; la compensation est établie si cette manœuvre ne provoque aucun mouvement de l'électromètre. On double la sensibilité de l'appareil en opérant par renversement des pôles de l'électromètre, ce qui se fait en abaissant successivement les deux touches t , t' . On arrive très facilement à établir la compensation à $\frac{1}{20\ 000}$ de volt.

La précision est limitée en outre par ce fait que la résistance R ne peut varier que par degrés de 1 ohm. Il y a avantage à ce que la résistance

débouchée en BC soit la plus grande possible et, pour cela, il faut que la différence de potentiel entre C et D (qui reste constante pendant la durée des mesures) soit peu supérieure à la plus grande des forces électromotrices à comparer. On choisira la pile P en conséquence; au besoin, on pourra, si la pile P a une trop grande force électromotrice, intercaler entre P et D une résistance supplémentaire qui restera invariable pendant l'expérience.

Il est nécessaire que la pile P fournisse un courant constant pendant toute la durée de l'expérience. On arrive à d'excellents résultats par l'emploi d'accumulateurs. Il est vrai que la force électromotrice diminue peu à peu avec le temps, mais cet abaissement est extrêmement lent. Sur des accumulateurs Fulmen, type C, l'abaissement en un jour est inférieur à $\frac{1}{3000}$ en valeur relative, pourvu qu'on attende quelques jours après la charge. La fermeture du circuit (qui a 10 000 ohms de résistance) et le passage du courant, très faible d'ailleurs, ne provoquent aucun abaissement de la force électromotrice. En fait, on peut se servir de l'appareil pendant plusieurs heures sans constater aucune variation; si l'on a à comparer un grand nombre de piles avec un étalon, il suffira de faire l'expérience une

seule fois avec la pile étalon. L'abaissement spontané de la force électromotrice est même tellement régulier que l'on peut à la rigueur se dispenser de refaire cet étalonnage tous les jours.

Avant que l'équilibre ne soit établi, l'électromètre subit, au moment de la fermeture du circuit, la différence de potentiel $v = E_0 - IR$. Si l'on ignore complètement *a priori* quelle est la valeur de E_0 , on peut être exposé, au début du tâtonnement, à introduire entre les bornes de l'électromètre une différence de potentiel relativement grande, suffisante pour détériorer l'appareil. On évite cet inconvénient en chargeant un condensateur au moyen de la différence de potentiel v , et le déchargeant ensuite dans l'électromètre, au moyen d'un commutateur convenable. Lorsqu'on est arrivé à un équilibre approché on supprime ce condensateur, et l'on revient à la disposition habituelle.

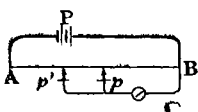
J'arrive d'une manière plus simple au même résultat en intercalant au début de l'expérience une résistance énorme sur le circuit dérivé. On peut la faire d'un morceau de tube de verre aux extrémités duquel sont soudés deux fils de platine que l'on fait plonger dans des godets pleins de mercure. Grâce à la très faible conductibilité

du verre, les mouvements de l'électromètre sont lents, même pour de grandes différences de potentiel ; on ne lui laisse pas achever son mouvement, et on est à l'abri de tout accident. Lorsqu'on est arrivé à un équilibre approché on remplace le pont de verre par un pont de métal. L'emploi de cette disposition exige que l'ensemble de l'installation soit parfaitement isolé, précaution d'ailleurs toujours nécessaire.

Il est évident que l'électromètre peut être remplacé par un galvanomètre sensible intercalé sur le circuit dérivé (Lord Rayleigh).

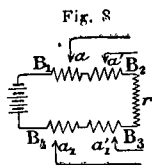
Potentiomètre de Clark. — La résistance R est constituée par une longueur de fil variable à volonté. Si le fil est bien calibré, il y a proportionnalité entre les forces électromotrices des piles et les longueurs de fil nécessaires pour les équilibrer. On peut disposer l'appareil de manière à

rendre la mesure à peu près indépendante des variations du courant I ; il suffit que les deux mesures soient à peu près simultanées. La *fig. 7*



indique le schéma de l'une des dispositions que l'on peut employer. Il est nécessaire que le fil AB ait une grande longueur si l'on veut que la comparaison puisse se faire avec précision.

Dans l'appareil de M. Limb (fig. 8) les résistances nécessaires pour équilibrer les forces électromotrices des deux piles sont complètement distinctes. Ces résistances B_1 , B_2 , et B_3 , B_4 , sont enroulées chacune sur un cylindre sur lequel sont tracées deux hélices de sens contraires à partir de son milieu. Les contacts a , a' , et a_1 , a'_1 , qui se déplacent sur le fil par le mouvement de rotation des cylindres, sont les extrémités des deux circuits dérivés.



Le courant, fourni par 4 éléments Callaud, traverse en outre une résistance d'ajustement r . On lui donne une valeur telle que la plus grande des forces électromotrices soit équilibrée à peu près par toute la longueur du fil, afin de réduire au minimum l'erreur relative sur la mesure des longueurs. L'équilibre est constaté au moyen d'un électromètre capillaire.

Mesure de la différence de potentiel aux pôles. — Toutes les méthodes que nous venons de décrire s'appliquent à la mesure de la différence de potentiel aux pôles d'une pile qui débile un courant.

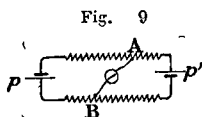
Force électromotrice en circuit fermé.

— Supposons la pile fermée sur une résistance R ; soit r sa résistance interne. Si l'on mesure la différence de potentiel aux pôles, on pourra calculer sa force électromotrice.

$$E = V \frac{R + r}{R}.$$

Ce procédé suppose que l'on connaît r , qui est assez difficile à mesurer.

On a imaginé diverses méthodes qui dispensent de connaître la valeur numérique



de r , mais ne sont pas à l'abri des erreurs provenant des variations de cette résistance. Nous décrirons celle de Poggendorff (*fig. 9*).

La pile à étudier p est mise en tension avec une pile non polarisable p' . On peut trouver sur le circuit deux points A et B qui sont au même potentiel, ce que l'on constate au moyen d'un galvanomètre ou d'un électromètre.

Le rapport des forces électromotrices est alors :

$$\frac{E}{E'} = \frac{\text{résistance } ApB}{\text{résistance } Ap'B}.$$

Ces résistances comprennent celles des piles, et, par suite, sont difficiles à connaître. Aug-

mentons la résistance A_pB d'une quantité R . Il faudra, pour ramener le galvanomètre à l'équilibre, donner à la résistance $A_p'B$ un accroissement R' . On a alors

$$\begin{aligned} \frac{E}{E'} &= \frac{\text{résistance } A_pB}{\text{résistance } A_p'B} = \\ &= \frac{\text{résistance } A_pB + R}{\text{résistance } A_p'B + R'} = \frac{R}{R'}. \end{aligned}$$

On suppose que l'accroissement $R + R'$ de résistance du circuit ne produit aucun changement dans la résistance des piles *ni dans leur force électromotrice*.

Remarquons, d'ailleurs, qu'au point de vue pratique, la mesure précise de la force électromotrice en circuit fermé n'a qu'un intérêt très médiocre. Ce qu'il importe de connaître, c'est l'intensité du courant que l'on pourra obtenir dans des circonstances déterminées, et, pour cela, il faut mesurer la différence de potentiel aux pôles en fonction de l'intensité du courant et du temps pendant lequel il a passé.

Mesure de la résistance interne. — *Application des méthodes ordinaires.* — La méthode classique du pont de Wheatstone n'est pas directement applicable aux piles; l'introduction d'une force électromotrice dans une branche

du pont modifie complètement les conditions d'équilibre.

Supposons que l'on dispose de deux piles *identiques*. Si l'on réunit ensemble deux pôles de même nom, on a un système qui, lorsqu'aucun courant ne le traverse, ne possède aucune force électromotrice; on pourra l'introduire dans le pont de Wheatstone, et mesurer la résistance de l'ensemble des deux piles. Comme, par hypothèse, elles sont identiques, la résistance de chacune d'elles sera la moitié de la résistance totale. Mais, s'il est possible d'obtenir deux piles de même force électromotrice (quoique cela soit difficile pour des piles d'usage courant), on ne peut jamais être sûr *a priori* que deux piles aient la même résistance. De plus, le courant nécessaire à la mesure traverse les deux piles en sens inverse, et modifie d'une manière différente leur force électromotrice.

Pour mesurer la résistance de piles Latimer-Clark, M. Skinner construit trois éléments analogues A, B, C, qui se trouvent avoir exactement la même force électromotrice. Il mesure alors, par la méthode précédente, les résistances $A + B$, $B + C$, $C + A$. On a alors trois équations qui déterminent A, B, C. Pour éviter les effets de polarisation, M. Skinner se sert de

courants alternatifs, produits par une pile et un commutateur convenable. Le jeu du commutateur renverse les connexions du galvanomètre à chaque inversion du courant, en sorte que cet appareil est traversé par un courant qui est toujours de même sens. Il est clair que l'on pourrait aussi constater l'équilibre au moyen d'un téléphone.

La méthode de Kohlrausch pour la mesure des résistances polarisables (pont de Wheatstone alimenté par un courant alternatif ; équilibre constaté au moyen d'un téléphone) est, d'ailleurs, applicable directement à une pile prise isolément, Pendant toute la durée des mesures, l'appareil sera traversé par un courant continu, mais ce courant est sans influence sur le téléphone.

L'emploi des courants alternatifs ne met pas complètement à l'abri des difficultés provenant de la polarisation de la pile ; une résistance polarisable peut, jusqu'à un certain point, être assimilée à un condensateur, et l'on sait que la présence d'une capacité modifie le régime d'un courant alternatif.

Mesure de la résistance par la variation du voltage aux pôles. — Si la pile est fermée sur une résistance extérieure R , la différence de

potentiel aux pôles sera

$$V = E \frac{R}{R + r}$$

E et r étant les valeurs actuelles de la force électromotrice et de la résistance de la pile.

Donnons à R une nouvelle valeur R' , et admettons que la pile ne se modifie pas. On aura

$$V' = E \frac{R'}{R' + r}$$

d'où en éliminant E :

$$(1) \quad r = \frac{(V - V') RR'}{V'R - VR'}$$

On peut, en particulier, faire $R' = \infty$, et alors V' est la force électromotrice en circuit ouvert (E_0). On a dans ce cas :

$$(2) \quad r = \frac{E_0 - V}{V} R.$$

Les différences de potentiel n'entrent que par leur rapport ; on pourra les exprimer en unités arbitraires.

Cette méthode donne toujours des résultats trop forts. Supposons, par exemple, que l'on se serve de l'équation (2). Nous avons admis que, lorsqu'on ferme la pile, la force électromotrice con-

serve la valeur E_0 . En réalité, elle prend une valeur E plus petite que E_0 ; la véritable valeur de r serait (en admettant que r n'ait pas varié, ce qui est exact pour les piles qui ne dégagent pas de gaz).

$$(2') \quad r = \frac{E - V}{V} R.$$

L'erreur commise en appliquant l'équation (2) est

$$(3) \quad \Delta r = \frac{E_0 - E}{V} R$$

et comme $E_0 > E$ elle est toujours positive.

On pourrait être tenté, pour diminuer l'effet de la polarisation, de faire porter la mesure sur des courants très faibles, et, pour cela, de donner à R une valeur très grande. L'expérience montre que, dans bien des cas, c'est alors que l'erreur est la plus grande. L'équation (3) montre que ce résultat n'a rien de paradoxal: si l'on fait croître R indéfiniment, il est clair que $E_0 - E$ doit tendre vers 0; mais l'expression de Δr contient le produit $(E_0 - E) R$, dont un des facteurs tend vers zéro, tandis que l'autre devient infini. Il est impossible d'affirmer que ce produit tende vers 0, et l'expérience montre qu'il va, au contraire, en croissant, et paraît tendre

vers une limite déterminée. Voici, comme exemple, les résultats trouvés sur un élément Latimer-Clark (type à faible résistance), décrit p. 147. La première colonne donne les valeurs de R , la deuxième les valeurs de V , différence de potentiel aux pôles, mesurées par la méthode de M. Bouty, et exprimées en unités arbitraires. Ces valeurs restent constantes pendant un temps bien supérieur à celui qui est nécessaire pour les mesures. La troisième colonne donne les valeurs de r calculées par la formule (2). La valeur exacte de r , mesurée par la méthode de Lodge modifiée (voir p. 73) était $r = 5,0$.

R	V	$r = \frac{E_0 - V}{V} R$
∞	7 261 (= E_0)	
10 000	7 247	19,3
5 000	7 234	18,7
1 000	7 145	16,2
500	7 063	14,0
100	6 563	10,6
50	6 122	9,3
		5,0 valeur exacte

Quelles que soient les difficultés de la méthode précédente (qui, d'ailleurs, sont inhérentes

au problème lui-même), c'est au même principe que se ramènent la plupart des méthodes proposées pour la mesure de r . Elles ne diffèrent que par le temps plus ou moins court nécessaire pour la mesure de V , ce qui permettra d'éliminer, au moins en partie, les effets de polarisation, et par la façon plus ou moins commode de mesurer V , ce qui peut simplifier l'expérience et le calcul.

Méthode des déviations réduites. — Au lieu de mesurer la différence de potentiel aux pôles pour diverses valeurs de R , il revient au même de mesurer les intensités de courant correspondantes. Le circuit comprendra : la pile, une boîte de résistance, un galvanomètre shunté, et une clef de circuit. Soit g la résistance du galvanomètre shunté. La résistance de la boîte étant R , on aura un courant

$$I = \frac{E}{R + g + r} \text{ et une déviation } \theta$$

avec une résistance R'

$$I' = \frac{E}{R' + g + r} \text{ et une déviation } \theta'.$$

D'où

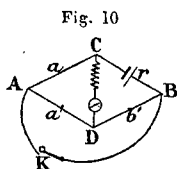
$$\frac{I}{I'} = \frac{\theta}{\theta'} = \frac{R + g + r}{R' + g + r}$$

et

$$r = \frac{\theta'(g + R) - \theta(g + R')}{\theta - \theta'}.$$

Les causes d'erreur sont exactement les mêmes que dans la méthode précédente.

Méthode de Mance. — On donne à l'appareil la disposition d'un pont de Wheatstone, dont la pile occupe l'un des bras (*fig. 10*).



La diagonale est formée par un fil de résistance négligeable, qui peut être ouvert ou fermé, grâce à une clef K. L'autre diagonale est occupée par un galvanomètre et une résistance d'ajustement, qui permet de donner à la déviation une valeur convenable (cela vaut mieux que de shunter le galvanomètre). Un galvanomètre Deprez-d'Arsonval avec une boîte de résistance de 10 000^{ohm} conviendra parfaitement. On pourrait le remplacer par un électromètre à quadrants, ou tout autre instrument fonctionnant comme voltmètre. Ayant choisi convenablement les résistances *a* et *a'*, on fera varier *b'* jusqu'à ce que, en abaissant la clef K, la déviation du galvanomètre reste constante. Une diminution de la déviation au moment de la fermeture in-

dique que la résistance b' est trop faible, et une augmentation indique qu'elle est trop grande. Lorsque l'équilibre est atteint, l'intensité du courant dans la diagonale CD est indépendante de la résistance de AB ; les diagonales sont conjuguées, et les résistances des bras satisfont à la relation connue

$$\frac{r}{b'} = \frac{a}{a'}$$

Cette méthode peut, à un autre point de vue, être considérée comme une variante de la méthode de la diminution de voltage aux pôles. La résistance de la diagonale CD étant supposée très grande, le galvanomètre fait l'office de voltmètre. Lorsque la clef K est abaissée, aucun courant ne parcourt la branche a' , et le voltmètre indique la différence de potentiel V aux pôles de la pile fermée sur la résistance a .

$$V = E \frac{a}{r + a}$$

Lorsqu'on ouvre la diagonale AB, on accroit brusquement la résistance du circuit de la quantité $a' + b'$. On a alors, entre les points C et D, une différence de potentiel

$$V' = E \frac{a + a'}{r + a + b + b'}$$

Si $V = V'$ on aura :

$$\frac{a}{r + a} = \frac{a + a'}{r + a + b + b'}$$

ou en simplifiant

$$\frac{r}{a} = \frac{b'}{a'}$$

Nous avons négligé le courant qui traverse le galvanomètre, en sorte que cette façon de considérer les choses n'est qu'une approximation. Elle deviendrait rigoureusement exacte si l'on se servait d'un électromètre.

Ici encore les effets de polarisation interviennent ; au moment de la fermeture du circuit, E diminue, sinon instantanément, du moins au bout d'un temps très court ; si la résistance b' est un peu trop forte, la fermeture de la diagonale AB produira d'abord un léger accroissement de la déviation, suivi immédiatement d'une forte diminution, qui pourra masquer le premier mouvement qui est seul à considérer. On sera donc encore exposé à attribuer à r des valeurs trop fortes.

Sensibilité de la méthode. — Supposons que, la clef étant ouverte, la déviation soit de n divisions, la plus petite variation de déviation observable étant d'une division. La plus petite

variation perceptible de la différence de potentiel est $\frac{V}{n}$. Un calcul facile montre que l'erreur relative possible sur r est

$$\frac{\Delta r}{r} = \frac{1}{n} \left(1 + \frac{a}{a'} \right) \left(1 + \frac{a}{r} \right).$$

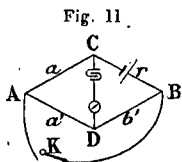
indépendamment des erreurs dues à la polarisation,

Il y a avantage à choisir n le plus grand possible ; on choisira la résistance d'ajustement CD de telle manière que la déviation soit de toute la longueur de l'échelle. L'erreur relative est au moins égale à $\frac{1}{n}$. Il faut prendre a petit et a' grand ; du reste, une autre considération conduit à prendre le rapport $\frac{a}{a'}$ petit, c'est que la résistance b' doit être d'un assez grand nombre d'ohms, pour qu'on puisse l'évaluer exactement. Les piles usuelles ayant des résistances de l'ordre de 1 ohm au plus, il faut prendre pour a une résistance au plus du même ordre. La plupart des boîtes à pont ne permettent pas de le faire ; dans celles de la maison Carpentier, a vaut au moins de 10 ohms. Il est facile d'y remédier en mettant en dérivation, entre deux plots consécutifs de la résis-

tance a , un fil convenable pris entre deux pinces. On mesure ensuite le rapport $\frac{a}{a'}$ en mesurant avec l'appareil ainsi disposé, une résistance connue par la méthode ordinaire de Wheatstone.

Méthode de Lodge. — On n'a besoin d'apprécier, dans la méthode de Mance, que des variations instantanées de voltage. Un galvanomètre balistique lié à l'une des armatures d'un condensateur remplit parfaitement ce rôle. Le schéma de l'appareil sera le suivant (*fig. 11*).

La polarisation de la pile n'aurait aucun effet si elle était négligeable pendant la durée de l'oscillation de l'aiguille. Il n'en est rien. Lorsque la résistance b' est un peu trop forte, il se produit, au moment où on ferme la clef K , une petite impulsion dans un sens suivie aussitôt d'une forte impulsion en sens inverse. On sera encore exposé à trouver pour r une valeur trop forte.

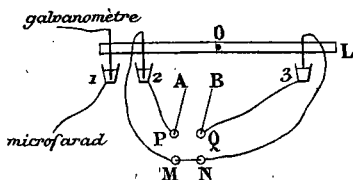


Cependant, le voltmètre employé ici est à indications absolument instantanées ; la méthode est susceptible d'être perfectionnée. On peut

opérer de la façon suivante : la clef K étant levée et le galvanomètre au repos, abaisser la clef ; immédiatement après, ouvrir la diagonale CD ; puis relever la clef. De cette façon, il suffit que la pile ne se polarise pas pendant le temps très court qui sépare la fermeture de la diagonale AB et la rupture du circuit du galvanomètre. De plus, la pile n'est fermée sur la faible résistance a , que pendant un temps très court ; elle ne peut se modifier pendant les tâtonnements.

Je me sers d'un commutateur à mercure, représenté par la *fig. 12*. Dans la position de

Fig. 12



repos, la diagonale CD est fermée, et AB ouverte. Si l'on fait basculer le levier L autour du point O, le contact 3 se ferme d'abord, et la diagonale AB est fermée. Un instant après, le contact 1 s'ouvre, et le galvanomètre est isolé. Enfin, après un nouvel instant AB est de nouveau rompu par la rupture du contact 2. On

revient à la position de départ sans mettre la pile en court circuit en supprimant le pont MN ; il est bon de mettre, en même temps, le galvanomètre en court circuit pour éviter une impulsion inutile.

On mesure ainsi la résistance de la pile fermée sur la résistance $a + a' + b'$, résistance que l'on peut faire aussi grande que l'on veut en choisissant a' très grand (cela n'a, d'ailleurs, que des avantages au point de vue de la précision). On peut dire alors qu'on mesure la résistance en circuit ouvert.

Les nombres trouvés par cette méthode sont toujours sensiblement plus faibles que ceux que l'on obtient par les autres procédés,

On peut opérer par ouverture de la diagonale AB, et l'on mesure alors la résistance de la pile fermée sur la résistance a . Au repos la diagonale AB sera fermée, et l'ordre des opérations sera le suivant : ouvrir AB, ouvrir CD, fermer AB. Le même appareil peut servir à cet usage. On réunira les points P, Q, A, ainsi que M, N, B. On modifiera les hauteurs des godets 2 et 3, de telle manière que les ruptures et fermetures se succèdent dans l'ordre suivant : rupture de 2, rupture de 1, fermeture de 3 ; on reviendra à la position initiale sans

ouvrir inutilement le circuit en joignant PM par un pont.

