

TRAITÉ ÉLÉMENTAIRE
DE LA
PILE ÉLECTRIQUE

BOULOGNE (SEINE). — IMPRIMERIE JULES BOYER

TRAITÉ ÉLÉMENTAIRE
DE LA
PILE ÉLECTRIQUE

PAR
ALFRED NIAUDET

56 GRAVURES DANS LE TEXTE

PARIS
LIBRAIRIE POLYTECHNIQUE
J. BAUDRY, LIBRAIRE-ÉDITEUR,
RUE DES SAINTS-PÈRES, 15
LIÈGE, MÊME MAISON

—
1878

Tous droits réservés

AVANT-PROPOS

Il nous a paru qu'aucun ouvrage n'avait été jusqu'ici consacré à l'étude méthodique des piles électriques.

Sans doute divers opuscules ont été publiés ; mais ils sont ou fort anciens, ou consacrés à l'examen d'une seule pile. D'autre part, les auteurs d'ouvrages consacrés à l'électricité et à ses applications n'ont pas pu grouper toutes ensemble les descriptions des diverses sortes d'éléments.

Nous avons cru qu'il y avait une lacune à combler, et nous avons entrepris de présenter dans un ordre qui s'est imposé de lui-même toute la série des piles hydro-électriques.

Nous devons nécessairement commencer par les éléments à un seul liquide, qui, historiquement et logiquement, se présentent les premiers. A cette première partie nous avons rattaché toutes les définitions, toutes les explorations de principes nécessaires à une pleine intelligence du sujet ; nous avons surtout insisté sur le phénomène de la polarisation, c'est-à-dire sur une cause grave d'affaiblissement du courant.

Cette étude nous a amené à celle des piles à deux liquides dans laquelle la polarisation est supprimée ou réduite suivant les cas ; la description de ces appareils fait le sujet de notre seconde partie.

Dans la troisième nous avons groupé un certain nombre de piles qui n'entrent pas dans les cadres que nous avons formés.

Nous avons terminé l'ouvrage en donnant une série de

tableaux qui sont utiles ou indispensables aux personnes qui voudraient chercher à perfectionner les éléments existants ou à en composer de nouveaux; les premiers tableaux donnent les résistances des corps solides et celles des liquides avec lesquels on peut composer des piles; enfin les derniers tableaux font connaître les forces électromotrices d'un grand nombre de combinaisons voltaïques, d'après plusieurs physiciens.

Dans cet ouvrage nous n'avons présenté aucune théorie de la pile; nous nous sommes borné à l'observation directe des faits, sans autre explication que celle des réactions chimiques principales qui se produisent dans les couples voltaïques. Ce que nous avons dit n'exige, pour être entendu, presque aucune connaissance de la physique ou des mathématiques, et ce livre peut être lu sans peine par les ouvriers intelligents qui, s'occupant d'électricité, sont désireux de s'instruire des choses qui touchent à celles qu'ils connaissent par la pratique.

TABLE DES MATIÈRES

PREMIÈRE PARTIE

PILES A UN SEUL LIQUIDE

CHAPITRE I^{er}

INTRODUCTION

	PAGES
Définitions.	1
Origine du nom de la pile	2
Première idée de la pile	3
Propriété du zinc amalgamé	6
Inconstance des piles simples.	7
Association des éléments de pile en tension	8

CHAPITRE II

DESCRIPTION DE LA PILE DE VOLTA ET DE SES DÉRIVÉS

Pile à colonne.	11
Pile à couronne de tasses.	12
Pile de Cruikshanks	12
Pile de Wollaston	13
Pile en hélice.	15
Pile de Muncke.	16
Pile à Sable.	17
Nature de l'action chimique dans la pile de Volta.	17
Action de l'air sur les piles.	19