Sensibilité de la méthode. — Supposons que le condensateur chargé avec la force électromotrice E de la pile à mesurer, et déchargé dans le galvanomètre, produise une impulsion de p divisions, la plus petite déviation perceptible étant de 1 division. Alors, la plus petite variation de voltage observable est $\frac{E}{p}$,

L'erreur relative que l'on peut commettre sur r est

$$\frac{\Delta r}{r} = \frac{1}{p} \left(1 + \frac{a'}{a}\right) \left(1 + \frac{a}{r}\right) \left(1 + \frac{r}{a}\right).$$

On est amené encore à prendre a' très grand par rapport à a . L'expression précédente devient dans ce cas

$$\frac{\Delta r}{r} = \frac{1}{p} \left(1 + \frac{a}{r}\right) \left(1 + \frac{r}{a}\right)$$

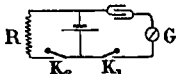
elle est minima pour $a = r$. Alors $\frac{\Delta r}{r} = \frac{4}{p}$. Si l'on se sert d'une boîte à pont, il sera bon, le plus souvent, d'employer la disposition indiquée p. 71.

Avec un galvanomètre Thomson et un micro-

farad, on arrive très facilement, pour une pile de 1 volt, à avoir $p = 1\ 000$. Dans les meilleures conditions, on aura une erreur relative d'au plus $\frac{1}{250}$, ce qui est toujours plus que suffisant pour un élément aussi variable que la résistance d'une pile.

Méthode de Munro. — C'est la méthode de

Fig. 13



la variation de voltage appliquée avec un voltmètre à indications rapides (fig. 13).

Le condensateur étant déchargé, on abaisse la clef K_1 .

Le galvanomètre est traversé par une quantité d'électricité $Q = CE$, et subit une impulsion θ . Lorsqu'il est revenu au repos, la clef K_1 étant toujours fermée, on ferme la clef K_2 . La différence de potentiel aux pôles diminue d'une quantité $E \frac{r}{R+r}$. Le galvanomètre est traversé par la quantité d'électricité

$$Q' = CE \frac{r}{R+r}$$

et subit une déviation θ' en sens inverse de la précédente.

$$\frac{Q}{Q'} = \frac{\theta}{\theta'} = \frac{R+r}{r}.$$

D'où

$$r = R \frac{\theta'}{\theta - \theta'}$$

Le résultat est encore faussé par la polarisation, qui produit une diminution de la force électromotrice au moment de la fermeture de K_2 . La méthode serait susceptible du même perfectionnement que celle de Lodge; il suffirait d'ouvrir K_1 aussitôt après la fermeture de K_2 .

CHAPITRE IV

—

ÉTUDE DES PILES EN CIRCUIT FERMÉ. POLARISATION

Au point de vue pratique, la connaissance de la force électromotrice en circuit ouvert et de la résistance d'une pile ne suffisent pas pour juger de ses qualités. Ce qu'il faut connaître, c'est le courant qu'elle est capable de fournir dans des circonstances déterminées. Il suffit, pour cela, d'étudier comment varie la différence de potentiel aux pôles de la pile, lorsqu'on fait varier la résistance du circuit extérieur, ainsi que le temps pendant lequel elle a débité un courant. S'il s'agit de mesures de précision (par exemple lorsque le courant fourni par la pile est destiné à des mesures électriques), on emploiera la méthode de compensation ; s'il s'agit d'appareils destinés à des usages industriels, la méthode du voltmètre sera généralement plus commode.

Lorsqu'une pile est fermée sur une résistance extérieure R , la différence de potentiel aux pôles subit d'abord un abaissement brusque dû à la résistance interne de la pile. Cette diminution du voltage a pour valeur $v = Ir = E \frac{r}{R + r}$.

Pour une pile parfaitement constante, les choses en resteraient là. En réalité, il se produit toujours un abaissement progressif du voltage, qui constitue ce qu'on appelle la *polarisation* de la pile. Il est impossible de fixer d'une façon précise la loi de variation du voltage en fonction du temps. Le plus souvent, la différence de potentiel paraît tendre vers une limite. Les choses se passent comme nous l'avons indiqué à propos de la pile de Volta ; c'est le pôle positif qui se modifie. Il en résulte que la polarisation est d'autant plus rapide, et, à la limite, d'autant plus forte, que la densité du courant à la surface du pôle positif est plus grande.

Si l'on rompt le circuit, la différence de potentiel aux pôles subit d'abord un accroissement brusque, puis un accroissement progressif, qui lui rend au bout d'un temps plus ou moins long sa valeur primitive ; la pile se dépolarise. Cet accroissement de la différence de potentiel est parfois très rapide ; mais il ne suffit pas que

la force électromotrice en circuit ouvert ait repris sa valeur normale pour que la pile ait retrouvé toutes ses propriétés primitives ; si on la ferme de nouveau, on constate bien souvent qu'elle se polarise beaucoup plus vite que lorsqu'elle a subi un long repos. Nous trouverons plusieurs exemples de ce fait dans le chapitre suivant. Il est probable que le pôle positif se dépolarise d'abord en quelques points seulement, et l'on conçoit qu'il suffise alors d'une faible quantité de matière pour le polariser de nouveau.

Lorsqu'on aura fait une étude suffisante de la polarisation, il restera à déterminer la consommation des divers produits ainsi que le prix de revient de l'énergie.

CHAPITRE V



DESCRIPTION ET PROPRIÉTÉS DES DIFFÉRENTES PILES

Nous adopterons la classification exposée au Chap. II.

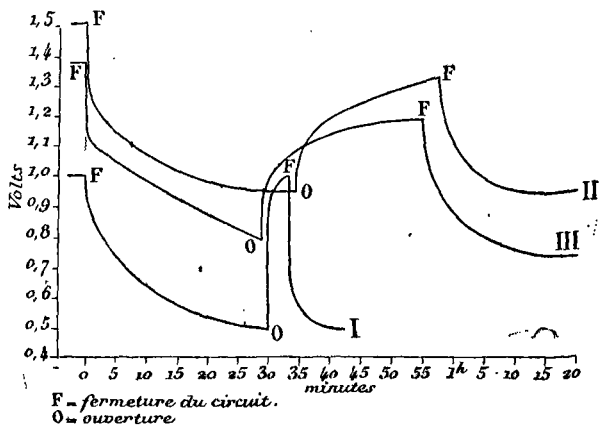
I. PILES A UN SEUL LIQUIDE

Pile de Volta. — Sous sa forme primitive, elle se compose de lames de zinc et de cuivre plongeant dans de l'acide sulfurique étendu. La réaction chimique provoquée par le passage du courant consiste dans la substitution du zinc à l'hydrogène de l'acide. Elle dégage 19 calories par équivalent (32^{gr},5) de zinc dissous. La force électromotrice calculée en négligeant l'effet Peltier (voir p. 32), serait $\frac{19}{23,1} = 0^{\text{volt}},83$. En réa-

lité, la force électromotrice en circuit ouvert est sensiblement plus élevée : elle est voisine de 1 volt. Il est probable que lorsque la pile n'est pas polarisée, l'hydrogène mis en liberté est partiellement oxydé, soit par l'oxygène dissous dans l'eau, soit par de l'oxygène absorbé par le cuivre ou combiné à ce métal.

Lorsque la pile débite un courant, la force électromotrice baisse rapidement, en même

Fig. 14



temps que la résistance augmente. Lorsqu'on ouvre le circuit, la force électromotrice reprend très vite sa valeur primitive, mais si l'on ferme de nouveau la pile, elle se polarise très rapide-

ment. La courbe I de la *fig.* 14 donne les variations de la différence de potentiel aux pôles d'une pile de Volta fermée sur 10 ohms, puis ouverte, puis fermée de nouveau. La surface utile du cuivre était de 150 centimètres carrés. Sur la même pile, j'ai trouvé pour la résistance en circuit ouvert $0^{\omega},7$; après quelques minutes de fermeture en court circuit, la résistance de la pile s'élevait à $1^{\omega},5$ environ ; elle est, d'ailleurs, très variable d'un instant à l'autre.

On voit qu'au bout de trente minutes, la différence de potentiel aux pôles est descendue au-dessous de $0^{\nu},5$; elle devient plus faible encore pour des courants plus intenses. Le rendement de la pile est alors très mauvais ; plus de 40 % de l'énergie est dépensée dans la pile.

La pile de Volta a subi d'innombrables modifications : les unes portent seulement sur la forme de l'élément, dans le but d'en rendre le maniement plus commode, et d'augmenter la surface du pôle positif, ce qui a pour effet de diminuer la résistance et la polarisation : d'autres portent sur la nature du pôle positif ou de l'électrolyte. L'expérience a montré que la polarisation se produit moins vite lorsque le pôle positif est formé d'une substance poreuse. Cela revient sans doute à en augmenter la

surface; l'action de l'air est aussi plus complète.

L'emploi d'un pôle positif en charbon donne déjà de meilleurs résultats. La force électromotrice en circuit ouvert, après un long repos, est d'environ 1^v,5; elle diminue rapidement lorsqu'on ferme le circuit, mais la différence de potentiel aux pôles reste bien supérieure à celle d'une pile au cuivre placée dans les mêmes conditions. La courbe II de la *fig.* 14 donne la différence de potentiel aux pôles en fonction du temps pour une pile dans laquelle la surface du charbon est 80 centimètres carrés; la pile est formée sur 10^ω, puis ouverte, puis fermée de nouveau sur 10^ω.

Avec un pôle positif en charbon de grande surface, on arrive à une pile qui donne des résultats acceptables (pile Walker).

Smée a eu l'idée d'utiliser la remarquable porosité de la mousse de platine. Le pôle positif de la pile se compose d'une lamé de platine platiné, ou d'argent platiné. Lorsque la pile subit un long repos, il est probable que la mousse de platine absorbe des quantités appréciables d'oxygène. La pile, dans ces conditions, se polarise assez lentement, pourvu que le courant ne soit pas trop intense. Il faut remarquer

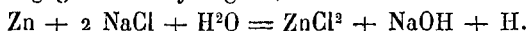
que, pour l'oxydation complète de l'hydrogène, un courant de 1 ampère ne consommerait que 3 centimètres cubes d'oxygène par minute, et l'on conçoit que les gaz absorbés par le platine puissent fournir à cette consommation pendant un temps appréciable.

On peut modifier à l'infini la nature du pôle positif. Citons seulement une pile de M. Walker, dans laquelle le pôle positif est formé d'un cylindre creux en charbon platiné; le zinc est placé à l'intérieur. Cette pile a été utilisée en Angleterre pour la télégraphie.

Des piles de ce genre peuvent être d'un emploi assez pratique pour un service intermittent comme celui que l'on demande aux piles de sonnerie ou de télégraphe dans les petites stations. Il faut alors que le zinc soit parfaitement amalgamé. Plusieurs auteurs ont proposé l'emploi de morceaux de zinc placés en contact avec du mercure liquide placé soit au fond du vase (pile Tyer), soit dans une rigole spéciale. La pile Maiche est ainsi disposée; le pôle positif est formé de charbon platiné.

On a essayé de substituer des solutions salines à l'acide sulfurique. On ne peut y voir d'autre avantage que la suppression complète de la consommation du zinc en circuit ouvert, même

lorsque ce métal n'est pas amalgamé. Divers auteurs ont proposé l'emploi du sel marin. M. Ditte a étudié les réactions qui se produisent dans une pareille pile ; il a constaté qu'il se produit du chlorure de zinc et de la soude avec dégagement d'hydrogène, suivant la formule :

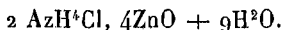


La solution de chlorure de zinc, plus lourde, tombe au fond du vase, tandis que la solution de soude monte à la surface. Peu à peu, ces deux liquides se diffusent, et il se précipite de l'oxyde de zinc.

La réaction précédente ne dégage que 3,8 calories par équivalent de zinc, ce qui correspondrait à 0^v,17. En fait, la force électromotrice de l'élément zinc — chlorure de sodium — cuivre est d'environ 0^v,8 en circuit ouvert, mais elle tombe presque à zéro lorsque la pile débite un courant même faible.

M. Ditte a étudié aussi les réactions qui se passent lorsque le liquide est une solution de chlorhydrate d'ammoniaque. Il se forme du chlorure de zinc, de l'hydrogène et de l'ammoniaque. La diffusion des liquides n'amène, pas du moins au début, de précipité d'oxyde de zinc ; on sait que l'ammoniaque ne précipite pas les sels de zinc en présence d'un excès de sel am-

moniacal. Au bout d'un certain temps, il se dépose des cristaux ayant pour formule



Lorsque le chlorhydrate d'ammoniaque est presque épuisé, il peut se déposer de l'oxyde de zinc.

Si l'on néglige ces réactions secondaires, la réaction qui se passe dans la pile sera exprimée par la formule



Elle dégage 4,7 calories par équivalent de zinc dissous, ce qui correspondrait à 0^v,2. En fait, le chlorhydrate d'ammoniaque donne de meilleurs résultats que le sel marin : la force électromotrice est plus élevée, et la polarisation moins rapide. On emploie ce sel au lieu d'eau acidulée dans la pile de Maiche.

La courbe III (*fig. 14*) représente la différence de potentiel aux pôles d'une pile zinc — chlorhydrate d'ammoniaque — charbon ; la surface du charbon est 80 centimètres carrés. Le circuit est fermé sur 10^Ω, puis ouvert, puis refermé.

M. Reynier a étudié les forces électromotrices d'un grand nombre de piles à un seul liquide, soit en circuit ouvert, soit après polarisation,

complète. Le pôle négatif est toujours en zinc, mais on a fait varier la nature du pôle positif et du liquide. Lorsqu'on veut mesurer la force électromotrice en circuit ouvert, il faut éviter la polarisation par les faibles courants qui peuvent traverser la pile. M. Reynier donne au pôle positif une très grande surface, et donne à l'appareil ainsi construit le nom de *pile à maxima*. La force électromotrice se montre, dans certains cas, très constante. M. Reynier propose de prendre comme étalon une pile formée de zinc amalgamé — solution de 2 p. de sel marin dans 10 p. d'eau — cuivre. La force électromotrice serait 0^v,82, et indépendante de la température entre + 5° et + 40°. Les mesures de l'auteur ne sont faites qu'à 0^v,01 près ; nous ferons remarquer que la pile Daniell montée sans précautions spéciales, qui était autrefois souvent prise comme étalon, présente des variations bien plus grandes que le centième de volt.

Sous le nom de piles à minima, M. Reynier construit des piles dans lesquelles le pôle positif a une surface très faible ; il mesure la force électromotrice après que la pile est restée en court circuit pendant plusieurs heures. L'une des plus grandes forces électromotrices trouvées est celle du couple zinc amalgamé, eau acidulée,

platine, qui donnerait 0^v,5 après polarisation complète ; avec le cuivre, on n'aurait que 0^v,27.

Emploi des piles à un seul liquide comme piles de charge des électromètres.

— Les piles à un seul liquide sont souvent employées, à cause de la simplicité de leur construction, comme piles de charge des électromètres. Chaque élément se compose d'un petit vase en verre ou en porcelaine, dans lequel plongent une lame de zinc et une lame de cuivre. Chaque cuivre est soudé au zinc de l'élément suivant. Le tout est disposé sur un gâteau isolant en paraffine. On peut, à la rigueur, employer comme liquide de l'eau ordinaire ; mais alors la force électromotrice varie d'un élément à l'autre, et va en diminuant avec le temps. M. Damien a étudié un grand nombre d'éléments contenant diverses solutions salines. Les meilleurs résultats lui ont été fournis par une solution de sulfate de magnésie. La force électromotrice de cet élément est comprise entre 1^v,04 et 1^v,06 ; elle ne varie pas sensiblement avec la température et très peu avec la concentration. La pile ainsi constituée n'a pas une très grande résistance ; si elle est mise accidentellement en court circuit, elle débite un courant

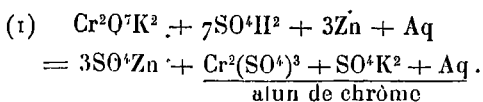
sensible, et se polarise. Il faut, pour que la force électromotrice reprenne sa valeur primitive, un temps d'autant plus long que le court circuit a duré plus longtemps. Aussi est-il prudent d'intercaler dans la batterie une résistance supplémentaire de quelques dizaines de mille ohms. On peut encore accroître la résistance des éléments eux-mêmes en leur donnant la forme d'un tube de 10 centimètres de long et 5 millimètres de diamètre, rempli de plâtre gâché avec du sulfate de magnésie ; un fil de zinc et un de cuivre placés aux deux extrémités constituent les deux pôles. Le plâtre fait prise, et l'élément paraît complètement sec. La résistance est assez grande pour qu'on puisse sans danger laisser la pile en court circuit.

Piles à un seul liquide oxydant. — Les difficultés inhérentes à l'emploi des piles du genre de celle de Volta, proviennent du dégagement d'hydrogène au pôle positif. Ce dégagement ne se produira pas si le liquide de la pile est fortement oxydant ; de plus, cette oxydation de l'hydrogène dégageant de la chaleur, on obtiendra probablement une force électromotrice plus élevée.

Malheureusement, il est difficile de trouver

un liquide ayant des propriétés oxydantes énergiques et qui n'attaque pas le zinc, même amalgamé, en circuit ouvert. Les seuls liquides réellement utilisés sont des solutions de bichromate de potasse ou de soude, additionnées le plus souvent d'acide sulfurique. Ce mélange dissout encore assez rapidement le zinc, d'où la nécessité de retirer le zinc du liquide lorsque la pile n'est pas en service. De plus, le liquide attaque le cuivre ; on emploie un pôle positif en charbon.

Le passage du courant produit du sulfate de zinc et de l'alun de chrome.



L'alun de chrome, qui n'est pas extrêmement soluble, finit par cristalliser, et forme des incrustations très dures.

La réaction précédente dégage 46,9 calories (avec des solutions étendues), ce qui correspond à 2^v,02.

Les proportions à employer seraient, d'après la formule (1), 43 de bichromate de potasse pour 100 d'acide sulfurique, pouvant dissoudre 29 de zinc. On a indiqué beaucoup de formules diffé-

rentes pour la composition du liquide ; elles diffèrent surtout par la quantité d'eau ajoutée au mélange théorique.

La formule de M. Delaurier est conforme à l'équation (1).

Eau	200
Bichromate	18,4
Acide sulfurique	42,8

1 litre de ce liquide dissoudrait, avant son épuisement complet, 60 grammes de zinc.

La plupart des auteurs forcent la dose d'acide sulfurique. M. Trouvé emploie :

Eau	8
Bichromate de potasse	1,2
Acide sulfurique	3,6

On ne peut pas dissoudre dans l'eau pure une aussi forte proportion de bichromate de potasse ; il faut pulvériser finement le sel, le verser dans l'eau, et ajouter peu à peu l'acide en agitant constamment.

L'emploi de liquides très concentrés a l'inconvénient d'accroître la consommation de zinc ; mais, d'autre part, la résistance de la pile est moindre, et l'on dispose sous le même volume d'une plus grande quantité d'énergie.

Sous le nom de sel Drosnier, on trouve dans

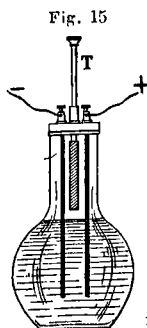
le commerce un mélange de sulfate de potasse, d'acide sulfurique, et de bichromate de potasse. Ce mélange fait à chaud se solidifie par refroidissement.

Il est avantageux, dans tous les cas, de substituer au bichromate de potasse le bichromate de soude ; ce sel coûte moins cher, est plus soluble, et les produits de réduction ne cristallisent pas.

Quant à la forme de ces piles, on l'a variée à l'infini, pour les adapter à divers usages. On cherche généralement à donner à la pile la moindre résistance possible, à rendre commode l'émer-sion des zincs, et à rendre l'appareil peu encombrant.

La *pile Grenet* ou *pile bouteille* (fig. 15) comprend deux charbons entre lesquels se place un zinc plat. La manœuvre de la tige T permet de retirer le zinc du liquide.

Dans la *pile à treuil* de M. Trouvé un certain nombre d'éléments sont réunis dans une caisse en bois. Un treuil permet, lorsque la pile n'est plus en service, de retirer ensemble du liquide tous les zincs, ainsi que les charbons, qui leur sont invariablement liés. Les vases, en



forme de parallépipède aplati, sont en ébonite, ce qui donne à la pile une grande légèreté.

Dans un autre modèle, M. Trouvé réunit plusieurs éléments, groupés soit en quantité, soit en tension, dans un même vase. Une seule poignée permet de retirer tout le système de l'auge qui le contient. Nous avons déjà fait remarquer que le groupement de plusieurs éléments en tension dans le même vase est mauvais en principe ; cette disposition est acceptable dans ce cas, parce que la pile est démontée lorsqu'elle n'est pas en service, et, que d'ailleurs, il serait illusoire de chercher à faire une petite économie de zinc dans une pile au bichromate.

Dans d'autres appareils l'immersion du zinc se fait par renversement du vase, qui doit être complètement clos ; lorsque la pile est dans sa position normale, le zinc et le charbon sont au-dessus du niveau du liquide ; il suffit de retourner l'appareil pour les immerger.

Dans les piles au bichromate à un seul liquide, l'usure du zinc est considérable en circuit ouvert ; à la consommation normale, qui est de 1^{er},21 par ampère-heure, vient s'ajouter une dépense inutile, généralement beaucoup plus forte, qui est simplement proportionnelle au temps. Les expériences suivantes ont été faites sur une pile,

Grenet, contenant 1 litre de liquide préparé suivant la formule de M. Delaurier. Le zinc, soigneusement amalgamé, a 4 centimètres sur 7,5. Le liquide étant neuf, la résistance est de $0\omega,16$. et la force électromotrice en circuit ouvert $2^v,02$. La pile, dans ces conditions, se polarise très peu : fermée sur une résistance de $0\omega,75$, elle donne encore, au bout de 15 minutes, un courant de $2^{amp},13$; l'intensité calculée au moyen des données qui correspondent au circuit ouvert serait $2^{amp},20$. Le poids de zinc dissous dans ce liquide neuf est de 5 grammes par heure en circuit ouvert, égal à la consommation théorique pour un courant de 4 ampères. A mesure que le liquide s'appauvrit la dissolution du zinc devient plus lente mais en même temps la pile perd beaucoup de ses qualités : lorsque 1 litre de liquide a dissous 26 grammes de zinc, la pile ne donne plus, après un quart d'heure de fermeture sur une résistance de $0\omega,75$, que $1^{amp},27$. En même temps, la résistance de la pile avait augmenté jusqu'à $0\omega,30$.

On voit que ces piles ne peuvent être employées que lorsqu'on veut un courant intense pendant un temps assez court et que, par suite, le prix de revient de l'énergie n'est pas à considérer. On les emploie pour certaines expériences de laboratoire, pour l'inflammation des mines,

pour certaines applications médicales. Elles ont l'avantage d'avoir une très faible résistance, de pouvoir être réduites à un très petit volume, et de ne donner lieu à aucun dégagement désagréable ou nuisible.

Piles au bichromate sans acide sulfurique. — Dans leurs premières expériences d'aérostation, MM. Renard et Krebs ont employé une pile remarquable surtout par sa légèreté. Le pôle positif est une lame d'argent platiné; le liquide est une solution d'acides chlorhydrique et chromique à équivalents égaux de densité 1,083. On est arrivé à obtenir, par kilogramme, une puissance de 15 à 20 watts (37 à 50 kilogrammes par cheval) et une quantité d'énergie utilisable de 30 watts-heure (25 kilogramme par cheval-heure).

Pour éviter la consommation en circuit ouvert, M. Parlz propose l'emploi d'un liquide composé de :

Eau	100
Chlorure de zinc	15
Bichromate d'ammoniaque	15

La force électromotrice serait de 1^v,45.

II. PILES NON RÉVERSIBLES A DEUX LIQUIDES

L'emploi de deux acides séparés par un vase poreux permet de supprimer la dissolution spontanée du zinc, malgré l'emploi d'un dépolarisant très énergique. Nous classerons ces piles d'après la nature du dépolarisant.

Pile à acide azotique. — Dans cette pile, connue sous le nom de pile Bunsen, le pôle positif plonge dans de l'acide azotique. Grove se servait d'un pôle en platine. Bunsen a rendu l'appareil plus économique en lui substituant un pôle en charbon. Le zinc plonge dans une solution d'acide sulfurique, et les deux acides sont séparés par un vase poreux. Lorsque le circuit est fermé, le radical SO^+ se porte sur le zinc, qu'il transforme en sulfate de zinc; de l'hydrogène tend à se former au pôle positif, où il est oxydé par l'acide azotique.

Si l'on emploie de l'acide azotique du commerce, à 36° B. la force électromotrice est 1^v,8; elle reste sensiblement la même en circuit fermé. M. d'Arsonval a montré que, dans ces conditions, la réduction de l'acide azotique donne naissance à du peroxyde d'azote, en sorte qu'il faut

63 grammes d'acide AzO^3H pour oxyder 1 gramme d'hydrogène. Le degré de concentration de l'acide baisse rapidement. Lorsque l'acide marque 30° à l'aréomètre de Baumé, la force électromotrice baisse rapidement ; la réaction change de nature ; il se dégage du bioxyde d'azote. Lorsque l'acide marque 28° environ on est obligé de le changer. Il en résulte qu'on utilise réellement à peine un ou deux dixièmes de l'acide consommé. On consomme, au moins, 10 grammes d'acide azotique pour 1 gramme de zinc dissous.

M. d'Arsonval a montré qu'on obtenait de bien meilleurs résultats en remplaçant l'acide azotique par un mélange d'acides azotique et chlorhydrique (eau régale). Il emploie :

Acide chlorhydrique	1 vol.
Acide azotique	1 vol.
Eau, ou mieux eau acidulée à $\frac{1}{20}$	
par de l'acide sulfurique	2 vol.

La force électromotrice est plus élevée, et l'acide azotique est mieux utilisé.

Il y a avantage aussi à ajouter de l'acide chlorhydrique au liquide qui entoure le zinc. M. d'Arsonval emploie :

Eau	20
Acide chlorhydrique	1
Acide sulfurique	1

Pour empêcher l'usure du zinc en circuit ouvert, il faut employer du zinc bien amalgamé, et de l'acide sulfurique exempt d'arsenic et de métaux étrangers. On peut employer l'acide sulfurique au soufre. M. d'Arsonval a indiqué un procédé très simple pour purifier l'acide commercial : on ajoute 4 à 5 centimètres cubes d'huile à brûler par litre d'acide. L'acide ainsi préparé dissout moins de zinc en circuit ouvert que l'acide au soufre.

Dans le type employé en France, le charbon est à l'intérieur du vase poreux, et le zinc, enroulé en cylindre, à l'extérieur. M. d'Arsonval remplace le charbon unique par une série de baguettes disposées parallèlement, suivant les génératrices d'un cylindre ; on a ainsi une plus grande surface.

D'autres modèles ont été construits dans lesquels les places du charbon et du zinc sont interverties.

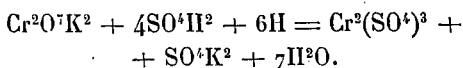
La pile Bunsen est incommode à cause des vapeurs acides qu'elle dégage, et de la nécessité de renouveler fréquemment l'acide azotique. Lorsque l'acide sulfurique est pur, et le zinc bien amalgamé, la consommation de zinc est à peine supérieure à la consommation théorique, qui est de 1^{er},21 par ampère-heure. La consommation

d'acide azotique, si on l'emploie pur, est de 12 à 15 grammes par ampère-heure ; elle est 4 ou 5 fois moindre si l'on emploie la formule de M. d'Arsonval.

Un élément de dimension moyenne (20 centimètres de haut sur 15 centimètres de diamètre extérieur) peut débiter, sans se polariser sensiblement, de 20 à 25 ampères.

Pile au bichromate (Poggendorff).— La dé-polarisation se fait par une solution de bichromate de potasse, additionnée le plus souvent d'acide sulfurique. Comme dans la pile à un seul liquide, la réduction de ce mélange produit de l'alun de chrome, mais les proportions d'acide sulfurique et de bichromate doivent être différentes.

La formule de la réaction est



Cette formule conduit à employer 75 de bichromate pour 100 d'acide sulfurique.

Poggendorff indique la formule suivante, qui est exactement d'accord avec la formule théorique :

Eau	18
Bichromate de potasse.	3
Acide sulfurique.	4

Le zinc plonge dans de l'eau acidulé à $\frac{1}{12}$.

Il n'y a que des avantages à remplacer le bichromate de potasse par le bichromate de soude.

On peut alors employer :

Eau	10
Bichromate de soude de commerce	1
Acide sulfurique	1,8

La forme de l'élément est la même que celle de la pile Bunsen. Il a le grand avantage de ne pas dégager de gaz délétère. On peut disposer l'appareil de manière à utiliser les déchets de zinc, en ayant soin de les maintenir toujours amalgamés.

La f.é.m, d'environ 2 volts, baisse peu à peu à mesure que l'acide chromique s'oxyde.

Si l'on emploie du bichromate de soude, la consommation théorique est, par ampère-heure :

Zinc	1 ^{er} ,21
Bichromate de soude pur	1 ^{er} ,63

On peut compter, pratiquement, 1^{er},3 de zinc et 3. grammes de bichromate de soude (on ne peut aller jusqu'à l'épuisement complet de la solution). 1 litre du liquide dépolarisant dont nous venons de donner la formule peut fournir 33 ampères-heure.

Si l'on admet une différence de potentiel aux pôles de 1^v,5, il faudra 667 ampères-heure pour produire un kilowatt-heure, et la consommation correspondante sera de 2 kilog. de bichromate de soude et 870 grammes de zinc (Hospitalier). En mettant le zinc à 0^{fr},70 le kilogramme, le bichromate de soude à 1^{fr},20, et négligeant le prix de l'acide sulfurique, la dépense sera, rien qu'en produits chimiques, de 3^{fr},10 par kilowatt-heure.

Cette pile est l'une de celles qui ont été le plus souvent essayées dans les tentatives, généralement peu heureuses, d'éclairage domestique par les piles. Une lampe de 10 bougies consommerait environ, en produits chimiques, 0^{fr},10 par heure, ce qui n'est encore pas énorme pour un éclairage de luxe ; la plus grande difficulté paraît provenir des manipulations continuelles auxquelles donne lieu l'emploi de la pile.

Autres liquides au bichromate de potasse. — On a proposé des mélanges plus ou moins compliqués comme liquide dépolarisant. M. d'Arsonval propose celui-ci :

Solution saturée à froid de bi-	
chromate de potasse	1 vol.
Acide chlorhydrique	1 vol.

Pendant le fonctionnement de la pile, il fait

couler ce liquide goutte à goutte dans le vase poreux. Le liquide de ce vase se trouvant bientôt à un niveau plus élevé que celui qui entoure le zinc, filtre à travers le vase poreux, en sorte que l'appareil est à circulation continue. Le zinc baigne dans le liquide dépolarisant, en grande partie épuisé, qui sort du vase poreux ; au début on le fait plonger dans de l'eau pure.

Pile aux hypochlorites. — Divers auteurs ont proposé l'emploi des dissolutions d'hypochlorites comme dépolarisant. M. Niaudet plonge le zinc dans une dissolution de 24 parties de sel marin dans 100 parties d'eau ; le pôle positif, en charbon, plonge dans une dissolution de chlorure de chaux. L'élément ne consomme rien en circuit ouvert. La force électromotrice en circuit ouvert serait voisine de 1^v,7. La pile se polarise un peu par le passage d'un courant de 1 ampère, mais elle reprend assez vite par le repos sa force électromotrice primitive.

III. PILES A DÉPOLARISANT SOLIDE

Ces piles sont généralement disposées de manière à ne donner lieu à aucune consommation en circuit ouvert ; le liquide électrolytique n'est

pas acide. Nous les classerons d'après la nature du dépolarisant.

Pile au bioxyde de manganèse (Leclanché).

— Le zinc, formant le pôle positif, plonge dans une dissolution de chlorhydrate d'ammoniaque. Le pôle positif, en charbon, est entouré de bioxyde de manganèse mêlé ou aggloméré avec du charbon en grains.

L'usure est absolument nulle en circuit ouvert lorsque la pile est montée avec des produits purs.

M. Ditte a étudié les réactions qui se produisent dans le liquide lorsque le circuit est fermé ; ces réactions sont les mêmes que s'il n'y avait pas de bioxyde de manganèse ; ce sont celles qui ont été décrites à la p. 87. On a vu qu'il finit par se déposer un oxychlorure de zinc et d'ammonium cristallisé. Ces cristaux se déposent sur le zinc, et finissent par augmenter la résistance de la pile et rendre irrégulière l'usure du zinc. Les cristaux n'adhèrent pas au zinc si l'on ajoute au liquide une certaine quantité de chlorure de zinc, et mieux encore du chlorure de zinc avec un peu de bichlorure de mercure ; ces mélanges ont de plus l'avantage d'empêcher la production des sels grimpants qui finissent par établir des courts circuits et détériorer les contacts. M. Gaiffe em-

ploie même une simple solution de chlorure de zinc.

L'adhérence des cristaux est moins à craindre lorsque le zinc est amalgamé : dans tous les cas, il ne faut pas employer du zinc trop impur, qui finirait par se dissoudre dans le chlorhydrate d'ammoniaque. Ce sel doit être pur, et surtout exempt de sels de plomb (le sel ammoniac du commerce en contient souvent) ; un dépôt de plomb sur le zinc aurait pour conséquence la formation de couples locaux et par suite une usure du zinc en circuit ouvert.

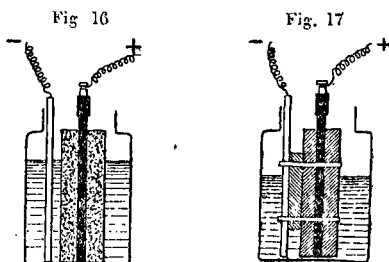
Quant au bioxyde de manganèse, il est peu à peu transformé en oxydes inférieurs. L'état physique de ce corps a une grande influence sur les qualités de la pile : celui qui convient le mieux est non pas une poudre amorphe mais composé de petits cristaux. Le rôle du charbon mélangé au bioxyde n'est pas facile à expliquer nettement : il a pour effet de diminuer la résistance et de rendre plus régulière la réduction de l'oxyde.

Les nombreux appareils construits sur ce principe peuvent être rapportés aux types suivants :

1° *Pile à vase poreux* (fig. 16). — Le mélange de bioxyde de manganèse et de charbon, tassé autour du pôle positif, est placé dans un vase en porcelaine non vernie. Ce mélange peut être protégé

à la partie supérieure par une couche de cire à cacheter percée de trous pour la sortie de l'air. Le pôle négatif est un simple crayon de zinc. La résistance de cet élément est un peu grande (de l'ordre de 1ω).

2° *Pile à agglomérés* (fig. 17). — Le pôle positif est formé d'un charbon plat auquel on accole, au moyen de bracelets en caoutchouc, une ou plu-



sieurs plaques agglomérées formées d'un mélange fortement comprimé de bioxyde de manganèse, de charbon et d'un peu de gomme laque ou de résine.

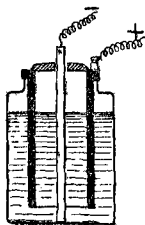
La résistance des éléments ainsi constitués est moindre que celle des piles à vase poreux. Le plus souvent on emploie le zinc en bâton ; mais en se servant d'un zinc annulaire analogue à celui des piles Bunsen on abaisse encore la résistance, qui peut descendre jusqu'à $0\omega,15$. Lors

qu'une plaque agglomérée est épuisée, rien n'est plus facile que de la changer.

3° *Pile à zinc central et pôle positif annulaire* (Leclanché-Barbier) (fig. 18).

— Le pôle positif est un cylindre creux aggloméré, composé comme les plaques de l'élément précédent; il est muni d'une tête métallique portant une borne de serrage. Le zinc, sous forme de crayon, occupe la partie centrale. Grâce à la disposition symétrique de l'élément l'usure du zinc et de l'aggloméré se font d'une manière symétrique.

Fig. 18



4° *Piles à liquide immobilisé*. — Lorsque la pile est destinée à être transportée, il est commode d'immobiliser le liquide. Ce procédé est applicable en principe à toutes les formes de pile au manganèse, mais la forme à dépolarisant annulaire convient particulièrement, à cause de la facilité avec laquelle on peut boucher l'élément. Diverses substances ont été proposées pour immobiliser la dissolution de chlorhydrate d'ammoniaque.

La maison Leclanché emploie la gelée végétale extraite de l'agar-agar. Cette substance est dissoute à chaud, avec la quantité voulue de sel; on

verse dans l'élément le liquide ainsi obtenu qui se prend en masse par refroidissement.

Dans l'*élément sec* Leclanché-Barbier, un vase cylindrique en zinc constitue le pôle positif. Le pôle négatif est au centre : l'espace annulaire qui sépare les deux pôles est rempli d'une pâte de plâtre et de sel ammoniac.

On a utilisé dans le même but diverses espèces de cellulose. Dans la *pile-bloc* (système P. Germain) le pôle négatif est constitué par deux plaques de zinc amalgamé ; entre elles est placé le pôle positif constitué par une plaque de charbon entourée de bioxyde de manganèse et de charbon en grains. Entre chaque lame de zinc et le pôle positif, on comprime une couche de cellulose spéciale extraite de la noix de coco (cofferdam) imprégnée de chlorhydrate d'ammoniaque. Le tout est enfermé dans une boîte étanche en chêne, munie de deux bornes reliées aux électrodes. La pile est inaltérable en circuit ouvert et très facilement transportable. La résistance interne est faible.

Quelle que soit la forme de l'élément, sa force électromotrice en circuit ouvert est toujours voisine de 1^v,5 à 1^v,6. Lorsqu'on ferme le circuit, la force électromotrice conserve d'abord sensiblement la même valeur, mais elle ne tarde pas

à baisser d'autant plus vite que la résistance extérieure est plus faible, et par suite le courant plus intense. La résistance de la pile n'augmente pas d'une façon appréciable. Lorsqu'on interrompt le courant, la pile se dépolarise peu à peu; mais si le courant a passé pendant un assez grand nombre d'heures, il faut très longtemps pour que la pile reprenne ses propriétés primitives.

Les expériences suivantes ont été faites sur deux types de pile :

- A. Pile à vase poreux : hauteur du vase poreux 14^{cm}
 Volume total du vase extérieur 1 litre

La résistance, un peu variable d'un élément à l'autre, et d'environ 1ω , et la force électromotrice $1^v,55$ lorsque l'élément est neuf.

- B. Pile à pôle positif annulaire, mêmes dimensions.

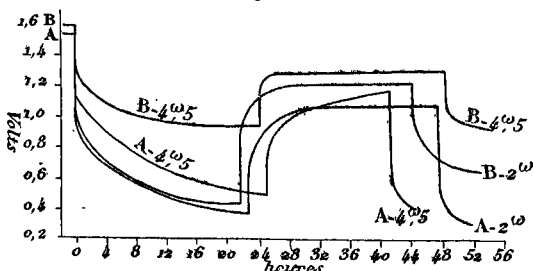
La résistance est à peu près la même, et la force électromotrice un peu plus grande (1,60).

Le circuit a été fermé sur une résistance extérieure de 2ω ou de $4\omega,5$. On a observé la polarisation et la dépolarisation de l'élément.

Les courbes de la *fig.* 19 résument les expériences dans lesquelles le courant a passé pendant vingt-quatre heures environ. On voit que pour les éléments à vase poreux (A), le courant, même

sur la résistance de $4\omega,5$, a baissé de plus de moitié. Après un repos de vingt-quatre heures, ils sont loin d'avoir repris leur force électromotrice,

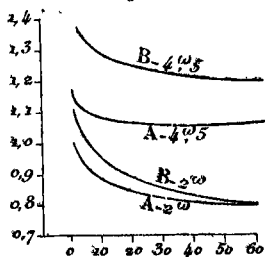
Fig. 19



et restent très polarisables. Les piles à pôle positif annulaire (B) se comportent mieux ; la dépolarisation est surtout plus rapide et plus complète.

La fig. 20 se rapporte à des expériences d'une

Fig. 20



heure de durée ; on voit que, pendant ce laps de temps, l'affaiblissement n'est pas bien grand, même pour des courants de près de $0^a,5$. De plus, après un repos de vingt-quatre heures,

la dépolarisation est à peu près complète, surtout pour les piles à dépolarisant annulaire.

On peut même, avec des éléments à faible résistance (plaques agglomérées et zinc annulaire), obtenir pendant un instant des courants de plusieurs ampères. Des éléments de ce genre sont employés pour l'inflammation des torpilles.

Les piles au manganèse sont peut-être actuellement les plus employées. Cela tient à ce qu'elles satisfont à toutes les conditions que l'on exige le plus souvent d'une pile : durée presque indéfinie en circuit ouvert, absence presque complète d'entretien, innocuité des produits. On les emploie constamment comme piles de sonnerie, de télégraphe, pour les besoins de l'armée et de la marine, en un mot pour toutes les applications qui ne demandent que des courants d'intensité modérée, et dans lesquelles le service est coupé par de longues périodes de repos. Dans toutes ces applications, le prix de revient de l'énergie est de peu d'importance ; il serait considérable avec ce genre de piles, qui consomment, non pas des produits bruts, mais des objets manufacturés ; mais c'est bien rarement, aujourd'hui, qu'on emploie la pile comme véritable source d'énergie.

Signalons enfin une propriété curieuse des piles au manganèse : le dépolarisant épuisé

peut être régénéré par le passage d'un courant en sens inverse.

Pile à oxyde de cuivre (de Lalande et Chaperon). — Les éléments constitutifs de cette pile sont :

Zinc, solution de potasse caustique, oxyde de cuivre, cuivre.

En circuit ouvert, l'usure est nulle ; il faut seulement éviter l'absorption de l'acide carbonique de l'air par la potasse. Lorsqu'on ferme le circuit, le zinc se dissout sous forme de zincate de potasse, et l'oxyde de cuivre est réduit.

Dans le modèle le plus récent construit par la maison de Branville, l'oxyde de cuivre est sous forme d'aggloméré, appliqué contre une plaque de tôle cuivrée qui forme le pôle positif. Le zinc, de forme rectangulaire, est disposé parallèlement, à une petite distance de l'aggloméré. Le tout plonge dans un vase de verre contenant une dissolution de potasse.