CHAPITRE III

GÉNÉRALITÉS SUR LES PILES

	PAGES
Notion sur la résistance électrique	20
Généralités sur la force électromotrice et la résistance.	21
Force électromotrice	23
Mesure des forces électromotrices	27
Résistance intérieure de la pile	28
Diverses manières d'associer les couples voltaïques.	29
Voltamètre — quantité d'électricité	33
Courants secondaires. Électrodes polarisées.	36
Étude de la polarisation d'un couple de Volta	36
Loi de Gaugain relative à la polarisation des piles.	40
Polarisation dans une pile de plusieurs éléments	40

CHAPITRE IV

PILES A ACIDE SULFURIQUE

Piles à électrode-charbon.	42
Pile zinc-fer.	45
Pile fer-euivre.	46
Autres combinaisons.	46
Pile de Smee.	47
Pile à charbon platiné de Walker	48
Pile de Tyer	49
Pile du baron d'Ebner	50
Piles analogues à celle de Smee	50
Observations sur la polarisation des électrodes dans les piles précédentes	52

CHAPITRE V

PILES A ACIDES DU TYPE DE LA PILE DE VOLTA

Piles à acide chlorhydrique	53
Piles à acide nitrique	54
Piles à acides divers	54

CHAPITRE VI

PILES A LIQUIDE NON ACIDE

	PAGES
Piles au sel marin	55
Bouée électrique Duchemin	57
Pile zinc-cuivre — eau de mer	58
Pile zinc-fer — eau de mer	59
Renversement accidentel du courant	60
Action chimique dans les piles au sel marin	61
Piles marines	62
Piles au sel ammoniac	63
Pile Bagratiou	63
Piles à électrodes de charbon	65
Action de l'air sur la pile précédente	65
Action chimique dans les piles au sel ammoniac	66
Pile zinc-fer-eau	66
Pile fer-étain	67
Pile à alun	67
Observations sur les piles à un liquide	68

DEUXIÈME PARTIE

PILES A DEUX LIQUIDES

CHAPITRE I^{er}

PILE DANIELL

Introduction	71
Description	74
Pile à ballon	85
Pile Daniell à disposition renversée	86
Pile Daniell à auge (modèle anglais)	88
Signe représentatif conventionnel de la pile	90
Pile de Muirhead	90
Pile de Carré	92
Pile de Siemens et Halske	92
Pile de Varley	94
Pile de Minotto	95
Pile de Trouvé à papier buvard	95

CHAPITRE II

PILE DANIELL SANS VASE POREUX

	PAGES
Pile Callaud	101
Pile Trouvé-Callaud	106
Pile Meidinger	107
Pile Meidinger à bocal renversé	109
Pile de Kruger	111
Pile de Cuche	112
Pile de sir William Thomson	112
Force électromotrice de la pile Daniell sans vase poreux	115

CHAPITRE III

OBSERVATIONS GÉNÉRALES SUR LES PILES DANIELL

Amalgamation du zinc de la pile Daniell	116
Galvanoplastie	117
Anomalies dans l'action chimique des piles Daniell	118

CHAPITRE IV

PILES DÉRIVÉES DE LA PILE DANIELL

Pile à sulfate de mercure de Marié Davy	121
Pile à sulfate de mercure sans vase poreux	125
Pile à renversement de Trouvé	127
Pile de Gaiffe	127
Pile à sulfate de plomb	128
Pile à sels divers	130

CHAPITRE V

PILES A ACIDES

Pile de Grove	131
Pile de Bunsen, modèle français	135

	PAGES
Pile de Bunsen, modèle allemand.	147
Pile de Bunsen, modèle Faure	148
Force électromotrice et résistance des piles à acide nitrique	149
Pile de Maynooth.	149
Expériences de Daniell sur l'étendue et la place des électrodes	150
Pile à acide chlorique	151
Pile à acide chromique.	151
Piles à acides divers.	151