Le petit modèle comprend un seul zinc et un seul aggloméré ; le moyen modèle, deux zincs comprenant entre eux un aggloméré ; le grand modèle, trois zincs et deux agglomérés. La force électromotrice en circuit ouvert est d'environ 0^v,9. Elle reste très sensiblement constante pendant

la décharge, même ininterrompue, de l'élément. La résistance interne est très faible : respectivement $0\omega,18$, $0\omega,046$ et $0\omega,025$ pour les trois modèles. Elle augmente sensiblement à mesure que la solution de potasse s'épuise. Ces éléments peuvent fournir, sans être rechargés, une quantité d'électricité relativement grande : leurs capacités sont soixante-quinze, trois cents et six cents ampères-heure. D'après le constructeur, les régimes normaux de décharge sont respectivement, un, trois à cinq et six ampères, pouvant aller en régime forcé jusqu'à quatre, douze et vingt-cinq ampères. Mais lorsque le courant dépasse le régime normal, la capacité diminue un peu.

En résumé, cette pile peut fournir des courants intenses, constants et de longue durée. Elle peut rendre des services pour des expériences de laboratoire lorsqu'on ne dispose pas d'une batterie d'accumulateurs. Il ne faudrait pas songer à l'employer pour un usage qui exige une dépense un peu sérieuse d'énergie, comme l'éclairage, même sur une très petite échelle : au prix où le constructeur livre le zinc et les agglomérés, le kilowatt-heure revient environ 25 francs ; une lampe de dix bougies coûterait $0^{\text{fr}},80$ par heure.

La pile de Lalande et Chaperon est réversible. Cette propriété a été utilisée pour la construction d'accumulateurs.

Citons encore, parmi les piles à oxydes, la pile Gouy, à l'oxyde de mercure, sur laquelle nous reviendrons à propos des piles étalons.

IV. PILES DANIELL ET ANALOGUES

Pile Daniell. — Le passage du courant dans cette pile, dont nous avons déjà indiqué la constitution, produit la réaction



Elle dégage 25,3 calories si les solutions sont étendues ; ce qui correspond à 1^v,10.

En fait, la force électromotrice dépend de l'état de la surface du cuivre, et surtout du degré de concentration des solutions de sulfates. La force électromotrice augmente un peu lorsque la solution de sulfate de cuivre devient plus dense, et diminue légèrement lorsque l'on accroît la densité du sulfate de zinc. Mais ces variations sont peu de chose : elles n'ont d'importance que lorsque la pile doit être employée comme étalon ; nous y reviendrons dans le chapitre suivant. En

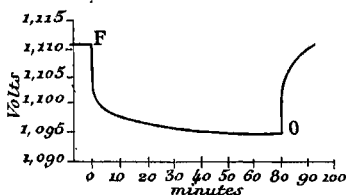
fait, on peut toujours admettre que la force électromotrice d'un élément Daniell est comprise entre 1^v,06 et 1^v,15. Dans cette pile, il y a très sensiblement équivalence entre l'énergie chimique mise en jeu et l'énergie électrique produite.

La consommation théorique est, par ampère-heure, 1^{gr},21 de zinc et 4^{gr},66 de sulfate de cuivre cristallisé ($\text{SO}^4\text{Cu} + 5\text{H}^2\text{O}$). La consommation réelle diffère très peu de ces chiffres si l'on empêche la diffusion des liquides. En même temps il se déposera 1^{gr},17 de cuivre.

Si la pile est employée à un usage industriel, on peut regarder sa force électromotrice comme indépendante du courant qui la traverse. Cependant, elle n'est pas complètement exempte de phénomènes de polarisation : lorsqu'on ferme la pile sur une résistance, même considérable, la différence de potentiel aux pôles baisse progressivement, et tend vers une limite. L'expérience suivante a été faite sur une pile Daniell à vase poreux, ayant 0^{oh},65 de résistance ; la surface utile du cuivre était de 150 centimètres carrés et la force électromotrice en circuit ouvert 1^v,1119. La pile a été fermée sur une résistance de cent ohms. La variation de la différence de potentiel aux pôles est représentée, en fonction du temps, par la courbe de la *fig.* 21.

On voit qu'au bout d'une heure environ, la différence de potentiel aux pôles, et, par suite, l'intensité du courant, a atteint une valeur sta-

Fig. 21



tionnaire. Si l'on admet que la résistance de la pile est restée constante (0^ω,65), la force électromotrice de la pile est alors

$$1^{\text{v}},0950 \left(1 + \frac{0,65}{100} \right) = 1^{\text{v}},1022$$

au lieu de 1^v,1119, soit une diminution de 0^v,0097. Lorsque la pile est ouverte, la force électromotrice augmente peu à peu, jusqu'à reprendre sa valeur primitive.

Ces petites variations sont à considérer lorsqu'on veut se servir de la pile pour obtenir un courant parfaitement constant : on n'obtient un courant réellement constant qu'au bout d'un temps plus ou moins long. Remarquons en passant qu'un accumulateur donne, à ce point de vue, de bien meilleurs résultats.

Les nombreuses formes de la pile Daniell diffèrent surtout par la manière dont les solutions sont séparés l'une de l'autre.

Pile à vase poreux. — Les deux solutions sont séparées par un vase en porcelaine non vernie, comme dans la pile Bunsen. Le zinc peut être placé à l'intérieur ou, plus souvent, à l'extérieur. Il faut, lorsque la pile fonctionne, réparer les pertes continuelles de sulfate de cuivre. On peut pour cela mettre au contact de la solution des cristaux de sulfate de cuivre, en sorte que la solution reste saturée. Ces cristaux seront placés de préférence à la surface du liquide dans une rigole spéciale, ou dans un ballon renversé, ou plus simplement encore, dans un entonnoir.

En même temps, la solution de sulfate de zinc se charge de plus en plus de ce sel, qui finirait par cristalliser. Il vaut mieux empêcher le dépôt de sel solide, en remplaçant de temps en temps une partie de la solution par de l'eau pure.

Divers auteurs ont proposé de remplacer le vase poreux par une enveloppe en papier parchemin. La pile coûte moins cher et sa résistance est moindre. M. Carré a construit des piles de ce genre, dont la résistance ne dépasse pas $0^{\omega},1$, qu'il employait à la production de cou-

rants intenses. On a, d'ailleurs, proposé plusieurs dispositions permettant d'employer la pile Daniell à cloison poreuse à l'éclairage domestique. Sous le nom de photogène, M. Barriet a construit une pile Daniell à vase poreux, dans laquelle l'élimination du sulfate de zinc et l'introduction du sulfate de cuivre se font d'une manière automatique suivant les besoins de la consommation. La pile fonctionne à courant constant et sert à charger une batterie d'accumulateurs, dont une partie est toujours en charge, pendant que les autres fournissent à la consommation. D'après l'auteur, la dépense du zinc serait couverte par la vente du cuivre déposé. On ne dépenserait donc que du sulfate de cuivre. Si l'on admet une consommation de ce sel de 5 grammes par ampère-heure (le chiffre théorique est 4^{gr},66), et une différence de potentiel aux pôles de 0^v,8, on dépensera par kilowatt-heure, 6^{kg},25 de sulfate de cuivre, coûtant environ 5 francs. La dépense en sulfate de cuivre serait d'à peu près 0^{fr},15 par heure pour une lampe de dix bougies.

Pile à gravité. — Dans les piles à cloison poreuse, il est impossible d'empêcher une diffusion assez rapide des liquides. La pile ne peut pas rester montée, même quelques jours, sans

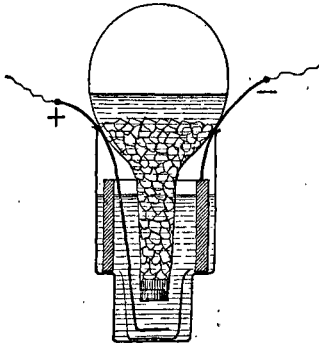
qu'on soit obligé de renouveler les liquides et de nettoyer le zinc. Toutes les fois que l'on désire un appareil n'ayant à fournir que des courants assez faibles, et qui puisse rester longtemps en service sans aucune surveillance, on peut se servir de piles Daniell dans lesquelles les deux liquides sont séparés grâce à leur différence de densité,

La solution saturée à 15° de sulfate de cuivre a pour densité 1,17 ; celle de sulfate de zinc 1,44. Si donc on voulait se servir de solutions saturées, il faudrait placer le zinc au fond. On préfère employer le sulfate de cuivre à l'état de solution saturée, placée au fond du vase ; la solution de sulfate de zinc ne devra jamais atteindre une densité égale à 1,17.

Dans la pile Callaud, le sulfate de cuivre en cristaux est placé au fond d'un vase de verre, primitivement plein d'eau pure. Le pôle positif est constitué par un fil de cuivre recouvert de gutta-percha, qui vient s'épanouir en une spirale de cuivre nu au fond du vase. Le zinc est placé à la partie supérieure. Au début, la résistance de l'élément est très grande, mais elle diminue très vite, grâce à la formation de sulfate de zinc. On peut aussi charger la pile, dès le début, avec une solution faible de sulfate de zinc.

Un grand nombre de piles ne diffèrent de celle-là que par des détails insignifiants. Citons

Fig. 22



la pile de Meindinger (*fig. 22*), dans laquelle le sulfate de cuivre cristallisé est placé dans un ballon renversé, imparfaitement bouché par un bouchon de liège.

Dans d'autres appareils on ralentit la diffusion des liquides en interposant entre eux une couche épaisse de sable. M. d'Arsonval a fait remarquer que l'on obtient de meilleurs résultats en employant un lit de noir animal, qui a la propriété d'absorber les sels de la dissolution qui le baigne.

Lord Kelvin utilise à la fois, pour empêcher la diffusion, la différence de densité des solutions et les propriétés d'une cloison poreuse. Sa pile se compose de vases plats, en bois doublé de plomb. Au fond du vase est une feuille de cuivre, recouverte de cristaux de sulfate de cuivre et d'une solution saturée de ce sel. Le

zinc, en forme de grille, est supporté par quatre cales en bois, et plonge dans la dissolution de sulfate de zinc. Les deux liquides sont séparés par une feuille de papier parchemin. Pour réunir les éléments en tension, il suffit de les superposer. On a ainsi une pile de grande force électromotrice, de faible résistance, et qui tient fort peu de place. On s'en sert en Angleterre pour le service des câbles.

Pile Trouvé. — Cette pile est imitée de la pile à colonne de Volta. Chaque élément se compose d'un disque de cuivre, recouvert de quelques épaisseurs de papier buvard humide imprégné de sulfate de cuivre, puis de quelques épaisseurs d'un papier semblable imprégné de sulfate de zinc, et enfin d'un disque de zinc. Plusieurs éléments peuvent être enfilés dans une tige en cuivre recouverte d'ébonite. Cette pile ne peut évidemment pas fournir une bien grande quantité d'énergie sans avoir besoin d'être complètement rechargée. Elle a le mérite de tenir fort peu de place et d'être facilement transportable. M. Trouvé propose de l'utiliser pour des usages thérapeutiques et pour la télégraphie militaire.

Nous étudierons dans le chapitre suivant plusieurs autres formes de la pile Daniell, spéciale-

ment combinées pour servir d'étalon de force électromotrice.

On remplace quelquefois par de l'acide sulfurique dilué le sulfate de zinc de la pile Daniell. Cette substitution ne présente que des inconvénients,

La pile Daniell peut servir de type à une classe très nombreuse de piles, constituées par deux sels de même acide mais de métaux différents, et de pôles des métaux correspondants. Quelques-unes de ces piles ont reçu des applications.

Autres piles aux sulfates. — La pile de Marié-Davy est composée de zinc, sulfate de zinc, sulfate mercurieux, mercure. Le pôle positif est, en réalité, formé par une baguette de charbon entourée d'une pâte de sulfate mercurieux et d'eau : on sait que ce sel est à peine soluble dans l'eau. Le tout est placé dans un vase poreux, en sorte que la disposition générale est identique à celle d'une pile Bunsen. Lorsque la pile a fonctionné un certain temps, on trouve du mercure au fond du vase poreux. La force électromotrice est d'environ 1^v,45.

L'avantage de cette pile sur la pile Daniell est que la diffusion n'y produit aucun effet nui-

sible ; le liquide du vase poreux est de l'eau presque pure, et la petite quantité de sulfate mercurieux qui peut venir au contact du zinc n'a d'autre effet que de le recouvrir d'une couche d'amalgame.

Cette pile se polarise par le passage d'un courant un peu intense : le liquide qui entoure le pôle positif est, en réalité, très pauvre en sel de mercure, et la lente dissolution du sel solide ne peut pas suffire à la consommation.

La pile Marié-Davy a été employée pour le service des télégraphes. Elle est abandonnée aujourd'hui, à cause sans doute du prix élevé des sels de mercure et des dangers que présente leur emploi. Nous la retrouverons à peine modifiée par Latimer-Clark, comme étalon de force électromotrice.

Le sulfate mercurieux peut être remplacé par du sulfate mercurique, qui est plus soluble, ce qui donne à l'élément une moindre résistance ; ce sel est, d'ailleurs, décomposé partiellement par l'eau, en sorte que le liquide est toujours acide. La force électromotrice est à peu près la même que celle de l'élément au sulfate mercurieux. On peut même supprimer le vase poreux et faire plonger les deux pôles dans la solution mercurique, mais alors il faut éviter d'aban-

donner la pile montée en circuit ouvert, car au bout d'un temps assez court tout le sulfate mercurique serait décomposé par le zinc. Il faut, comme dans les piles au bichromate à un seul liquide, séparer le zinc du liquide lorsque le service est interrompu. Des appareils de ce genre sont utilisés pour les usages médicaux. Dans la pile de M. Trouvé, cette émerision du zinc se fait par renversement du vase, qui est en ébonite, et complètement clos.

M. Gaiffe construit cette pile sous plusieurs formes. La plus simple se compose d'un charbon et d'un zinc plats, placés horizontalement dans un vase en forme de cuvette. Pour faire fonctionner l'appareil, on met dans la cuvette de l'eau et une pincée de sulfate mercurique ; ce qui reste de ce sel à la fin de la séance est sacrifié si l'on n'a pas soin de retirer les zincs. Les éléments sont associés par deux ou trois en tension dans une cuvette à plusieurs compartiments.

Un autre modèle, constitué d'une manière analogue, comporte en outre un réservoir dans lequel on fait écouler le liquide lorsque la pile est au repos.

Enfin, un modèle portatif est constitué par un crayon de zinc central et un charbon annulaire ;

lorsque la pile est au repos on protège le zinc par une sorte de cloche à air qui l'isole du liquide mercurique.

La pile aux sulfates de zinc et de cadmium a été employée par J. Regnauld et par M. Berthelot. Sa force électromotrice est $0^v,34$.

Piles aux chlorures. — Les combinaisons zinc-mercure et zinc-plomb ont été proposées comme étalon de force électromotrice (voir le chapitre suivant).

La pile aux chlorures de zinc et d'argent est construite par M. GaiFFE pour les usages médicaux. Le chlorure d'argent, qui est insoluble, est fondu ou tassé autour d'un pôle positif en argent. Dans un des modèles le liquide est immobilisé par du papier buvard ; dans un autre modèle, le liquide n'est introduit dans la pile qu'au moment où on veut s'en servir. La dissolution de chlorure de zinc peut être remplacée par une solution de sel marin. Il est clair que l'emploi d'une substance aussi coûteuse que le chlorure d'argent n'est acceptable que dans un appareil destiné à fournir un débit très faible. La force électromotrice est d'un volt environ.

M. Warren de la Rue a construit une pile

formée de plusieurs milliers d'éléments analogues au précédent ; ces éléments groupés en tension donnent des effets électrostatiques remarquables. Le pôle positif est formé d'un ruban d'argent entouré de chlorure d'argent fondu ; il plonge, ainsi qu'un bâton de zinc, dans une solution de chlorhydrate d'ammoniaque. La force électromotrice est, d'après Lord Rayleigh, 0^v,99. La pile ainsi construite ne rentre pas, à proprement parler, dans la catégorie des piles analogues à la pile Daniell : les réactions qui se passent au pôle négatif lorsqu'on ferme le circuit sont probablement les mêmes que dans les piles Leclanché. En circuit ouvert, la consommation est nulle.

CHAPITRE VI

ÉTALONS DE FORCE ÉLECTROMOTRICE

La construction d'un bon étalon de force électromotrice est très importante pour l'exactitude et la commodité des mesures électriques. Les quantités que l'on rencontre le plus souvent dans les mesures électriques sont : des intensités de courant, I ; des différences de potentiel, E ; et des résistances, R . On a choisi pour les mesurer des unités appelées ampère, volt, ohm. Ces unités sont théoriquement rapportées aux unités fondamentales de longueur, temps et masse, mais d'une manière trop compliquée pour que l'on puisse pratiquement rapporter les grandeurs électriques aux unités fondamentales, comme on le fait, par exemple, pour les surfaces ou les vitesses. Il faut donc, de toute nécessité, avoir une représentation matérielle plus directe des unités électriques. D'ailleurs,

les trois quantités E , I , R sont liées par la relation très simple $E = IR$. Il suffit donc d'avoir une représentation matérielle de deux des unités. Le Congrès de Chicago a choisi l'ohm et l'ampère.

L'*ohm international* est la résistance d'une colonne cylindrique de mercure à 0° ayant une longueur de $106^{\text{cm}},3$ et une masse de $14^{\text{gr}},4521$.

On a bien là une représentation matérielle de l'unité de résistance, dont on peut faire des copies, comme on fait des copies du mètre ou du kilogramme.

L'*ampère international* est l'intensité d'un courant qui dépose $0^{\text{gr}},00118$ d'argent par seconde.

Lorsqu'un fil ayant une résistance de 1 ohm international est traversé par un courant de 1 ampère international, la différence de potentiel qui existe entre ses extrémités est par définition de 1 volt international.

Malheureusement, le courant de 1 ampère n'est pas susceptible d'une véritable représentation matérielle ⁽¹⁾; la mesure directe d'un cou-

(1) Un électrodynamomètre-balance, taré au moyen du voltamètre à argent, peut être considéré comme constituant une véritable copie de l'ampère international, à la condition que l'appareil ne subisse avec le temps aucune variation dans sa forme géométrique.

rant au moyen du voltamètre à nitrate d'argent est une opération fort délicate, dans laquelle il parait difficile d'atteindre une précision de $\frac{1}{10\ 000}$.

Si, au contraire, on arrive à construire une pile étalon parfaite, on aura une véritable représentation matérielle du volt ; cet étalon et une copie de l'ohm suffiront pour rapporter toutes les mesures électriques aux unités fondamentales.

Grâce à une longue série de patientes recherches, ce problème peut être considéré comme à peu près résolu.

Les piles étalons sont employées toujours en circuit ouvert, ou avec des courants très faibles, parce qu'on n'a pas encore trouvé de pile dont la force électromotrice reste absolument indépendante du courant qui la traverse.

Une pile étalon devra satisfaire aux conditions suivantes :

1° La valeur de sa force électromotrice ne doit pas se modifier spontanément avec le temps. Il faut, pour cela, éviter toute modification spontanée dans l'appareil, telles que diffusion des liquides, variation de leur degré de concentration.

2° La pile doit reprendre la même force électromotrice lorsqu'elle se retrouve à la même température.

3° Toutes les piles construites sur le même modèle doivent avoir la même force électromotrice.

Une pile qui ne satisferait pas à cette dernière condition, ou même qui subirait avec le temps des variations extrêmement lentes, pourrait encore rendre des services comme étalon secondaire, à la condition de l'étalonner une fois pour toutes, ou à des intervalles éloignés.

Une condition indispensable, à laquelle les constructeurs n'ont peut-être pas donné assez d'attention, est l'isolement parfait des pôles de la pile. Sur une pile de 1 000 ω de résistance, une dérivation de 10 Ω entre les pôles, produira un abaissement de force électromotrice de $\frac{1}{10\ 000}$. Une résistance intérieure trop grande est, à ce point de vue, une mauvaise condition.

Les piles proposées comme étalon appartiennent presque toutes au même type que la pile Daniell. La force électromotrice d'une pareille pile, construite dans des conditions bien déterminées, et avec des produits toujours identiques à eux-mêmes, peut dépendre :

- 1° De l'état de la surface des métaux.
- 2° Du degré de concentration des solutions.
- 3° De la température.

La première cause de variations est en grande partie éliminée pour l'un des pôles en prenant

le mercure pour l'un des métaux. Dans tous les cas, on l'atténue beaucoup en se servant de métaux amalgamés. L'emploi du mercure comme pôle positif a un autre avantage ; c'est qu'il devient inutile de séparer les deux liquides par un vase poreux, surtout si le sel de mercure employé est peu soluble ; on peut employer une solution unique contenant les deux sels ; la présence, au contact du mercure, du sel de l'autre métal n'a pas d'inconvénient sérieux ; quant au sel de mercure, il ne peut subsister en présence de l'autre métal ; il est décomposé par ce métal, ce qui a seulement pour effet d'accroître un peu la quantité de mercure contenue dans l'amalgame, et ne produit aucune variation appréciable de la force électromotrice.