CHAPITRE VI

PILES A OXYDES

Pile au peroxyde de plomb.	152
Pile au peroxyde de manganèse.	153
Pile Leclanché.	153
Pile Tyer	161
Pile à mélange aggloméré	162
Pile de Clarke et Muirhead.	164
Force électromotrice. Polarisation	165
Action chimique	166
Affaiblissement de la pile Leclanché	167
Durée pratique de la pile Leclanché	168

CHAPITRE VII

PILES A CHLORURES

Pile au chlorure de platine.	170
Pile au chlorure d'argent.	171
Pile de Gaiffe.	175
Pile au chlorure de plomb.	177
Pile au perchlorure de fer.	177
Couple à acide hypochloreux.	178

CHAPITRE VIII

PILES A MÉLANGES DÉPOLARISANTS

Pile à chlorate de potasse et acide sulfurique.	179
Piles à bichromate de potasse et acide sulfurique.	181

	PAGES
Dépolarisation par agitation	183
Pile Grenet ou pile bouteille	184
Pile Trouvé	186
Piles militaires	188
Pile Camacho	190
Application à la télégraphie	192
Pile de Fuller	194
Expériences de Gaugain	194
Pile à bioxyde de manganèse et acide sulfurique	194
Pile à bioxyde de manganèse et acide chlorhydrique	195

TROISIÈME PARTIE

PILES DIVERSES

Piles sèches	197
Piles à électrodes identiques	199
Piles à électrodes inattaquées	200
Pile à gaz oxygène de Becquerel	200
Piles à gaz	201
Piles secondaires	202

TABLEAUX

Conductibilités électriques des solides	213
Résistances spécifiques des solides	214
Pouvoirs conducteurs des liquides	215
Résistance de différents liquides	216
Acide sulfurique hydraté	217
Résistance de différents liquides, suite	218
Forces électromotrices	219
Forces électromotrices. Récapitulation	224
Conclusion	227

TRAITÉ ÉLÉMENTAIRE

DE LA

PILE ÉLECTRIQUE

PREMIÈRE PARTIE

PILES A UN SEUL LIQUIDE

CHAPITRE PREMIER

INTRODUCTION

Origine du nom de la pile. — Première idée de la pile. — Propriétés du zinc amalgamé. — Inconstance des piles simples. — Association des éléments de pile en tension.

Une *pile* est un appareil propre à fournir un flux continu d'électricité, auquel on donne le nom de *courant électrique*.

Si l'on voulait faire une énumération complète, il faudrait signaler :

1° Les *piles hydro-électriques*, à l'étude desquelles le présent ouvrage est consacré ;

2° Les *piles thermo-électriques*, qui n'ont reçu jusqu'ici que peu d'applications.

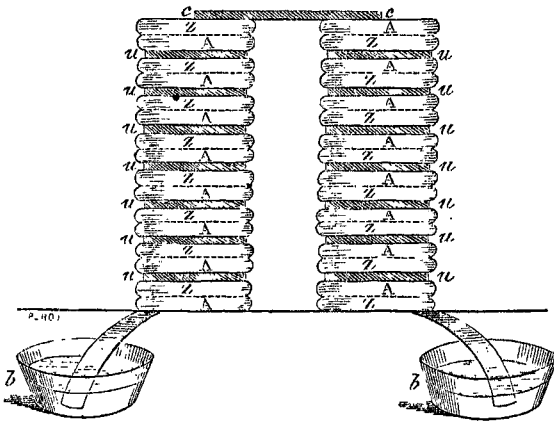
Il convient de dire d'ailleurs que les piles ne sont pas les seuls appareils propres à produire des courants ; certaines machines produisent des effets tout semblables.

ORIGINE DU NOM DE LA PILE

L'invention des piles électriques est due à Volta, professeur de physique à Pavie, et remonte à l'année 1800.

L'une des premières qu'il construisit était formée d'un certain nombre de disques de zinc, de cuivre et de drap empilés les uns sur les autres. On en montre des modèles dans tous les cours de physique, et la figure 1 montre l'aspect de cet instrument dit *pile à colonne* et qui n'a plus aujourd'hui qu'un intérêt historique; c'était une *pile* de

Fig. 1.



plaques. Le nom particulier de cet appareil a été conservé pour tous ceux, de formes si diverses, qui ont été imaginés depuis.