La deuxième cause de variation est la plus importante ; c'est à celle-là que l'on doit rapporter la plupart des divergences constatées sur certaines piles par divers observateurs. Dans certains éléments, on s'efforce d'employer des solutions ayant toujours le même degré de concentration, et ce degré peut être défini par la proportion de sel solide, ou par la densité de la solution, ou par la température à laquelle le liquide est saturé. Il faut remarquer cependant, que rien n'est plus sujet à variation que le degré

de concentration d'une dissolution saline, et il suffit parfois d'une différence très faible dans la proportion de sel dissous pour produire une variation appréciable de la force électromotrice. Aussi ce procédé paraît-il peu recommandable. Il est à la fois plus simple et plus sûr, lorsqu'on le peut, d'employer des dissolutions saturées, et maintenues saturées à toutes les températures usuelles par l'addition d'un excès de sel solide. La force électromotrice n'est plus alors fonction que de la température. Il est vrai que le coefficient de variation de la force électromotrice avec la température se trouve augmenté, parce qu'une variation de température produit une variation corrélative du degré de concentration. Mais il n'y a pas à cela grand inconvénient, pourvu que l'influence de la température ait été étudiée avec soin, et que la température de l'élément puisse être exactement connue. Le mieux, pour des expériences de haute précision, sera d'opérer toujours à la même température, par exemple, celle de la glace fondante, comme l'a fait M. Limb dans ses mesures absolues de forces électromotrices.

La lumière exerce une action sensible sur la plupart des piles. Il faudra se mettre à l'abri de cet effet.

Nous étudierons successivement :

- I. Les piles du genre Daniell, aux sulfates.
- II. Les piles du genre Daniell, aux chlorures.
- III. Piles diverses appartenant à d'autres types.

I. PILES AUX SULFATES

Pile Latimer-Clark. — Les éléments constituant de cette pile sont :

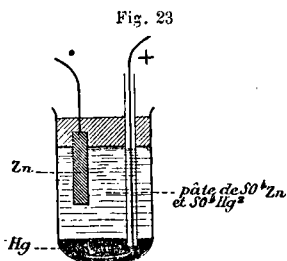
Zinc, solution saturée de sulfate de zinc et de sulfate mercurieux, mercure.

Ainsi que nous l'avons expliqué, il n'y a aucun inconvénient à employer un liquide unique contenant à la fois les deux sulfates ; il en résulte, au contraire, une simplification notable dans la construction. Le sulfate mercurieux, d'ailleurs très peu soluble, ne subsistera pas au contact du zinc, en sorte que la véritable composition de cette pile sera :

Zinc, solution saturée de sulfate de zinc, solution saturée de sulfate de zinc et de sulfate mercurieux, mercure.

Sous la forme primitive décrite par Latimer-Clark, la pile était construite de la façon suivante (*fig. 23*). Au fond d'un tube de verre se trouve du

mercure pur dans lequel plonge un fil de platine protégé, sauf à son extrémité, par un tube de

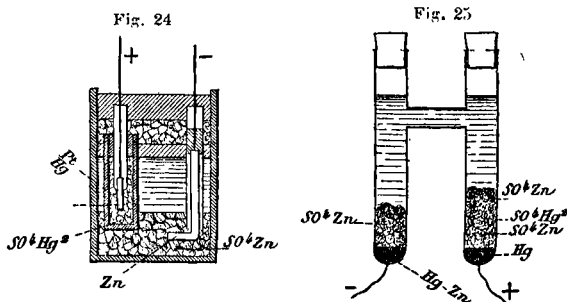


verre. Au-dessus se trouve une pâte formée de sulfate mercurieux, de sulfate de zinc, et de solution saturée de ce sel. Dans cette pâte plonge un bâton de zinc, auquel

est soudé un fil formant le pôle négatif. L'élément est ordinairement noyé dans une masse de paraffine d'où émergent les fils communiquant avec les électrodes.

Cette forme d'élément, facilement transportable, est encore souvent utilisée. Elle présente cependant certains inconvénients : des fragments de zinc peuvent tomber dans le mercure, et diminuer beaucoup la force électromotrice. La température de l'élément est difficile à déterminer. La présence continuelle de sulfate mercurieux sur le zinc produit dans l'appareil une réaction chimique continuelle, à laquelle il faut peut-être attribuer de petites variations brusques et irrégulières que subit la force électromotrice.

Feussner a indiqué une forme plus compliquée, et qui parait préférable; elle est utilisée en Allemagne (*fig. 24*). Le zinc plonge dans une dissolution concentrée de sulfate de zinc; il est séparé du pôle positif par un vase poreux. Le pôle positif est constitué par un fil de platine



amalgamé, qui remplace le mercure, pour rendre l'élément transportable, et qui plonge dans la pâte de sulfate de zinc et de sulfate mercurieux.

La forme la plus rationnelle est celle qui a été décrite par Lord Rayleigh sous le nom de pile en H (*fig. 25*).

Ces piles ont été l'objet d'un grand nombre de travaux, et en particulier de recherches très étendues de M. Kahle. Ce physicien a montré que lorsque la pile en H est construite avec des produits parfaitement purs, sa force électro-

motrice est parfaitement constante, et qu'il n'existe pas entre les divers éléments de différences de plus de $\frac{1}{10\ 000}$ de volt. Les piles du modèle de Feussner et surtout celles de la forme primitive présentent des irrégularités plus grandes; les différences atteignent cependant bien rarement le millième de volt. Voici quelques renseignements sur les précautions à prendre.

Le *mercure* doit être parfaitement pur et surtout exempt de métaux plus électro-positifs. Un long séjour dans un liquide acide paraît suffisant pour éliminer complètement ces métaux. Je n'ai pas trouvé de différence entre les piles construites avec du mercure ainsi purifié et celles qui contenaient du mercure ayant subi en outre deux distillations.

L'*amalgame de zinc* employé par M. Kahle est formé de : mercure 9, zinc 1. Pour l'obtenir, il faut laisser ensemble, à une température supérieure à 100°, le mercure pur avec le zinc pur préalablement décapé par immersion dans un liquide acide. Le zinc pur du commerce peut être employé sans autre traitement. On peut aussi obtenir l'amalgame de zinc en électrolysant une solution de sulfate de zinc pur, l'électrode négative étant constituée par du mercure pur.

L'amalgame à 10 % de zinc est solide à la température ordinaire, mais il fond au-dessous de 100°. Il est introduit fondu dans le tube ; sa surface doit être parfaitement propre.

D'après M. Kahle, on obtient des résultats moins réguliers en employant du mercure sur lequel nagent des fragments de zinc amalgamés superficiellement.

Le *sulfate de zinc* pur du commerce contient surtout comme impureté du sulfate de fer dont il est presque impossible de le débarrasser par cristallisation ; il est, de plus, légèrement acide. M. Kahle élimine le fer en électrolysant la solution portée à 60° par un courant très faible ; le fer se dépose au pôle positif sous forme de sesquioxyde. On élimine ensuite l'acide libre par digestion avec des copeaux de zinc.

On arrive plus simplement au même résultat par la méthode de M. Gouy, qui a l'avantage d'éliminer aussi les chlorures : on fait bouillir la dissolution concentrée avec quelques millièmes d'oxyde d'argent.

Après refroidissement, on filtre et on laisse digérer pendant vingt-quatre heures avec des copeaux de zinc.

L'élimination de l'acide libre est la partie la plus importante de cette opération : il suffit de

la moindre trace d'acide pour faire baisser la force électromotrice de $\frac{1}{1\ 000}$ de volt.

Enfin le *sulfate mercurieux* doit être absolument exempt de sulfate mercurique et de sels basiques ; la présence de ces corps a pour effet d'abaisser la force électromotrice. M. Kahle les élimine par une série de lavages à l'eau légèrement acidulée par de l'acide sulfurique, suivis de lavages à l'eau pure. Il ne faut pas oublier que le sulfate mercurieux n'est pas un corps très stable ; il se décompose partiellement dans l'eau bouillante. Certains éléments sont préparés avec une pâte faite à chaud ; c'est là une mauvaise pratique, parce qu'on s'expose à obtenir des sels basiques avec mise en liberté d'acide, et, par suite, à avoir une force électromotrice trop faible.

Il est nécessaire que le liquide soit saturé de sulfate de zinc au contact des deux métaux, et, en outre, de sulfate mercurieux au contact du mercure. Pour cela, on recouvre le mercure d'une pâte obtenue en broyant à *froid* du sulfate de zinc et du sulfate mercurieux avec un peu de solution saturée de sulfate de zinc. M. Kahle incorpore à cette pâte du mercure, qui, d'après lui, donne de la stabilité au sulfate mercurieux. Par dessus cette pâte, on dispose

une couche de sulfate de zinc cristallisé ; on dépose aussi une couche de ces cristaux sur l'amalgame de zinc. L'élément est enfin rempli d'une dissolution saturée de sulfate de zinc. A toutes les températures usuelles, il devra rester un excès de sulfate de zinc ; si la solution cessait d'être saturée, la force électromotrice prendrait une valeur supérieure à la valeur normale ; par refroidissement, cette solution pourrait devenir sursaturée (comme cela est arrivé dans certaines expériences de Lord Rayleigh), et alors la force électromotrice serait trop faible.

Lorsqu'il veut rendre l'élément transportable, M. Kahle remplace le mercure par du platine amalgamé, et remplit tout l'élément avec la pâte dont nous venons d'indiquer la composition.

Lorsque l'élément vient d'être construit, sa force électromotrice est généralement un peu supérieure à la valeur normale ; il faut quelques semaines pour qu'elle prenne sa valeur définitive.

Influence de la température. — Cette influence est considérable ; la force électromotrice diminue à mesure que la température s'élève. Les résultats trouvés par divers observateurs sont, d'ailleurs, parfaitement concordants.

Supposons que la température oscille de petites quantités autour d'une valeur moyenne θ . On pourra représenter la force électromotrice à la température t par une expression de la forme

$$E_t = E_\theta [1 - \alpha(t - \theta)].$$

Nous appellerons α le coefficient de température rapporté à la température initiale θ .

Helmholtz a trouvé $\alpha = 0,00082$ (sans indication de la température θ). Lord Rayleigh $\alpha = 0,00077$ pour $\theta = 15$.

D'après M. Pellat, E_t est fonction linéaire de t entre 0 et 25° , et l'on a $E_t = E_0(1 - 0,000781 t)$, ce qui donne pour $\theta = 15$ $\alpha = 0,000790$.

M. Kahle représente la valeur de la force électromotrice entre 10 et 25° par une formule à trois termes :

$$E_t = E_{15} [1 - 0,000814(t - 15) - 0,000007(t - 15)^2].$$

Pour $\theta = 15$, on aurait $\alpha = 0,000814$.

La forme en H donne des résultats beaucoup plus réguliers que les anciennes formes.

Entre 15 et 0° (prise comme température initiale), j'ai trouvé $\alpha = 0,00081$.

En résumé, pour des températures qui ne

s'éloignent pas trop de 15°, on peut admettre la formule

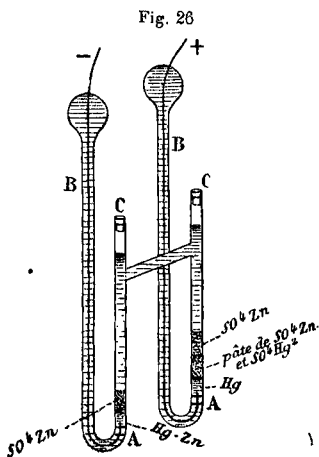
$$E_t = E_{15} [1 - 0,0008(t - 15)].$$

Entre 10 et 20°, l'erreur n'atteint certainement pas $\frac{1}{10\ 000}$ (1).

On voit la nécessité absolue de connaître la température de la pile avec précision, puisqu'une erreur de 0°,1 produit une erreur relative de près de $\frac{1}{10\ 000}$ sur la valeur de la force électromotrice. Cette connaissance est difficile dans la plupart des piles actuellement en usage, qui sont noyées dans un bloc de paraffine, et que l'on ne peut pas immerger dans un bain liquide. La forme en H peut être immergée dans un bain de pétrole, ou d'un autre liquide isolant, pour éviter toute dérivation entre les pôles. Quelques observateurs placent un thermomètre dans la pile elle-même. Le plus sage serait sans doute d'opérer toujours à 0°, comme l'a fait

(1) On trouve dans des ouvrages classiques français, des valeurs très différentes pour le coefficient α , telles que le nombre de Wright et Thomson (0,00041) ou celui de M. Carhart (0,000387). Ces nombres ont été déterminés sur des piles à liquide non saturé, et ne s'appliquent pas à l'élément que nous étudions en ce moment (voir plus loin).

M. Limb. Il serait commode d'avoir une pile qui puisse être plongée directement dans la glace. J'ai construit quelques éléments (fig. 26)



qui satisfont à cette condition : les fils de platine qui prennent contact avec les pôles sont soudés en A, dans la masse du verre. Les tubes verticaux B sont remplis de diélectrine, et le fil, à la sortie de ces tubes, est en-

touré d'une masse de diélectrine. En C, les branches de l'H sont scellées à la lampe ou fermées par un bouchon rodé collé à la gomme laque. De cette façon, on peut plonger la pile dans un bain quelconque sans avoir à craindre ni prise de terre ni communication entre les pôles. Il n'est pas nécessaire de laisser séjourner la pile bien longtemps dans la glace : en trente minutes, elle a pris sa valeur définitive. Un certain nombre d'éléments de cette forme construits avec des

produits d'origine différente, se sont montrés d'accord à toutes les températures à 1 ou 2 dix millièmes de volt près. Je les emploie toujours à 0°.

Valeur de la force électromotrice. — D'après les mesures d'un grand nombre de physiciens, on peut admettre pour la force électromotrice à 15°.

$$E_{15} = 1,434 \text{ volt international.}$$

Ce nombre paraît exact à $\frac{1}{1000}$ près ; nous avons vu que l'emploi des piles Clark comporte une précision plus grande. A une température t voisine de 15°, on aura

$$E_t = 1,434 [1 - 0,0008(t - 15)] = 1,434 \\ - 0,00115(t - 15).$$

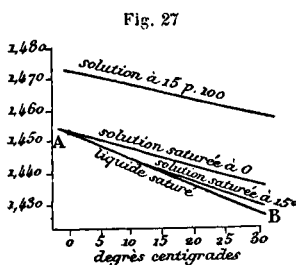
La force électromotrice à 0° a été déterminée par M. Limb, qui trouve

$$E^0 = 1,4535 \text{ volt absolu}$$

le volt absolu ne diffère sans doute du volt international que d'un petit nombre de dix millièmes.

Pile Clark à liquide non saturé. — Le sulfate mercurieux est trop peu soluble (2 grammes par litre) pour qu'on puisse songer à l'employer en solution titrée et non saturée. Supposant donc ce sel en excès, on peut employer des solutions plus ou moins concentrées de sulfate de zinc, et la force électromotrice sera fonction de la température et du degré de concentration. Nous n'avons pas de mesures assez complètes pour déterminer entièrement cette fonction de deux variables. Ce que l'on sait conduit aux résultats suivants :

A température constante, la force électromotrice augmente rapidement lorsqu'on diminue la proportion de sel dissous,



Pour une solution donnée, la force électromotrice diminue lorsque la température s'élève, et le coefficient de variation est d'autant plus petit que la solution est plus étendue.

On peut représenter ces variations par un diagramme (fig. 27) dans lequel on prend comme

abscisses les températures et comme ordonnées les valeurs correspondantes de la force électromotrice. Chaque courbe (sensiblement rectiligne), correspond à une solution de concentration déterminée. La droite AB, plus inclinée que les précédentes, correspond à la solution saturée, dont le degré de concentration augmente avec la température. Dans ce cas, la diminution de force électromotrice lorsque la température s'élève peut être considérée comme le résultat de deux causes concordantes : élévation de température et accroissement de la proportion de sel dissous.

Certains auteurs ont proposé d'employer une solution non saturée, de concentration déterminée, dans le but de diminuer le coefficient de température. On peut, il est vrai, diminuer de plus de moitié l'influence de la température ; mais il parait bien difficile, comme nous l'avons déjà fait remarquer, d'obtenir un liquide de concentration parfaitement déterminée, et d'empêcher toute variation dans la proportion de sel dissous. Si la pile fournit un courant, même très faible, il y aura, à la longue, accroissement de la quantité de sel dissous ; il en est de même si le liquide subit une évaporation, si faible qu'elle soit. La diffusion du sulfate mercurieux

et son action sur le zinc accroît aussi la quantité de sulfate de zinc dissous.

En réalité, on diminue une cause de variation dont l'influence est bien constante et facile à éliminer, mais on en introduit une autre beaucoup plus grave parce qu'il est impossible d'en prévoir la grandeur. On commettrait une erreur du même genre, si l'on proposait de construire le mètre étalon en bois pour diminuer sa dilatation.

M. Carhart emploie une solution de sulfate de zinc exactement saturée à 0°. D'après lui, la force électromotrice à t° a pour valeur

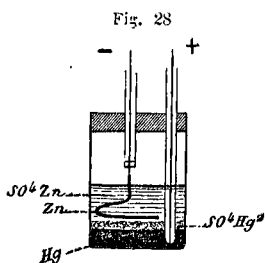
$$E_t = E_{15} [1 - 0,000387(t - 15) - 0,0000005(t - 15)^2]$$

La pile à liquide non saturé pourra rendre de bons services comme étalon secondaire, à la condition de l'étalonner de temps en temps. M. Pellat s'est servi d'une solution de sulfate de zinc à 15 ‰. La force électromotrice à t° est

$$E_t = E_0 (1 - 0,000295t).$$

Les mesures de M Pellat accusent une lente diminution de la force électromotrice qui a atteint 0^v,0028 en un an.

Polarisation de la pile Clark. — Une pile Clark destinée à des mesures de haute précision ne devra jamais être traversée que par des courants extrêmement faibles. Cette pile peut cependant, dans des conditions convenables, fournir des courants d'intensité et de durée appréciables sans qu'il en résulte de bien grandes variations de la force électromotrice. Elle peut, en particulier, être employée à la tare d'un galvanomètre. Pour cet usage, il faudra diminuer le plus possible la résistance de

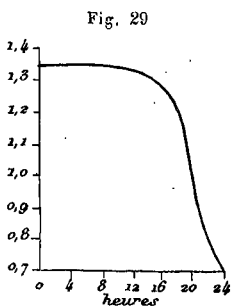


l'élément. On pourra lui donner la forme représentée par la *fig. 28*, qui est à peu près celle indiquée par Lord Rayleigh.

J'ai construit une pile de ce genre, dont la résistance était seulement 5ω . La surface du zinc est d'environ 30 centimètres carrés. C'est avec cette pile qu'ont été obtenus les nombres de la p. 66, donnant la différence de potentiel aux pôles pour diverses valeurs de la résistance extérieure.

Si la pile est maintenue longtemps fermée sur une résistance, même très grande, la force élec-

tromotrice finit toujours par diminuer et paraît tendre vers 0. La courbe suivante (fig. 29) donne les valeurs de la différence de potentiel aux pôles



pour une autre pile, dont la résistance était de 25ω , fermée sur 1 000 ohms. On voit qu'au bout de vingt-quatre heures la force électromotrice a diminué de plus de moitié. Si, à ce moment, on ouvre le circuit, la force électromotrice

remonte très vite, et en quelques minutes reprend une valeur à peine inférieure à la valeur normale. Cependant la pile n'est pas encore dans son état normal, car si l'on ferme de nouveau le circuit, la force électromotrice baisse extrêmement vite, et revient en quelques minutes à la valeur qu'elle avait après vingt-quatre heures de fermeture. Nous retrouvons à un bien plus haut degré les phénomènes que nous avons déjà rencontrés sur d'autres piles. Pour que l'appareil reprenne complètement ses propriétés premières, il faut l'abandonner à lui-même pendant plusieurs jours ; on arrive instantanément au même résultat en agitant le mercure ; la force électromo-

trice en circuit ouvert reste seulement inférieure à la valeur normale de quelques dix-millièmes de volt, et cette différence disparaît peu à peu.

L'explication de ces phénomènes est probablement la suivante : le courant qui passe à travers la pile rencontre, au pôle positif, un liquide riche en sulfate de zinc avec une très faible proportion de sulfate mercurieux. Dans ces conditions, les deux sels sont électrolysés à la fois, même par des courants faibles. Le mercure se chargera peu à peu de zinc, qui restera à la surface sous forme d'amalgame, moins dense que le mercure. La quantité de zinc ainsi mise en liberté est, il est vrai, fort petite ; elle serait de 40 milligrammes par jour pour une résistance extérieure de 1 000 ohms, en supposant que le courant conserve son intensité initiale et que le sulfate de zinc soit seul électrolysé, ce qui est certainement loin de la vérité ; mais il résulte des expériences de lord Rayleigh et de plusieurs autres physiciens qu'il suffit d'ajouter au mercure une proportion de zinc extrêmement faible pour abaisser beaucoup la force électromotrice.

Si la pile est abandonnée à elle-même en circuit ouvert, le zinc est détruit par le sulfate mercurieux, et la force électromotrice remonte. Il n'est pas nécessaire que tout le zinc soit détruit pour

que la force électromotrice reprenne à peu près sa valeur normale ; il suffit que du mercure pur apparaisse en un point de la surface. On conçoit que la pile ainsi transformée reste très polarisable. Par agitation, le zinc qui était à la surface se diffuse dans toute la masse, et la teneur en zinc du mercure de l'élément devient absolument insignifiante ; il a repris à très peu près ses propriétés initiales. La petite différence de force électromotrice qui subsiste disparaîtra peu à peu par élimination du zinc due à l'action du sel de mercure.