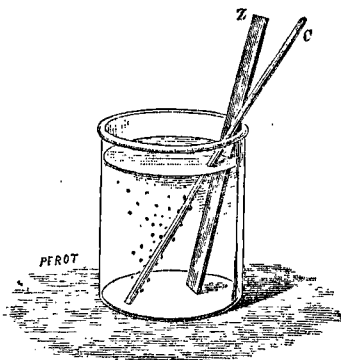
Ce nom a été adopté dans presque toutes les langues de l'Europe. D'abord dans les langues latines : en italien, espagnol et portugais on dit *pila*; dans les langues slaves, russe, polonaise, etc., c'est encore *pile*. En anglais, on dit quelquefois *pile* comme en français : la prononciation seule diffère, mais le plus souvent on dit *battery*, mot d'une origine toute différente. En allemand, on dit *Säule*, qui veut dire colonne; l'origine historique est encore la même, mais le mot est différent.

PREMIÈRE IDÉE DE LA PILE

Si l'on plonge dans de l'eau acidulée à l'acide sulfurique une lame de zinc du commerce, une action très-vive a lieu; le zinc se dissout, et une quantité considérable d'hydrogène se dégage. C'est même là le procédé employé généralement pour la préparation du gaz hydrogène.

Mais si, au lieu du zinc ordinaire qui contient des impuretés, on emploie du zinc distillé parfaitement pur, l'action devient extrêmement lente, les bulles d'hydrogène restent attachées à la lame et la protègent contre l'action ultérieure de l'acide.

Fig. 2.



Si maintenant on place dans le même liquide une lame ou un fil de platine, aussitôt que les deux métaux se touchent par un point (figure 2), l'action prend une grande énergie; le zinc se dissout et l'hydrogène se dégage, mais sur le platine et non plus sur le zinc. Aussitôt que le contact des deux métaux cesse, toute action sur le zinc et tout dégagement d'hydrogène sont suspendus.

Cette importante expérience, due à De La Rive, jettera beaucoup de jour sur tout ce qui suivra. Elle réussit également en substituant au platine de l'argent, du cuivre et même du fer; elle réussit encore quand le contact des deux métaux a lieu dans le liquide ou hors du liquide. Elle permet d'expliquer la différence d'action de l'acide sulfurique sur le

zinc pur et le zinc impur; les particules hétérogènes (de fer ou d'autres métaux) qui se trouvent à la surface du zinc du commerce jouent le même rôle que le platine; on observe en effet que l'hydrogène ne se dégage qu'en des points bien circonscrits et que, au bout d'un certain temps la surface est devenue rugueuse, ce qui montre que l'attaque a été beaucoup plus vive dans certains points que dans d'autres.

Reprenons l'expérience fondamentale de De La Rive. Supposons que les deux métaux ne se touchent pas dans le liquide, mais en dehors, comme le montre la figure 2. L'action chimique se produit dans le liquide comme nous l'avons dit plus haut.

Elle se produit encore si, au lieu de mettre les deux lames métalliques en contact direct, on les met en contact l'une avec la partie supérieure, l'autre avec la partie inférieure de la langue et on perçoit une légère sensation comme d'une faible secousse électrique et un goût particulier.

Si l'on place sur la partie sèche du zinc une bande de papier trempé dans de l'iodure de potassium, et qu'on touche ce papier humide avec le platine, on voit une tache bleue se produire immédiatement, ce qui montre que l'iodure a été décomposé.

Ces expériences peuvent être encore faites si l'on attache au zinc et au platine deux fils métalliques même très-longs et qu'on opère avec les extrémités libres de ces fils. Enfin si l'on place l'un de ces fils dans le voisinage d'une aiguille librement suspendue, on la voit dévier légèrement de sa direction Nord-Sud aussitôt que le contact est établi entre les extrémités libres des fils.

Ces différentes observations autorisent à dire qu'il se produit dans ces fils métalliques un phénomène particulier, qui est la cause des diverses actions, physiologique (sur la langue), chimique (sur l'iodure de potassium), magnétique (sur l'aiguille aimantée).

L'analogie de ces phénomènes avec ceux que produisent les machines électriques à plateau de verre, et connus longtemps auparavant, est facile à saisir; on dit qu'un *courant électrique* parcourt le fil; et l'on voit, par tous ses effets, qu'il agit d'une manière continue.

On appelle *électrodes* les deux lames métalliques qui plongent dans le liquide (figure 3), *rhéophores* les fils métalliques plus ou moins longs attachés aux électrodes et qui permettent de transporter à distance les effets produits par la pile.

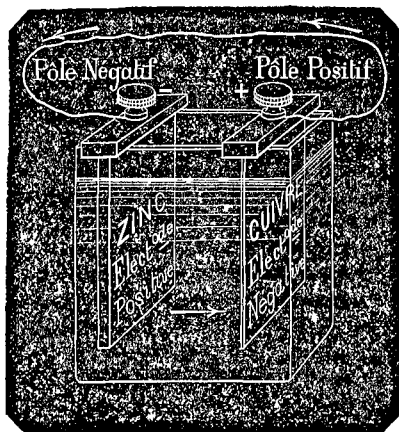
Les rhéophores sont en général courts et aboutissent

souvent à un fil métallique plus long *c c c c* auquel on donne le nom de *conducteur*.

On appelle *circuit* du courant l'ensemble formé par la pile, les rhéophores et le conducteur solide ou liquide, parcourus par le courant ; dans les expériences citées plus haut, la langue et le papier ioduré faisaient partie du circuit.

Tout appareil producteur d'un courant est bien une *pile*, cependant l'appareil simple mentionné ci-dessus (fig. 3) est, plus exactement, un *élément de pile* ou un *couple*, et la réunion de plusieurs couples ou éléments groupés comme nous le disons, est proprement une pile.

Fig. 3.



On dit que le circuit est *ouvert* quand en un point quelconque le conducteur est coupé, quand il y a une solution de continuité dans le circuit ; tous les effets du courant cessent alors et on dit que le *courant ne passe pas*. On *ferme le circuit* quand on met en contact les deux parties du conducteur qui étaient séparées et le courant commence immédiatement à passer.

On dit qu'une pile est en *court circuit* quand le conducteur qui relie ses pôles a une résistance nulle, c'est-à-dire quand il est très-court ; cette expression reviendra souvent dans la suite du présent ouvrage.

On est convenu de dire que, *dans le conducteur, le courant*

marche du pôle positif de la pile + (lame de cuivre *c*) *au pôle négatif* — (lame de zinc, *z*); on admet ainsi implicitement un transport de l'un à l'autre de ces points d'un fluide particulier; disons en passant que cette manière d'envisager les choses, après avoir été abandonnée dans la science, tend à être reprise avec quelques changements, de telle sorte que le langage conventionnel qu'on n'avait pas changé se trouve de nouveau d'accord avec les idées théoriques admises.

Cette convention une fois faite, on est conduit à admettre que, *dans la pile, le courant marche du pôle négatif au positif* (figure 3).

Le couple formé d'électrodes de zinc et de cuivre plongées dans l'acide sulfurique est plus particulièrement connu sous le nom de Volta; en changeant la nature du liquide et des électrodes, on peut obtenir des couples en nombre indéfini, qui produisent tous les mêmes effets avec un degré variable d'énergie.

PROPRIÉTÉS DU ZINC AMALGAMÉ

Nous avons montré dans ce qui précède comment le zinc pur et le zinc ordinaire du commerce se comportent différemment dans les couples voltaïques ou éléments de pile.