En résumé, la pile Clark n'est pas capable de fournir pendant longtemps un courant, même très faible, d'intensité constante ; mais pendant quelques minutes elle peut fournir des courants d'intensité faible et connue avec une assez grande approximation. Elle peut servir à la tare d'un galvanomètre. Si l'on néglige à la fois la résistance interne et la polarisation de la pile, on calculera l'intensité du courant par la formule $I = \frac{E_0}{R}$, E_0 étant la force électromotrice en circuit ouvert, et R la résistance extérieure. L'erreur relative commise est $\frac{E_0 - V}{E_0}$, V étant la différence de potentiel aux pôles. Le tableau de

la p. 66 montre que pour $R = 10\ 000$, l'erreur relative commise n'est que de 0,002 ; la tare d'un galvanomètre ne comporte pas une précision plus grande. De plus, sur une pareille résistance, la pile peut rester fermée plusieurs minutes sans que le courant subisse d'affaiblissement appréciable.

Substitution d'un autre métal au zinc de la pile Clark. — M. Weston a proposé de remplacer le zinc et son sulfate par du cadmium et du sulfate de cadmium. D'après l'inventeur, la force électromotrice serait sensiblement indépendante du degré de concentration de la solution et de la température ; sa valeur serait 1^v,028.

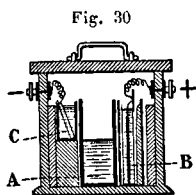
J'ai construit une pile dans laquelle le métal soluble est du cuivre. La forme de l'élément est celle que j'ai déjà décrite (*fig.* 26). L'amalgame de cuivre, pâteux à la température ordinaire, est obtenu par électrolyse. La construction de l'élément est en tout semblable à celle de la pile Clark, le zinc et le sulfate de zinc étant remplacés par du cuivre et du sulfate de cuivre. Deux éléments de ce genre construits avec des produits d'origine différente se sont trouvés d'accord à $\frac{1}{10\ 000}$ de volt. La force électromotrice à 0° est

0^v,3634. On l'a obtenue par comparaison avec un Latimer-Clark à 0°, en admettant pour ce dernier le nombre de M. Limb (1,4535). La force électromotrice diminue, entre 0 et 15° de 0^v,000632 par degré.

Pile Daniell. — Cette pile est la première qui ait été employée comme étalon. Beaucoup d'anciennes mesures sont rapportées à la force électromotrice de 1 Daniell, sans autre indication, ce qui constitue une unité bien mal définie (à $\frac{1}{20}$ près environ).

Il faut avant tout éviter la diffusion des liquides, qui a pour effet de modifier leur composition et en outre de recouvrir le zinc d'un dépôt de cuivre, ce qui cause de grandes irrégularités dans la valeur de la force électromotrice.

Si les liquides sont séparés par un vase po-



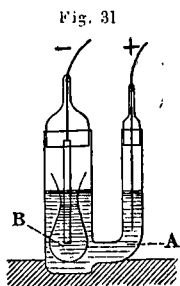
reux, il faut démonter l'appareil après chaque expérience, ou tout au moins séparer le vase poreux. La pile du Post-office de Londres (*fig. 30*) est disposée de manière que cette opération

puisse se faire commodément : le vase A contient la solution de sulfate de zinc. Lorsque la pile

ne fonctionne pas, on place le vase poreux dans l'eau contenue en B, et le zinc également dans l'eau en C. Il paraît bien difficile avec cette disposition de maintenir constante la concentration des liquides.

Nous avons déjà décrit la pile de lord Kelvin, qui peut être employée comme étalon. Si la solution de sulfate de zinc est plus dense que celle de sulfate de cuivre, on intervertit les places des deux métaux.

MM. Crova et Garbe ont proposé une disposition dans laquelle la diffusion est rigoureusement empêchée (fig. 31). En A se trouve une solution de sulfate de cuivre dans laquelle plonge une électrode de cuivre; dans le vase B une solution de sulfate de zinc avec électrode de zinc. Ce vase est en verre très hygroscopique, en sorte que la communication électrique s'établit seulement par la surface du verre. La résistance de l'élément est énorme, aussi est-il nécessaire que les pôles soient parfaitement isolés l'un de l'autre; la surface extérieure du verre est soigneusement vernie à la gomme laque.



MM. Crova et Garbe emploient leur appareil comme pile de charge pour électromètres.

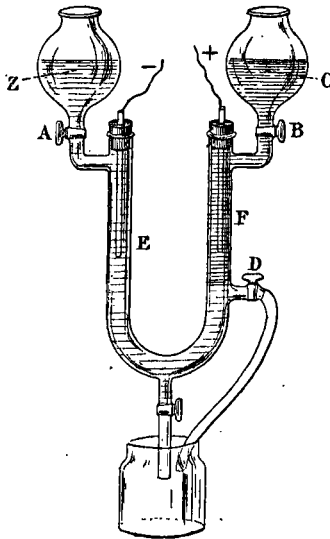
M. Raoult place les liquides dans deux vases séparés, que l'on met en communication électrique au moment de l'expérience, par un tube en U renversé plein d'eau, dont les deux branches sont fermées par des morceaux de vessie.

La disposition suivante, proposée par M. Ledboer revient à peu près au même : chacun des liquides est placé dans un flacon à trois tubulures muni d'un tube abducteur capillaire, les deux autres tubulures servant l'une à laisser passer l'électrode, l'autre au remplissage. Au moment où on veut se servir de l'appareil on établit la communication électrique en plongeant les tubes abducteurs dans une capsule pleine d'eau.

Enfin M. Fleming a pris le parti de refaire le remplissage de l'appareil (*fig. 32*) à chaque opération. Les réservoirs Z et C contiennent les solutions de sulfates ; celle de sulfate de zinc est ici supposée plus dense. En ouvrant le robinet A on remplit le tube en U de la solution de sulfate de zinc, on place ensuite le pôle zinc en E. Puis, en ouvrant convenablement les robinets D et B, on fait écouler la solution de sulfate de zinc du tube F et on la remplace par celle de sulfate de cuivre. Lorsque la ligne de séparation des

deux liquides est arrivée en D, on ferme les robinets et on met en place le bâton de cuivre en

Fig. 32



F. Dès que la pile n'est plus en service, on vide l'appareil et on place les métaux dans des tubes pleins d'eau.

La force électromotrice d'une pile Daniell construite avec des liquides toujours identiques à eux-mêmes et purs de tout mélange dépend encore de l'état de la surface du cuivre.

Voici quelques nombres donnés par M. Fleming; les liquides sont restés identiques, mais on fait varier l'état de la surface de cuivre :

Cuivre pur électrolytique.	1 ^v ,072
// légèrement oxydé, taché de brun	1 ^v ,076
Cuivre plus oxydé.	1 ^v ,082
// couvert d'une couche d'oxyde brun foncé.	1 ^v ,089

Il ne suffit même pas d'empêcher la présence de l'oxyde de cuivre comme on peut le voir par les nombres suivants (obtenus avec d'autres liquides).

Cuivre électrolytique	1 ^v ,105
// pur nettoyé avec du papier de verre.	1 ^v ,111

M. Fleming remarque que ces irrégularités disparaissent si l'on emploie du cuivre amalgamé. Il préfère malgré cela recouvrir le cuivre avant chaque expérience d'un dépôt électrolytique neuf.

Quant à l'état de la surface du zinc, il a moins d'influence, pourvu que le métal soit pur. Il est toujours plus prudent de l'amalguer.

Les causes de variations accidentelles étant supposées éliminées, la force électromotrice reste

fonction de trois variables : le degré de concentration de chacune des dissolutions, et la température. Nous ne possédons que des données incomplètes sur cette fonction.

La température restant constante, la force électromotrice augmente lorsqu'on accroit la proportion de sulfate de cuivre dissous ; elle diminue lorsqu'on augmente la richesse en sulfate de zinc. En employant des métaux amalgamés (voir plus loin) j'ai trouvé, à 15°, 1^v,117 lorsque la solution de sulfate de cuivre est saturée et celle de sulfate de zinc extrêmement diluée, et 1^v,039 dans les conditions inverses. D'après Wright et Thomson, la force électromotrice d'éléments formés de liquides ayant la même densité est indépendante de la valeur de cette densité commune.

Quant à l'influence de la température, elle est toujours faible, comme dans toutes les piles qui ne contiennent pas un excès de sel solide. D'après Helmholtz, une élévation de température produit un abaissement de la force électromotrice si la solution de sulfate de zinc est fortement ou moyennement concentrée, et une augmentation si cette solution est très étendue. Entre ces deux alternatives, il y a une limite pour laquelle la force électromotrice est indépendante de la tem-

pérature. La dissolution de sulfate de cuivre étant à peu près saturée (mais sans excès de sel solide) ce cas se présente lorsque la densité de la solution de sulfate de zinc est 1,04.

On voit qu'il est indispensable d'indiquer exactement la nature des liquides dont on se sert. Malgré cette précaution, les résultats trouvés par divers observateurs, sont peu concordants, comme le prouvent les quelques chiffres suivants :

Avec des solutions de densité 1,4 pour le zinc et 1,2 pour le cuivre, M. Fleming trouve $1^{\text{v}},072$ à 15° ; la force électromotrice diminue de $0^{\text{v}},00015$ pour une élévation de température de 1° . Au bout de une heure, la force électromotrice se trouve accrue de $0^{\text{v}},003$ à cause de l'altération du cuivre. Avec les mêmes liquides et la même forme de pile, M. Limb trouve $1^{\text{v}},0943$ à 0° .

M. Preece a trouvé sur deux étalons du Post-office $1^{\text{v}},081$ et $1^{\text{v}},056$; d'ailleurs un même élément subit des variations de plus de $0^{\text{v}},01$.

J'ai pensé qu'on obtiendrait une pile plus constante en employant du cuivre amalgamé et des liquides saturés, *avec excès de sel solide*. La forme générale est toujours celle de la *fig. 26*. L'une des branches contient l'amalgame de cuivre, et des cristaux de sulfate baignant dans la solution saturée ; le tout est recouvert par un

tampon de coton humide. Dans l'autre branche, le zinc et son sulfate sont disposés de même. Le verre humide suffit à la rigueur pour assurer la communication électrique ; mais il vaut mieux remplir tout le reste de l'appareil de sable mouillé ; la diffusion est extrêmement lente. Deux éléments ainsi construits se sont trouvés d'accord, et invariables, à $\frac{1}{10\ 000}$ près. La résistance de l'élément est très grande lorsque la pile vient d'être construite, mais elle baisse rapidement : un élément neuf ayant, au début, une résistance de 50 000^{ohm} n'en avait plus que 4 000 au bout d'un mois.

La force électromotrice à 0° est 1^v,0945 (en admettant le nombre de M. Limb pour la valeur du Latimer-Clark à 0°). Elle diminue de 0^v,00047 par degré entre 0° et 15°.

Il ne faut pas oublier, lorsqu'on emploie la pile Daniell comme étalon, que cet appareil n'est pas exempt de polarisation : la pile fermée, même sur une très grande résistance, baisse rapidement ; mais en ouvrant le circuit, la force électromotrice revient en quelques minutes à sa valeur primitive.

Autres piles aux sulfates. — Il est probable qu'avec la disposition que je viens de décrire

(solution saturée et métaux amalgamés) on pourrait obtenir un grand nombre d'autres piles tout aussi constantes. Remarquons toutefois qu'il ne paraît pas très utile de multiplier à l'infini le nombre des étalons de force électromotrice. Il peut cependant être commode pour certaines mesures, de se servir d'un étalon ayant telle valeur plutôt que telle autre, et à ce point de vue il serait peut-être bon d'étudier quelques autres combinaisons de métaux. Les systèmes cadmium-zinc (que nous avons déjà cité), cadmium-cuivre, zinc-plomb, mériteraient d'être étudiés.

II. PILES AUX CHLORURES

Pile de Helmholtz. — C'est la pile Clark dans laquelle les sulfates sont remplacés par des chlorures. Le chlorure mercurieux (calomel) est tout à fait insoluble ; ce sel est peut-être plus facile à purifier que le sulfate ; mais le chlorure de zinc, au contraire, est plus difficile à préparer pur que le sulfate de zinc. Sa solubilité est telle qu'on ne peut guère l'employer à l'état de solution saturée.

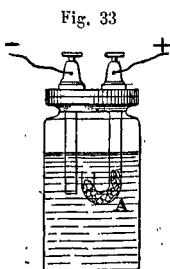
D'après Helmholtz, la force électromotrice de cette pile (la solution n'étant pas saturée de

chlorure de zinc) augmente un peu avec la température.

M. Carhart donne au liquide une densité de 1,391 à 15°. La force électromotrice est alors exactement 1 volt à 15° ; à t° elle est

$$E = 1 + 0,0000094t.$$

Pile Féry et Baille. — Les éléments de cette pile sont : zinc, chlorure de zinc, chlorure de plomb, plomb. Le chlorure de plomb est assez peu soluble pour qu'on puisse se dispenser d'employer un vase poreux. Le pôle positif est constitué par un fil de plomb, placé dans un tube A (*fig. 33*) et recouvert d'une couche de chlorure de plomb cristallisé. Le zinc se recouvre très lentement d'une couche de plomb, qui produit à la longue un léger abaissement de la force électro motrice.



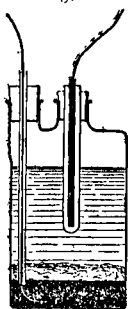
La force électromotrice diminue lorsqu'on augmente la proportion de sel dissous. MM. Féry et Baille emploient un liquide ayant pour densité 1,157 ; la force électromotrice serait alors exactement 0^v,5. Les mesures étaient faites par com-

paraison avec un étalon Daniell-Fleming. L'influence de la température paraît négligeable, au degré d'exactitude des observations. Sur deux piles ainsi construites, M. Limb a trouvé $0^{\text{v}},5508$ et $0^{\text{v}},5535$.

On peut aussi donner à la pile la forme en H, en employant un amalgame de plomb ; la force électromotrice serait, d'après les inventeurs, de $0^{\text{v}},003$ plus forte que celle de la pile construite avec du plomb pur.

III. PILES DIVERSES

Pile Gouy. — Un bâton de zinc plonge dans



une solution non saturée de sulfate de zinc. Le pôle positif est constitué par du mercure, recouvert d'une couche d'oxyde de mercure. Lorsque l'appareil est destiné à des mesures en circuit ouvert, il est bon de lui donner une grande résistance : le zinc est alors placé dans un tube de verre fermé à la partie inférieure, et portant une ouverture latérale de $0^{\text{mm}},5$ de diamètre

(fig. 34). Les éléments ainsi construits ont de 1 000 à 2 000 φ de résistance. Pour les mesures galvanométriques, on diminuera autant que possible la résistance de la pile ; le zinc est alors entouré d'une enveloppe de toile ; en employant une solution de sulfate de zinc pas trop étendue, on arrive à avoir une résistance de 10 à 20 φ .

Les produits doivent être purs ; le zinc pur peut être employé tel qu'on le trouve dans le commerce, mais il vaut mieux l'amalguer. Le sulfate de zinc et le mercure sont purifiés comme nous l'avons dit à propos de la pile Clark. L'oxyde de mercure est préparé en précipitant la solution acide de sulfate mercurique, portée à 40°, par un grand excès de carbonate de soude. Les forces électromotrices des éléments construits avec soin ne diffèrent pas, d'après M. Gouy, de plus de $\frac{1}{1\ 000}$ en valeur relative ; un élément donné ne subit d'un jour à l'autre que des variations de l'ordre du dix-millième,

La force électromotrice augmente un peu lorsque la densité de la solution de sulfate de zinc augmente. M. Gouy emploie un liquide contenant un dixième de sulfate de zinc, dont la densité est 1,06. La force électromotrice à t^0 serait alors

$$E_t = 1,390 - 0,0002 (t - 12) \text{ volt légal.}$$

M. Limb trouve à 0° :

$$E_0 = 1,3928 \text{ volt vrai}$$

d'après MM. Glozebrook et Skinner, la force électromotrice serait 1^v,381 lorsque l'élément est construit avec de l'oxyde jaune de mercure, et 1^v,388 lorsqu'on emploie l'oxyde rouge.

L'élément Gouy se polarise rapidement lorsqu'il est fermé sur un circuit peu résistant ; mais sur des résistances de quelques milliers d'ohms, la force électromotrice conserve sensiblement pendant quelques minutes la valeur qu'elle a en circuit ouvert. Cette pile peut donc servir, comme la pile Clark, à la tare d'un galvanomètre.

M. Gouy a construit aussi des éléments de très petites dimensions pour la charge des électromètres. Le pôle positif est alors constitué par un simple fil de platine, scellé à la partie inférieure d'un petit tube de verre qui constitue l'élément. A la partie supérieure est mastiqué un fil de zinc par lequel l'élément est suspendu à une boucle formée par le fil de platine de l'élément précédent. Les éléments ainsi construits diffèrent très peu les uns des autres, et sont presque identiques à l'élément au mercure.

Piles de concentration. — Sous ce nom, Helmholtz a étudié au point de vue théorique les piles dont les pôles sont formés du même métal, plongeant dans des solutions du même sel de ce métal, à des degrés différents de concentration.

M. Negbaur propose de se servir, comme étalon pour les petites différences de potentiel, de piles qui se rapprochent beaucoup de celles-là. Les deux pôles sont en mercure pur; ils sont recouverts de solutions d'un même chlorure, d'ailleurs quelconque, à des degrés différents de concentration. Le mercure est recouvert d'un peu de calomel pour éviter la polarisation de la pile. Malheureusement, il est impossible d'empêcher l'altération des liquides par diffusion, et en quelques jours l'élément est hors de service.

J'ai construit des piles qui ont quelque analogie avec la précédente, mais que l'on peut utiliser pendant un temps beaucoup plus long : les deux pôles, en mercure recouvert de calomel, sont en contact avec des solutions saturées de deux chlorures différents, par exemple de potassium et de baryum. La forme de l'élément est exactement celle que j'ai décrite pour la pile Daniell. La diffusion ne se produit qu'avec une extrême lenteur ; elle a d'ailleurs moins d'in-

convénients que dans la pile de M. Neghaur, grâce à l'excès de sel solide qui se trouve au-dessus de chaque pôle. On peut aussi employer des sulfates, avec du sulfate mercurieux au lieu de calomel. Ces piles, dont on peut imaginer un très grand nombre, ont des forces électromotrices de l'ordre des centièmes de volt.

Étalons thermo-électriques. — La force électromotrice d'un couple thermo-électrique métallique est toujours faible, et dépend de la constitution physique des métaux qui le composent ; ces éléments se prêtent mal à la construction d'un étalon.

M. Bagard propose l'emploi comme étalon d'un élément formé de zinc amalgamé et de solution de sulfate de zinc, fonctionnant entre 0 et 100°. La force électromotrice dépend à la fois de la composition de l'amalgame et de la concentration du liquide. M. Bagard emploie un amalgame contenant $\frac{1}{2000}$ de zinc, et la solution de sulfate de zinc saturée à 0°. La force électromotrice est alors 0^v,1167. Les éléments construits isolément ne présentent pas de différences supérieures à 0^v,0001.

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE PREMIER

	Pages
<i>Introduction</i>	5
Rappel des lois de l'électrolyse.	5
Actions secondaires	7
1 ^o Actions secondaires à l'électrode positive.	7
2 ^o Actions secondaires à l'électrode négative.	9
Lois quantitatives de l'électrolyse	12
Électrolyse des mélanges	15
Électrolytes non homogènes	16
Force contre-électromotrice de polarisation	16

CHAPITRE II

<i>Théorie de la pile</i>	21
Piles à un seul liquide	22
Piles non réversibles à deux liquides.	26
Piles à dépolariation solide	27
Piles analogues à la pile Daniell (piles réversibles)	27
Énergie dans les piles	29

	Pages
Application du principe de Carnot aux piles réversibles.	33
Utilisation de l'énergie d'une pile	35
Association des éléments de pile	39
Défauts d'isolement des piles.	43
CHAPITRE III	
<i>Mesure des constantes d'une pile.</i>	45
Force électromotrice en circuit ouvert	47
Méthode de la grande résistance, ou du volt- mètre	48
Décharge d'un condensateur	50
Méthode électrométrique	51
Méthode d'opposition	52
Méthode de compensation	54
Mesure de la différence de potentiel aux pôles.	59
Force électromotrice en circuit fermé	60
Mesure de la résistance interne.	61
Mesure de la résistance par la variation de voltage aux pôles	63
Méthode des déviations réduites.	67
Méthode de Mance	68
Méthode de Lodge	72
Méthode de Munro	76
CHAPITRE IV	
<i>Étude des piles en circuit fermé. Polarisation.</i>	78

CHAPITRE V

	Pages
<i>Description et propriétés des différentes piles .</i>	81
I. Piles à un seul liquide	81
Pile de Volta	81
Emploi des piles à un seul liquide comme piles de charge des électromètres	89
Piles à un seul liquide oxydant	90
Piles au bichromate sans acide sulfurique	96
II. Piles non réversibles à deux liquides	97
Pile à acide azotique	97
Pile au bichromate	100
Piles aux hypochlorites	103
III. Piles à dépolarisant solide	103
Pile au bioxyde de manganèse	104
Pile à oxyde de cuivre	112
IV. Piles Daniell et analogues	114
Pile Daniell	114
Autres piles aux sulfates	122
Piles aux chlorures	125

CHAPITRE VI

<i>Étalons de force électromotrice</i>	127
Considérations générales	127
I. Piles aux sulfates	133
Pile Latimer-Clark	133

	Pages
Influence de la température	130
Pile Clark à liquide non saturé.	144
Polarisation de la pile Clark.	147
Substitution d'un autre métal au zinc de la pile Clark	151
Pile Daniell.	152
Autres piles aux sulfates	159
II. Piles aux chlorures	160
Piles de Helmholtz	160
Pile Féry et Baille	161
III. Piles diverses.	162
Pile Gouy.	162
Piles de concentration	165
Étalons thermo-électriques	166

ST-AMAND (CHER), IMPRIMERIE DESTENAY, BUSSIÈRE FRÈRES

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS

55, QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS, A PARIS.