Il résulte de là que, quand on emploie du zinc pur, il n'y a pas de courant local à sa surface, et que l'électricité produite passe tout entière dans le circuit interpolaire, et qu'enfin l'hydrogène se dégage sur le cuivre.

Si, au contraire, on emploie du zinc impur ou du commerce, le dégagement d'hydrogène a lieu, pour la plus grande partie, sur sa surface; il y a lieu d'en conclure qu'une très-grande partie de l'action chimique est perdue pour la production du courant électrique.

Ainsi, dans la construction des piles, l'emploi du zinc pur présente des avantages très-importants; mais cette matière est d'un prix tout à fait inabordable, et l'on peut presque dire que c'est une curiosité de laboratoire.

Heureusement on a découvert un artifice assez simple pour donner au zinc du commerce les propriétés du zinc pur. Il suffit pour cela de l'amalgame, c'est-à-dire de répandre du mercure à sa surface, de manière à y constituer une couche d'amalgame de zinc. Cet amalgame est un alliage ou en d'autres termes une combinaison de zinc et de mercure.

L'expérience montre que le zinc amalgamé, plongé dans l'acide sulfurique étendu d'eau, n'y est presque pas attaqué,

et que, si on l'emploie comme électrode positive d'un couple voltaïque, il ne donne pas lieu à des actions locales; le dégagement d'hydrogène a lieu tout entier sur l'électrode négative, de cuivre ou de platine.

En un mot, le zinc amalgamé présente, pour l'emploi dans les piles, les mêmes avantages que le zinc chimiquement pur, et, sauf des exceptions que nous indiquerons, il y aura toujours lieu d'amalgamer le zinc.

INCONSTANCE DES PILES SIMPLES

Tous les éléments dont nous avons parlé dans ce qui précède, formés de deux électrodes plongeant dans un liquide, présentent l'immense inconvénient que leur action décroît très-rapidement à partir des premiers instants de l'action.

Cette décroissance tient à deux causes que nous allons analyser sommairement ici.

La première est l'appauvrissement en acide du liquide; on comprend facilement que l'eau acidulée au centième agisse moins énergiquement que l'eau au dixième; cette cause d'affaiblissement de la pile ne se fait sentir qu'au bout d'un certain temps, et on la combat facilement en ajoutant de temps à autre de l'acide dans le liquide (1).

La seconde est le dépôt d'hydrogène qui se fait sur le cuivre; si l'on interrompt le courant pendant un temps suffisant pour que l'hydrogène se dégage, on voit à la nouvelle fermeture du circuit l'intensité reprendre sa première valeur; il suffit même d'agiter la lame de cuivre pour faire dégager le gaz et rendre au courant son intensité initiale.

Les piles dites *constantes* sont celles dans lesquelles est écartée cette seconde cause d'affaiblissement qu'on appelle *polarisation de l'électrode*. La présence de l'hydrogène sur l'électrode crée au passage du courant une double résistance : une *résistance passive* et une *résistance active*; c'est cette dernière qu'on appelle proprement polarisation de l'électrode. Supprimer ces résistances en supprimant le dégagement d'hydrogène, c'est *dépolariser l'électrode*. Il est très-important de bien comprendre tout ce qui tient à cette question; là est toute la difficulté du perfectionnement des piles; nous y reviendrons dans la suite de cette exposition.

(1) On verra plus loin que l'appauvrissement du liquide n'a pas pour effet de diminuer la cause productrice de l'électricité, mais presque uniquement d'augmenter la résistance que le liquide lui-même de la pile oppose au passage de l'électricité.

Diverses raisons ont conduit à appeler *électrode positive* celle qui représente le pôle négatif de l'élément (zinc, dans la pile de Volta) et *électrode négative* celle qui représente le pôle positif (cuivre ou platine, dans les éléments qui nous ont occupé jusqu'ici).

L'une de ces raisons a été indiquée plus haut, c'est que le courant entre dans le liquide de la pile par le pôle négatif et en sort par le positif; en d'autres termes l'*électrode positive* est celle par laquelle l'électricité entre dans l'élément.

Si excellentes que soient cette raison et les autres que nous donnerons plus loin pour le choix de ces dénominations, on ne peut nier qu'elles ne soient difficiles à employer. En réalité, on peut échapper à cette difficulté en parlant du pôle positif et du pôle négatif, quand on veut désigner les électrodes correspondantes; c'est là ce que font la plupart des praticiens; mais si l'on veut employer les termes absolument propres et scientifiques il faut avoir grand soin de ne pas les appliquer à rebours, car on arrive à la confusion par une maladroite recherche de la précision dans le langage.

Nous trouvons dans l'excellent livre *Daniell's Introduction to Chemical Philosophy*, une autre dénomination peu employée en général, mais qui devrait l'être, parce qu'elle présente l'expression d'un fait, et ne se rattache pas à des idées théoriques, toujours discutables.

Il appelle *électrode génératrice*, celle qui intervient dans l'action chimique; c'est le zinc dans l'élément que nous avons considéré.

Il appelle *électrode conductrice*, celle qui n'est pas attaquée et qui sert cependant à compléter l'élément.

On peut également appeler la première *électrode soluble*.

ASSOCIATION DES ÉLÉMENTS DE PILE EN TENSION

Nous avons décrit plus haut le couple le plus simple qu'on puisse disposer (fig. 3) composé de deux électrodes de cuivre et de zinc plongeant dans de l'eau acidulée.

L'élément de la pile à colonne de Volta ne diffère en rien d'essentiel de celui-là; il se compose de deux disques, l'un de cuivre, l'autre de zinc séparés par une rondelle de drap mouillé d'eau acidulée.

Deux rhéophores ou fils de cuivre sont soudés à ces deux disques et conduisent le courant jusqu'à l'appareil sur lequel on veut le faire agir.

Mais, comme nous l'avons indiqué sommairement dès le

début, Volta plaça sur ce premier groupe de trois disques (zinc, drap mouillé, cuivre) un second groupe entièrement identique et disposé dans le même ordre, puis un troisième, un quatrième et ainsi de suite.

Ces disques, en nombre variable, dont le premier, à la partie inférieure, est de zinc, et le dernier, à la partie supérieure, est de cuivre, constituent la pile de Volta.

Volta se rendit compte par des moyens délicats que la force du courant allait en augmentant à mesure qu'on augmentait le nombre des éléments, et fit l'une des inventions les plus brillantes des temps modernes.

Il montra ainsi qu'il était possible d'ajouter une source d'électricité à une autre et à une troisième, de manière à obtenir une source multiple d'une puissance indéfiniment croissante.

Quoique trois quarts de siècle aient déjà passé sur cette découverte, il n'est pas certain qu'on en ait encore senti toute la fécondité, et il est probable qu'on en tirera encore des conséquences inattendues.

Il est remarquable qu'il fit là à la fois une invention et une découverte; il inventa un appareil, une machine, un outil, qui a reçu et recevra les plus nombreuses applications; en même temps il découvrit l'un des principes les plus féconds de la physique et lui ouvrit une voie nouvelle.

Si l'on voulait montrer l'augmentation de force de la pile avec le nombre des éléments ou groupes de trois disques, le moyen le plus simple consisterait à faire agir le courant sur un galvanomètre ou une boussole; on verrait la déviation de l'aiguille galvanométrique croître avec le nombre des éléments; c'est d'ailleurs là une vérité fondamentale que les expériences vérifient à chaque instant.

L'électrode cuivre de l'élément de Volta (fig. 3) est le *pôle positif*, l'électrode zinc le *pôle négatif de l'élément*.

Quand les éléments sont empilés ou réunis en tension comme dans la pile de Volta, le *pôle positif de la pile* est celui du dernier élément qui le compose, et le *pôle négatif de la pile* est celui du premier élément.