Envoi *franco* contre mandat-poste ou valeur sur Paris.

TRAITÉ
DE
MÉCANIQUE RATIONNELLE

PAR

PAUL APPELL,

Membre de l'Institut, Professeur à la Faculté des Sciences.

TROIS BEAUX VOLUMES GRAND IN-8, AVEC FIGURES, SE VENDANT :

SÉPARÉMENT :

TOME I : Statique. Dynamique du point, avec 178 figures; 1893.....	16 fr.
TOME II : Dynamique des systèmes. Mécanique analytique, avec 99 figures; 1896.....	16 fr.
TOME III : Hydrostatique. Hydrodynamique.....	(<i>Sous presse.</i>)

Ce Traité est le résumé des Leçons que l'Auteur fait depuis plusieurs années à la Faculté des Sciences de Paris sur le programme de la Licence. Comme la Mécanique était, jusqu'à présent, à peine enseignée dans les Lycées, on ne suppose chez le lecteur aucune connaissance de cette science et l'on commence par l'exposition des notions préliminaires indispensables, théorie des vecteurs, cinématique du point et du corps solide, principes de la Mécanique, travail des forces. Vient ensuite la Mécanique proprement dite, divisée en Statique et Dynamique.

Ce qui fait le caractère distinctif de cet Ouvrage et ce qui justifiera la publication d'une nouvelle Mécanique rationnelle après tant d'autres excellents Traités, c'est l'introduction de la Mécanique analytique dans les commencements mêmes du Cours. Au lieu de reléguer les méthodes de Lagrange à la fin et d'en faire une exposition entièrement séparée, l'Auteur a essayé de les introduire dans le courant de l'Ouvrage.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS

COURS DE GÉOMÉTRIE DE LA FACULTÉ DES SCIENCES

LEÇONS

SUR LA THÉORIE GÉNÉRALE

DES SURFACES

ET LES

APPLICATIONS GÉOMÉTRIQUES DU CALCUL INFINITÉSIMAL

PAR

GASTON DARBOUX,

Membre de l'Institut, Doyen de la Faculté des Sciences.

4 VOLUMES GRAND IN-8, AVEC FIGURES, SE VENDANT SÉPARÉMENT :

- I^o PARTIE: Généralités. Coordonnées curvilignes. Surfaces minima; 1887.. 15 fr.
- II^o PARTIE: Les congruences et les équations linéaires aux dérivées partielles. Des lignes tracées sur les surfaces; 1889..... 15 fr.
- III^o PARTIE: Lignes géodésiques et courbure géodésique.— Paramètres différentiels.— Déformation des surfaces; 1894..... 15 fr.
- IV^o PARTIE: Déformation infiniment petite et représentation sphérique; 1896. 15 fr.

COURS DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

LEÇONS

SUR LES

APPLICATIONS GÉOMÉTRIQUES DE L'ANALYSE

(ÉLÉMENTS DE LA THÉORIE DES COURBES ET DES SURFACES),

Par Louis RAFFY,

Chargé de Cours à la Faculté des Sciences,
Maître de Conférences à l'École Normale supérieure.

1 VOLUME GRAND IN-8, AVEC FIGURES; 1897..... 7 FR. 50 C.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS

COURS D'ASTRONOMIE

A L'USAGE

des Étudiants des Facultés des Sciences,

PAR

B. BAILLAUD,

Doyen honoraire de la Faculté des Sciences de Toulouse, Directeur de l'Observatoire.

2 VOLUMES GRAND IN-8, SE VENDANT SÉPARÉMENT :

I^{re} PARTIE : Quelques théories applicables à l'étude des Sciences expérimentales. — Probabilités : erreurs des observations. — Instruments d'Optique. — Instruments d'Astronomie. — Calculs numériques, interpolations, avec 58 figures; 1893.. 8 fr.

II^e PARTIE : Astronomie sphérique. Mouvements dans le système solaire. Éléments géographiques. Éclipses. Astronomie moderne, avec 72 figures; 1896..... 15 fr.

Le Tome II vient de paraître.

Nous avons voulu réunir, en un Livre aussi concis qu'il nous serait possible de le faire, les notions les plus immédiatement indispensables à l'étudiant qui veut apprendre l'Astronomie. Ce n'est pas un Traité complet que nous avons voulu écrire. Tout en espérant que ce Livre pourrait être utile à d'autres, nous avons eu spécialement en vue les étudiants des Facultés des Sciences, en particulier les candidats à la Licence, examen dont il nous a toujours paru nécessaire d'élargir le programme d'Astronomie. Nous n'avons pas hésité à introduire, dans un Livre destiné surtout à cette catégorie d'étudiants, les problèmes relatifs aux déterminations d'orbites, les éléments de la Mécanique céleste, les propositions les plus simples de la haute Géodésie qui, à notre avis, rentrent dans ce fonds commun de connaissances auquel correspond la Licence et offrent aux étudiants d'admirables exemples de l'application des méthodes de l'Algèbre et de l'Analyse.

Bien que nous ayons voulu surtout écrire un Livre de Mathématiques et non une Astronomie descriptive, ni un Traité de Physique céleste, nous avons cru indispensable d'indiquer rapidement les problèmes et les méthodes de l'Astronomie moderne et quelques-uns des résultats obtenus. Nous leur avons consacré le dernier Chapitre de ce Volume. Quelques-unes des questions qui y sont traitées auraient eu leur place marquée dans le premier Volume; quelques-unes même, comme la Spectroscopie, y avaient été signalées. Nous avons cru bon de les rassembler à la fin de l'Ouvrage, comme en un Chapitre complémentaire, afin de faire profiter le lecteur des derniers progrès accomplis.

B. B.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS

COURS DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

TRAITÉ D'ANALYSE

PAR

ÉMILE PICARD,

Membre de l'Institut, Professeur à la Faculté des Sciences.

4 VOLUMES IN-8, AVEC FIGURES, SE VENDANT SÉPARÉMENT :

TOME I : Intégrales simples et multiples. — L'équation de Laplace et ses applications. Développement en séries. — Applications géométriques du Calcul infinitésimal. 1891..... 15 fr.

TOME II : Fonctions harmoniques et fonctions analytiques. — Introduction à la théorie des équations différentielles. Intégrales abéliennes et surfaces de Riemann. 1893..... 15 fr.

TOME III : Des singularités des intégrales des équations différentielles. Étude 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.*)

Le premier Volume commence par les parties les plus élémentaires du Calcul intégral et ne suppose chez le lecteur aucune autre connaissance que les éléments du Calcul différentiel, aujourd'hui classiques dans les Cours de Mathématiques spéciales. Dans la première Partie, l'Auteur expose les éléments du Calcul intégral, en insistant sur les notions d'intégrale curviligne et d'intégrale de surface, qui jouent un rôle si important en Physique mathématique. La seconde Partie traite d'abord de quelques applications de ces notions générales; au lieu de prendre des exemples sans intérêt, l'Auteur a préféré développer la théorie de l'équation de Laplace et les propriétés fondamentales du potentiel. On y trouvera ensuite l'étude de quelques développements en séries, particulièrement des séries trigonométriques. La troisième Partie est consacrée aux applications géométriques du Calcul infinitésimal.

Les Volumes suivants sont consacrés surtout à la théorie des équations différentielles à une ou plusieurs variables; mais elle est entièrement liée à plus d'une autre théorie qu'il est nécessaire d'approfondir. Pour ne citer qu'un exemple, l'étude préliminaire des fonctions algébriques est indispensable quand on veut s'occuper de certaines classes d'équations différentielles. L'Auteur ne se borne donc pas à l'étude des équations différentielles; ses recherches rayonnent autour de ces centres.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS

COURS DE PHYSIQUE

DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Par M. J. JAMIN.

QUATRIÈME ÉDITION, AUGMENTÉE ET ENTIÈREMENT REFONDUE

Par M. E. BOUTY,

Professeur à la Faculté des Sciences de Paris.

Quatre tomes in-8, de plus de 4000 pages, avec 1587 figures et 14 planches sur acier, dont 2 en couleur; 1885-1891. (OUVRAGE COMPLET)..... 72 fr.

On vend séparément :

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 fig. 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*; avec 139 figures et 3 planches..... 4 fr.
3^e fascicule. — *Étude 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.

(*) Les matières du programme d'admission à l'École Polytechnique sont comprises dans les parties suivantes de l'Ouvrage : Tome I, 1^{er} fascicule; Tome II, 1^{er} et 2^e fascicules; Tome III, 2^e fascicule.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS

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.

Tables générales, par ordre de matières et par noms d'auteurs des quatre volumes du Cours de Physique. In-8; 1891... 60 c.

Des suppléments destinés à exposer les progrès accomplis viendront 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.

PREMIERS PRINCIPES

D'ÉLECTRICITÉ INDUSTRIELLE

PILES, ACCUMULATEURS, DYNAMOS, TRANSFORMATEURS,

Par **M. Paul JANET.**

Chargé de Cours à la Faculté des Sciences de Paris,
Directeur du Laboratoire central d'Électricité.

2^e ÉDITION, REVUE ET CORRIGÉE.

Un volume in-8, avec 173 figures; 1896..... 6 fr.

COURS ÉLÉMENTAIRE D'ÉLECTRICITÉ

Lois expérimentales et principes généraux. Introduction à l'Électrotechnique.
(Leçons professées à l'Institut industriel du Nord de la France).

Par **M. Bernard BRUNHES,**

Docteur ès Sciences, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Lille.

Un volume in-8, avec 137 figures; 1895..... 5 fr.

MESURES ÉLECTRIQUES

LEÇONS PROFESSÉES A L'INSTITUT ÉLECTROTECHNIQUE MONTEFIORE
ANNEXÉ A L'UNIVERSITÉ DE LIÈGE

Par **M. Eric GÉRARD,**

Directeur de l'Institut Électrotechnique Montefiore, Ingénieur principal des Télégraphes,
Professeur à l'Université de Liège.

Grand in-8, 450 pages, 198 figures; cartonné toile anglaise... 12 fr.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS

LES RADIATIONS NOUVELLES.

LES RAYONS X

ET LA PHOTOGRAPHIE A TRAVERS LES CORPS OPAQUES,

PAR

Ch.-Éd. GUILLAUME,

Docteur ès Sciences,

Adjoint, au Bureau international des Poids et Mesures.

DEUXIÈME ÉDITION.

UN VOLUME IN-8 DE VIII-150 PAGES, AVEC 22 FIGURES ET 8 PLANCHES;
1897..... 3 fr.

Les Rayons X sont toujours à l'ordre du jour et notre curiosité est loin d'être satisfaite à leur égard. La première édition de l'Ouvrage de *M. Ch.-Éd. Guillaume* a été épuisée en quelques jours. La deuxième, qui vient de paraître, sera bien accueillie des Physiciens et des Photographes. L'Auteur fait connaître en détail la genèse de cette merveilleuse découverte, ainsi que les résultats qu'on en a tirés. Il décrit minutieusement le manuel opératoire à employer pour obtenir des résultats satisfaisants. Cette brochure servira de guide aux opérateurs désireux d'arriver sans trop de tâtonnements à de bons résultats.

Le côté théorique de la question n'est point négligé, et *M. Ch.-Éd. Guillaume* a rappelé un grand nombre d'expériences antérieures, de « faits contingents » sans lesquels les nouveaux phénomènes resteraient isolés et incompréhensibles.

L'Ouvrage in-8°, de 150 pages, contient de nombreuses reproductions en photographie de clichés originaux obtenus par MM. J. Chappuis, V. Chabaud, Londe, Imbert et Bertin-Sans, qui ont bien voulu les prêter à l'Auteur.

L'ensemble forme un Volume qui intéressera tous ceux qui aiment à se « rendre compte » de ce qui se passe autour des *Rayons X*.

~~~~~  
ECOLE PRATIQUE DE PHYSIQUE

## EXERCICES DE PHYSIQUE

ET APPLICATIONS.

PRÉPARATOIRES A LA LICENCE.

Par **M. Aimé WITZ,**

Professeur à la Faculté libre des Sciences de Lille.

Un volume in-8, avec 114 figures; 1889..... 12 fr.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS

ÉCOLE PRATIQUE DE PHYSIQUE

COURS ÉLÉMENTAIRE  
DE MANIPULATIONS DE PHYSIQUE,

Par M. Aimé WITZ,

Docteur ès Sciences, Ingénieur des Arts et Manufactures,  
Professeur aux Facultés catholiques de Lille,

A L'USAGE DES CANDIDATS AUX ÉCOLES ET AU CERTIFICAT DES ÉTUDES  
PHYSIQUES, CHIMIQUES ET NATURELLES. (P. C. N.)

2<sup>e</sup> ÉDITION, REVUE ET AUGMENTÉE. IN-8, AVEC 77 FIGURES; 1895. 5 FR.

Le succès de la première édition de cet Ouvrage, épuisé aujourd'hui et toujours demandé, a prouvé que sa rédaction convenait bien aux besoins des élèves : nous avons donc prié l'Auteur de donner une nouvelle édition de son Cours en conservant le mode d'exposition qu'il avait adopté, et qu'on avait tant apprécié. Le texte a été revu et soigneusement corrigé.

Mais les progrès de l'enseignement de la Physique ont été considérables en dix ans, et M. Witz nous a demandé d'enrichir son *Cours de Manipulations* d'un certain nombre d'exercices nouveaux : il fallait dès lors partager l'Ouvrage en deux Volumes. Le premier, plus élémentaire, est destiné aux candidats à certaines Ecoles et en particulier aux étudiants du Certificat des Etudes physiques, chimiques et naturelles ; le second répond plus spécialement aux exigences de l'Enseignement supérieur et est destiné aux candidats à la Licence et à l'Agrégation.

Le premier Volume a déjà reçu le meilleur accueil du public.

Le Cours supérieur paraîtra très prochainement.

PRINCIPES

DE LA

THÉORIE DES FONCTIONS ELLIPTIQUES  
ET APPLICATIONS,

PAR

P. APPELL,

Membre de l'Institut, Professeur  
à l'Université de Paris.

E. LACOUR,

Maître de Conférences à l'Université  
de Nancy.

UN BEAU VOLUME GRAND IN-8, AVEC FIGURES; 1897..... 12 FR.



LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS

# ENCYCLOPÉDIE DES TRAVAUX PUBLICS

ET ENCYCLOPÉDIE INDUSTRIELLE

Fondées par M.-C. LECHALAS, Inspecteur général des Ponts et Chaussées.

## TRAITÉ DES MACHINES A VAPEUR

RÉDIGÉ CONFORMÉMENT AU PROGRAMME DU COURS DE MACHINES A VAPEUR  
DE L'ÉCOLE CENTRALE.

PAR

**ALHEILIG,**

Ingénieur de la Marine,  
Ex-Professeur à l'École d'application  
du Génie maritime.

**Camille ROCHE,**

Industriel,  
Ancien Ingénieur de la Marine.

2 BEAUX VOLUMES GRAND IN-8, SE VENDANT SÉPARÉMENT (E. I.) :

TOME I : Thermodynamique théorique et applications. La machine à vapeur et les métaux qui y sont employés. Puissance des machines, diagrammes indicateurs. Freins. Dynamomètres. Calcul et dispositions des organes d'une machine à vapeur. Régulation, épures de détente et de régulation. Théorie des mécanismes de distribution, détente et changement de marche. Condensation, alimentation. Pompes de service. — Volume de XI-604 pages, avec 412 figures; 1895..... 20 fr.

TOME II : Forces d'inertie. Moments moteurs. Volants régulateurs. Description et classification des machines. Machines marines. Moteurs à gaz, à pétrole et à air chaud. Graissage, joints et presse-étoupes. Montage des machines et essais des moteurs. Pas-sation des marchés. Prix de revient, d'exploitation et de construction. Servo-moteurs. Tables numériques. — Volume de IV-560 pages, avec 281 figures; 1895..... 18 fr.

## CHEMINS DE FER

MATÉRIEL ROULANT. RÉSISTANCE DES TRAINS. TRACTION.

PAR

**E. DEHARME,**

Ingénieur principal du Service central  
de la Compagnie du Midi.

**A. PULIN,**

Ingénieur, Inspecteur principal  
de l'Atelier central des chemins de fer  
du Nord.

Un volume grand in-8, xxix-441 pages, 95 figures, 1 planche; 1895 (E. I.), 15 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.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS

## COURS DE CHEMINS DE FER

PROFESSÉ A L'ÉCOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSÉES,

Par **M. C. BRICKA**,

Ingénieur en chef de la voie et des bâtiments aux Chemins de fer de l'État.

2 VOLUMES GRAND IN-8; 1894 (E. T. P.)

TOME I : Études. — Construction. — Voie et appareils de voie. — Volume de VIII-634 pages avec 326 figures; 1894..... 20 fr.

TOME II : Matériel roulant et Traction. — Exploitation technique. — Tarifs. — Dépenses de construction et d'exploitation. — Régime des concessions. — Chemins de fer de systèmes divers. — Volume de 709 pages, avec 177 figures; 1894..... 20 fr.

## COUVERTURE DES ÉDIFICES

ARDOISES, TUILES, MÉTAUX, MATIÈRES DIVERSES,

Par **M. 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 **M. J. DENFER**,

Architecte, Professeur à l'École Centrale.

2 VOLUMES GRAND IN-8; 1894 (E. T. P.).

TOME I : Généralités sur la fonte, le fer et l'acier. — Résistance de ces matériaux. — Assemblages des éléments métalliques. — Chainages, linteaux et poitrails. — Planchers en fer. — Supports verticaux. Colonnes en fonte. Poteaux et piliers en fer. — Grand in-8 de 584 pages avec 479 figures; 1894..... 20 fr.

TOME II : Pans métalliques. — Combles. — Passerelles et petits ponts. — Escaliers en fer. — Serrurerie. (Ferrements des charpentes et menuiseries. Paratonnerres. Clôtures métalliques. Menuiserie en fer. Serres et vérandas). — Grand in-8 de 626 pages avec 571 figures; 1894..... 20 fr.

## ÉLÉMENTS ET ORGANES DES MACHINES

Par **M. A. GOUILLY**,

Ingénieur des Arts et Manufactures.

GRAND IN-8 DE 406 PAGES, AVEC 710 FIG.; 1894 (E. I.).... 12 FR.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS

## LE VIN ET L'EAU-DE-VIE DE VIN

Par **Henri DE LAPPARENT**,

Inspecteur général de l'Agriculture.

INFLUENCE DES CÉPAGES, DES CLIMATS, DES SOLS, ETC., SUR LA QUALITÉ DU VIN, VINIFICATION, CUVERIE ET CHAIS, LE VIN APRÈS LE DÉCUVAGE, ÉCONOMIE, LEGISLATION.

GRAND IN-8 DE XII-333 PAGES, AVEC 111 FIG. ET 28 CARTES DANS LE TEXTE; 1895 (E. I.)..... 12 FR.

## CONSTRUCTION PRATIQUE des NAVIRES de GUERRE

Par **M. A. CRONEAU**,

Ingénieur de la Marine,

Professeur à l'École d'application du Génie maritime.

2 VOLUMES GRAND IN-8 ET ATLAS; 1894 (E. I.).

TOME I : Plans et devis. — Matériaux. — Assemblages. — Différents types de navires. — Charpente. — Revêtement de la coque et des ponts. — Gr. in-8 de 370 pages avec 305 fig. et un Atlas de 11 pl. in-4° doubles, dont 2 en trois couleurs; 1894. 18 fr.

TOME II : Compartimentage. — Cuirassement. — Pavois et garde-corps. — Ouvertures pratiquées dans la coque, les ponts et les cloisons. — Pièces rapportées sur la coque. — Ventilation. — Service d'eau. — Gouvernails. — Corrosion et salissure. — Poids et résistance des coques. — Grand in-8 de 616 pages avec 359 fig.; 1894. 15 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 VOL. 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).

## 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.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS

BLANCHIMENT ET APPRÊTS  
TEINTURE ET IMPRESSION

Ch.-Er. GUIGNET,  
Directeur des teintures aux Manufac-  
tures nationales  
des Gobelins et de Beauvais.

PAR

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.

UN VOLUME GRAND IN-8 DE 674 PAGES, AVEC 368 FIGURES ET ÉCHAN-  
TILLONS DE TISSUS IMPRIMÉS; 1895 (E. I.)..... 30 FR.

TRAITÉ DE CHIMIE ORGANIQUE APPLIQUÉE

Par M. A. JOANNIS,

Professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux,  
Chargé de cours à la Faculté des Sciences de Paris.

/ 2 VOLUMES GRAND IN-8 (E. I.).

TOME I : Généralités. Carbures. Alcools. Phénols. Éthers. Aldéhydes. Cétones.  
Quinones. Sucres. — Volume de 688 pages, avec figures; 1896..... 20 fr.

TOME II : Hydrates de carbone. Acides monobasiques à fonction simple. Acides  
polybasiques à fonction simple. Acides à fonctions mixtes. Alcalis organiques. Amides.  
Nitriles. Carbylamines. Composés azoïques et diazoïques. Composés organo-métal-  
liques. Matières albuminoïdes. Fermentations. Conservation des matières alimentaires.  
Volume de 718 pages, avec figures; 1896..... 15 fr.

MANUEL DE DROIT ADMINISTRATIF

SERVICE DES PONTS ET CHAUSSÉES ET DES CHEMINS VICINAUX,

Par M. Georges LECHALAS,

Ingénieur en chef des Ponts et Chaussées.

2 VOLUMES GRAND IN-8, SE VENDANT SÉPARÉMENT. (E. T. P.)

TOME I : Notions sur les trois pouvoirs. Personnel des Ponts et Chaussées. Principes  
d'ordre financier. Travaux intéressant plusieurs services. Expropriations. Dommages  
et occupations temporaires. — Volume de CXLVII-536 pages; 1889..... 20 fr.

TOME II (1<sup>re</sup> PARTIE) : Participation des tiers aux dépenses des travaux publics.  
Adjudications. Fournitures. Régie. Entreprises. Concessions. — Volume de VIII-  
399 pages; 1893..... 10 fr.

COURS DE GÉOMÉTRIE DESCRIPTIVE  
ET DE GÉOMÉTRIE INFINITÉSIMALE,

Par M. Maurice D'OCAGNE,

Ingénieur des Ponts et Chaussées, Professeur à l'École des Ponts et Chaussées,  
Répétiteur à l'École Polytechnique.

UN VOLUME GRAND IN-8, DE XI-428 PAGES, AVEC 340 FIGURES; 1896  
(E. T. P.)..... 12 FR.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS.

# 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.

A côté d'Ouvrages d'une certaine étendue, comme le *Traité* de M. Davanne, le *Traité encyclopédique* de M. Fabre, le *Dictionnaire de Chimie photographique* de M. Fourtier, la *Photographie médicale* de M. Londe, etc., elle comprend une série de monographies nécessaires à celui qui veut étudier à fond un procédé et apprendre les tours de main indispensables pour le mettre en pratique. Elle s'adresse donc aussi bien à l'amateur qu'au professionnel, au savant qu'au praticien.

## TRAITÉ DE PHOTOGRAPHIE PAR LES PROCÉDÉS PELLICULAIRES,

Par M. George BALAGNY, Membre de la Société française de Photographie,  
Docteur en droit.

2 volumes grand in-8, avec figures; 1889-1890.

*On vend séparément :*

TOME I : Généralités. Plaques souples. Théorie et pratique des trois développements au fer, à l'acide pyrogallique et à l'hydroquinone..... 4 fr.

TOME II : Papiers pelliculaires. Applications générales des procédés pelliculaires. Phototypie. Contretypes. Transparents..... 4 fr.

## APPLICATIONS DE LA PHOTOGRAPHIE A LA MÉDECINE.

Par le Dr A. BURAIS.

In-4, avec figures et 6 planches, dont 1 en couleurs; 1896..... 4 fr.

## CE QU'IL FAUT SAVOIR POUR RÉUSSIR EN PHOTOGRAPHIE.

Par A. COURRÈGES, Praticien.

2<sup>e</sup> édition, revue, et augmentée. Petit in-8, avec 1 planche en photocollographie; 1896..... 2 fr. 50 c.

## LA PHOTOGRAPHIE. TRAITÉ THÉORIQUE ET PRATIQUE,

Par M. DAVANNE.

2 beaux volumes grand in-8, avec 234 fig. et 4 planches spécimens.. 32 fr.

*On vend séparément :*

I<sup>e</sup> PARTIE : Notions élémentaires. — Historique. — Épreuves négatives. — Principes communs à tous les procédés négatifs. — Épreuves sur albumine, sur collodion, sur gélatinobromure d'argent, sur pellicules, sur papier. Avec 2 planches spécimens et 120 figures; 1886..... 16 fr.

II<sup>e</sup> PARTIE : Épreuves positives : aux sels d'argent, de platine, de fer, de chrome. — Épreuves par impressions photomécaniques. — Divers : Les couleurs en Photographie. Épreuves stéréoscopiques. Projections, agrandissements, micrographie. Réductions, épreuves microscopiques. Notions élémentaires de Chimie, vocabulaire. Avec 2 planches spécimens et 114 figures; 1888..... 16 fr.

Un supplément, mettant cet important Ouvrage au courant des derniers travaux, est en préparation.

## LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS

### TRAITÉ DE PHOTOGRAPHIE STÉRÉOSCOPIQUE.

Théorie et pratique; par M. A.-L. DONNADIEU, Docteur ès Sciences,  
Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon.

Grand in-8, avec Atlas de 20 planches stéréoscopiques en photocollographie; 1892..... 9 fr.

### \*TRAITÉ ENCYCLOPÉDIQUE DE PHOTOGRAPHIE,

Par M. 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 viendront compléter ce traité et le maintenir au courant des dernières découvertes.

1<sup>er</sup> Supplément (A). Un beau vol. gr. in-8 de 400 p. avec 176 fig.; 1892. 14 fr.

Les 5 volumes se vendent ensemble..... 60 fr.

### DICTIONNAIRE PRATIQUE DE CHIMIE PHOTOGRAPHIQUE,

Contenant une *Étude méthodique des divers corps usités en Photographie*, précédé de *Notions usuelles de Chimie* et suivi d'une description détaillée des *Manipulations photographiques*;

Par M. H. FOURTIER.

Grand in-8, avec figures; 1892..... 8 fr.

### LES POSITIFS SUR VERRE.

*Théorie et pratique. Les Positifs pour projections. Stéréoscopes et vitraux. Méthodes opératoires. Coloriage et montage*;

Par M. H. FOURTIER.

Grand in-8, avec figures; 1892..... 4 fr. 50 c.

### LA PRATIQUE DES PROJECTIONS.

Étude méthodique des appareils. Les accessoires. Usages et applications diverses des projections. Conduite des séances;

Par M. H. FOURTIER.

2 vol. in-18 jésus.

TOME I. Les Appareils, avec 66 figures; 1892..... 2 fr. 75 c.

TOME II. Les Accessoires. La Séance de projections, avec 67 fig.; 1893. 2 fr. 75 c.

### • LES LUMIÈRES ARTIFICIELLES EN PHOTOGRAPHIE.

Étude méthodique et pratique des différentes sources artificielles de lumières, suivie de recherches inédites sur la puissance des photopoudres et des lampes au magnésium;

Par M. H. FOURTIER.

Grand in-8, avec 19 figures et 8 planches; 1895..... 4 fr. 50 c.

### TRAITÉ DE PHOTOGRAPHIE INDUSTRIELLE,

THÉORIE ET PRATIQUE,

Par Ch. FÉRY et A. BURAIS.

In-18 jésus, avec 94 figures et 9 planches; 1896..... 5 fr.

## LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS

### LE FORMULAIRE CLASSEUR DU PHOTO-CLUB DE PARIS.

Collection de formules sur fiches renfermées dans un élégant cartonnage et classées en trois Parties : *Phototypes, Photocopies et Photocalques, Notes et renseignements divers*, divisées chacune en plusieurs Sections ;

Par MM. H. FOURTIER, BOURGEOIS et BUCQUET.

Première Série ; 1892..... 4 fr.  
Deuxième Série ; 1894..... 3 fr. 50 c.

### LA PHOTOGRAPHIE MÉDICALE.

Applications aux Sciences médicales et physiologiques ;

Par M. A. LONDE.

Grand in-8, avec 80 figures et 19 planches ; 1893..... 9 fr.

### VIRAGES ET FIXAGES.

Traité historique, théorique et pratique ;

Par M. P. MERCIER,

Chimiste, Lauréat de l'École supérieure de Pharmacie de Paris.

2 volumes in-18 jésus ; 1892..... 5 fr.

*On vend séparément :*

1<sup>re</sup> PARTIE : Notice historique. Virages aux sels d'or..... 2 fr. 75 c.  
2<sup>e</sup> PARTIE : Virages aux divers métaux. Fixages..... 2 fr. 75 c.

### OPTIQUE PHOTOGRAPHIQUE

SANS DÉVELOPPEMENTS MATHÉMATIQUES,

Par le Dr A. MIETHE.

Traduit de l'allemand par A. NOAILLON et V. HASSREIDTER.

Grand in-8, avec 72 figures et 2 Tableaux ; 1896..... 3 fr. 50 c.

### NOTES SUR LA PHOTOGRAPHIE ARTISTIQUE.

TEXTE ET ILLUSTRATIONS

Par M. C. PUYO.

Plaquette de grand luxe, in-4<sup>o</sup> raisin, avec 11 héliogravures de DUJARDIN et 39 phototypogravures dans le texte ; 1896..... 10 fr.

Il reste quelques exemplaires numérotés, sur japon, avec planches également sur japon..... 20 fr.

Une planche spécimen est envoyée *franco* sur demande.

### LA LINOTYPHE

*ou Art de décorer photographiquement les étoffes pour faire des écrans, des éventails, des paravents, etc., menus photographiques ;*

Par M. L. TRANCHANT, rédacteur en chef de la *Photographie*.

In-18 jésus ; 1896..... 1 fr. 25 c.

**TRAITÉ PRATIQUE  
DES AGRANDISSEMENTS PHOTOGRAPHIQUES.**

Par M. E. TRUTAT.

2 volumes in-18 jésus, avec 112 figures ..... 5 fr.

*On vend séparément :*

I<sup>re</sup> PARTIE : Obtention des petits clichés ; avec 52 figures ; 1891..... 2 fr. 75 c.

II<sup>e</sup> PARTIE : Agrandissements. 2<sup>e</sup> édition, avec 60 figures ; 1897..... 2 fr. 75 c.

**LES ÉPREUVES POSITIVES SUR PAPIERS ÉMULSIONNÉS.**

Papiers chlorurés. Papiers bromurés. Fabrication. Tirage et développement.  
Virages. Formules diverses.

Par M. E. TRUTAT.

Un volume in-18 jésus ; 1896..... 2 fr.

**LA PHOTOTYPOGRAVURE A DEMI-TEINTES.**

Manuel pratique des procédés de demi-teintes, sur zinc et sur cuivre ;

Par M. Julius VERFASSER.

Traduit de l'anglais par M. E. COUSIN, Secrétaire-agent de la Société française de Photographie.

In-18 jésus, avec 56 figures et 3 planches ; 1895..... 3 fr.

**LA PHOTOGRAPHIE DES COULEURS.**

*Sélection photographique des couleurs primaires. Son application à l'exécution de clichés et de tirages propres à la production d'images polychromes à trois couleurs ;*

Par M. Léon VIDAL,

Officier de l'Instruction publique, Professeur à l'École nationale des Arts décoratifs.

In-18 jésus, avec 10 figures et 5 planches en couleurs ; 1897..... 2 fr. 75 c.

**TRAITÉ PRATIQUE DE PHOTOLITHOGRAPHIE.**

Photolithographie directe et par voie de transfert. Photozincographie. Photocollographie. Autographie. Photographie sur bois et sur métal à graver. Tours de main et formules diverses ;

Par M. Léon VIDAL.

In-18 jésus, avec 25 fig., 2 planches et spécimens de papiers autographiques ; 1893..... 6 fr. 50 c.

**MANUEL PRATIQUE D'ORTHOCHROMATISME.**

Par M. Léon VIDAL.

In-18 jésus, avec figures et 2 planches, dont une en photocollographie et un spectre en couleur ; 1891..... 2 fr. 75 c.

**NOUVEAU GUIDE PRATIQUE DU PHOTOGRAPHE AMATEUR.**

Par M. G. VIEUILLE.

3<sup>e</sup> édition, refondue et beaucoup augmentée. In-18 jésus, avec figures ; 1892..... 2 fr. 75 c.



# ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE DES AIDE-MÉMOIRE

DIRIGÉE PAR M. LÉAUTÉ, MEMBRE DE L'INSTITUT

Collection de 250 volumes petit in-8 (30 à 40 volumes publiés par an)

CHAQUE VOLUME SE VEND SÉPARÉMENT : BROCHÉ, 2 FR. 50; CARTONNÉ, 3 FR.

## Ouvrages parus

### Section de l'Ingénieur

- R.-V. PICOU. — Distribution de l'électricité (2 vol.).  
A. GOUILLY. — Air comprimé ou raréfié.  
DUQUESNAY. — Résistance des matériaux.  
DWEISHAUVERS-DERY. — Étude expérimentale calorimétrique de la machine à vapeur.  
A. MADAMET. — Tiroirs et distributeurs de vapeur.  
M. DE LA SOURCE. — Analyse des vins.  
ALHEILIG. — Travail des bois.  
AINÉ WITZ. — Thermodynamique  
LINDET. — La bière.  
TH. SCHLESING fils. — Chimie agricole.  
SAUVAGE. — Moteurs à vapeur.  
LE CHATELIER. — Le grison.  
MADAMET. — Détente variable de la vapeur. Dispositifs qui la produisent  
DUBREBOUT. — Appareils d'essai des moteurs à vapeur.  
CRONAU. — Canon, torpilles et cuirasse.  
H. GAUTIER. — Essais d'or et d'argent.  
LECOMTE. — Les textiles végétaux.  
ALHEILIG. — Corderie.  
DE LAUNAY. — I. Les gîtes métallifères. — II. Production métallifère.  
BERTIN. — État de la marine de guerre.  
FERDINAND JEAN. — L'industrie des peaux et des cuirs.  
BERTHELOT. — Traité pratique de calorimétrie chimique.  
DE VIARIS. — L'art de chiffrer et déchiffrer les dépêches secrètes.  
MADAMET. — Epures de régulation.  
GUILLAUME. — Unités et étalons.  
WIDMANN. — Principes de la machine à vapeur.  
MINEL (P.). — Électricité industrielle. (2 vol.).  
LAVERGNE (Gérard). — Turbines.  
HEBERT. — Boissons falsifiées.  
NAUDIN. — Fabrication des vernis.  
SINGAGLIA. — Accidents de chaudières.  
H. LAURENT. — Théorie des jeux.  
GUENEZ. — Décoration de la porcelaine au feu de moufle.  
VERMAND. — Moteurs à gaz et à pétrole.  
MEYER (Ernest). — L'utilité publique et la propriété privée.  
WALLON. — Objectifs photographiques.  
BLOCH. — Eau sous pression.

### Section du Biologiste

- FAISANS. — Maladies des organes respiratoires.  
MAGNAN et SÉRIKUX. — Le délire chronique à évolution systématique.  
AUVARD. — Séméiologie génitale.  
G. WEISS. — Electrophysiologie.  
BAZY. — Maladies des voies urinaires. (2 vol.).  
WURTZ. — Technique bactériologique  
TROSSBAU. — Hygiène de l'œil.  
FÈRE. — Epilepsie.  
LAVÉRIAN. — Paludisme.  
POLIN et LABIT. — Examen des aliments suspects.  
BERGONIE. — Physique du physiologiste et de l'étudiant en médecine  
Actions moléculaires, Acoustique, Electricité.  
AUVARD. — Menstruation et fécondation.  
MÉGNIN. — Les acariens parasites.  
DEMELIN. — Anatomie obstétricale.  
CUENOT. — Les moyens de défense dans la série animale.  
A. OLIVIER. — L'accouchement normal.  
BERGÉ. — Guide de l'étudiant à l'hôpital.  
CHARRIN. — I. Les poisons de l'urine. — II. Poisons du tube digestif.  
ROGER. — Physiologie normale et pathologique du foie.  
BROCC et JACQUET. — Précis élémentaire de dermatologie. — I. Pathologie générale cutanée. — II. Maladies en particulier. — III. Dermatoses microbiennes et néoplasies. — IV. Dermatoses inflammatoires. — V. Dermato-neuroses et Formulaire.  
HANOT. — De l'endocardite aiguë.  
WEILL-MANTOU. — Guide du médecin d'assurances sur la vie.  
LANGLOIS. — Le lait.  
DE BRUN. — Maladies des pays chauds. (2 vol.).  
BROCA. — Le traitement des ostéo-arthrites tuberculeuses des membres chez l'enfant.  
DU CAZAL et CATRIN. — Médecine légale militaire.  
LAPERSONNE (DE). — Maladies des paupières et des membranes externes de l'œil.  
KÖHLER. — Application de la photographie aux Sciences naturelles.

# ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE DES AIDE-MÉMOIRE

## Ouvrages parus

### Section de l'Ingénieur

- CRONEAU. — Construction du navire.  
 DE MARCHENA. — Machines frigorifiques (2 vol.)  
 PRUD'HOMME. — Teinture et impressions  
 ALPHILIG. — Construction et résistance des machines à vapeur.  
 SOREL. — La rectification de l'alcool.  
 P. MINEL. — Electricité appliquée à la marine.  
 DWRELSHAUVERS-DERY. — Étude expérimentale dynamique de la machine à vapeur.  
 AIMÉ WITZ. — Les moteurs thermiques.  
 DE BILLY. — Fabrication de la fonte  
 P. MINEL. — Régularisation des moteurs des machines électriques.  
 HENNEBERT (C). — I. La fortification. — II. Les torpilles sèches. — III. Bouches à feu. — IV. Attaque des places.  
 CASPARI. — Chronomètres de marine.  
 LOUIS JACQUET. — La fabrication des eaux-de-vie.  
 DUBOUT et CRONAU. — Appareils accessoires des chaudières à vapeur.  
 C. BOURLET. — Bicycles et bicyclettes.  
 H. LAURENT et A. BERRARD. — Transmissions par câbles métalliques.  
 DE LA BAUME PLEVINEL. — La théorie des procédés photographiques.  
 HATT. — Les marées.  
 H. LAURENT. — I. Théorie des jeux de hasard. — II. Assurances sur la vie.  
 C. VALLIER. — Balistique (2 vol.)  
 SOREL. — La distillation.  
 LÉLOUTRE. — Le fonctionnement des machines à vapeur.  
 DARIÉS. — Cubature des terrasses et mouvement des terres.  
 SIDERSKY. — Polarisation et saccharimétrie.  
 NIEWENGLOWSKI. — Applications scientifiques de la photographie.  
 ROCQUERS (X.). — Analyse des alcools et eaux-de-vie.  
 MOESSARD. — Topographie.  
 GOUILLY. — Géométrie descriptive (3 v.)  
 BOURSALUT. — Calcul du temps de pose en photographie.  
 SEGUELA. — Les tramways.  
 L'ÉFÈVRE (J.). — I. La Spectroscopie. — II. La Spectrométrie.  
 BARILLOT (E.). — Distillation des bois.  
 LE VERRIER. — La tonderie.  
 MOISSAN et OUVRARD. — Le nickel.

### Section du Biologiste

- BEAUREGARD. — Le microscope et ses applications.  
 LESAGE. — Le choléra.  
 LANNELONGUE. — La tuberculose chirurgicale.  
 CORNÉVIN. — Production du lait.  
 J. CRATIN. — Anatomie comparée (4 v.)  
 CASTEX. — Hygiène de la voix parlée et chantée.  
 MAGNAN et SÉRIEUX. — La paralysie générale.  
 CUENOT. — L'influence du milieu sur les animaux.  
 MERKLEIN. — Maladies du cœur.  
 G. ROCHÉ. — Les grandes pêches maritimes modernes de la France.  
 OLLIER. — La régénération des os et les résections sous-périostées.  
 LETULLE. — Pus et suppuration.  
 CRITZMAN. — Le cancer.  
 ARMAND GAUTIER. — La chimie de la cellule vivante.  
 MÉGNIN. — La faune des cadavres.  
 SÉGLAS. — Le délire des négations.  
 STANISLAS MEUNIER. — Les météorites.  
 CARRANT. — Les gaz du sang.  
 NOCARD. — Les tuberculoses animales et la tuberculose humaine.  
 MOUSSOUS. — Maladies congénitales du cœur.  
 BERTHAULT. — Les prairies (2 vol.)  
 ÉTARD. — Les nouvelles théories chimiques.  
 TROESSART. — Parasites des habitations humaines.  
 LAMY. — Syphilis des centres nerveux  
 RECLUS. — La cocaïne en chirurgie  
 THOULET. — Océanographie pratique.  
 OLLIER. — Résections des grandes amputations.  
 HOUDAILLE. — Météorologie agricole  
 VICTOR MEUNIER. — Sélection et perfectionnement animal.  
 HÉNOQUE. — Spectroscopie du sang  
 GALIPPE ET BARRÉ. — Le pain (2 v.)  
 LE DANTEC. — La matière vivante.  
 L'HOTE. — Analyse des engrais.  
 LARBALÉTRIER. — Les tourteaux.  
 LE DANTEC ET BÉRRARD. — Les sporozoaires.  
 DEMMLER. — Soins à donner aux malades.  
 DALEMAGNE. — Les stigmates de criminalité (2 vol.)  
 BRAULT. — Des artères.  
 RAVAZ. — Reconstitution du vignoble  
 DALEMAGNE. — Les théories de la criminalité.  
 EHLENS. — L'Ergotisme.