Pour donner une définition exacte du *pôle positif d'une pile* ou d'un élément de pile, il faut dire que c'est celui d'où part le courant circulant dans le conducteur extérieur et que le *pôle négatif* est celui vers lequel marche ce même courant, comme le montrent les flèches (fig. 3).

Et pour être complet, il faut ajouter comment le sens du courant se reconnaît; le fil qui le parcourt étant placé au-dessus d'une aiguille aimantée librement suspendue, fait dévier le pôle nord et l'aiguille vers l'ouest quand le courant

va du sud au nord. Une manière de parler plus générale a été proposée par Ampère; elle consiste à personnifier le courant et à supposer qu'il *va des pieds à la tête d'un bonhomme regardant l'aiguille; le pôle nord de l'aiguille dévie vers la gauche du bonhomme.*

Ces préliminaires posés, nous pouvons entrer dans la description des principales dispositions de la pile de Volta.

CHAPITRE II

DESCRIPTION DE LA PILE DE VOLTA ET DE SES DÉRIVÉES

Pile à colonne. — Pile à couronne de tasses. — Pile de Cruikshanks. — Pile de Wollaston. — Pile en hélice. — Pile de Munccke. — Pile à sable. — Nature de l'action chimique dans la pile de Volta. — Action de l'air sur les piles.

PILE A COLONNE (FIG. 1)

Nous avons décrit cette pile dans les pages précédentes; nous ajouterons qu'on l'améliore beaucoup en soudant le disque de cuivre de chaque élément au disque de zinc de l'élément suivant; on évite ainsi des contacts défectueux entre ces plaques métalliques.

On a soin d'employer des disques de drap moins grands que les disques métalliques, cependant il arrive bientôt que le poids de cette colonne exprime le liquide contenu dans les pores du drap; ce liquide se répand sur les bords des disques et finit par s'écouler et disparaître, de telle sorte que la pile va en s'affaiblissant rapidement et finit au bout de peu de temps par ne plus donner presque aucun effet (1).

(1) La figure 1 est une sorte de *fac-simile* de la première image de la pile qui ait été publiée. Nous l'avons fait copier sur le mémoire de Volta daté de Côme, 20 mars 1800, publié en français dans les *Philosophical Transactions*. La même figure se trouve encore dans les œuvres de Volta, publiées à Florence en 1826, après la mort de l'illustre physicien.

Cette figure montre que Volta divisait en plusieurs colonnes une pile unique, tandis qu'aujourd'hui on représente toujours la pile en une seule colonne. Les avantages de cette séparation en plusieurs parties sont faciles à comprendre; elles permettaient à Volta d'obtenir certains

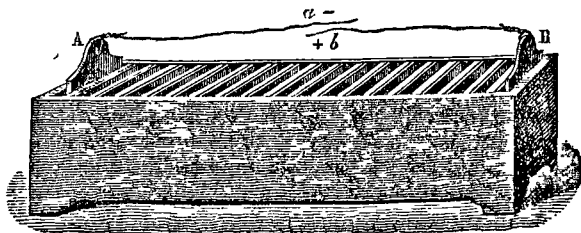
PILE A COURONNE DE TASSES

On répète généralement que la pile à colonne fut la première que disposa Volta. Cela n'est pas exact; la *pile à couronne de tasses* est antérieure, et à notre point de vue actuel, elle était bien préférable. Une série de verres ou de *tasses* étaient disposés en cercle ou en *couronne*; des lames de zinc et cuivre étaient à cheval sur deux vases, le zinc plongeant dans l'un et le cuivre dans l'autre.

Cette pile est vraiment le prototype de toutes celles qui existent aujourd'hui et sera pour nous le modèle auquel nous rapporterons toutes les autres.

Il est intéressant de noter que Volta ne réalisa la pile à colonnes qu'ensuite, en vue de produire un instrument transportable qui pût être sans trop de difficulté porté dans les hôpitaux pour les usages médicaux.

Fig. 4.



PILE DE CRUIKSHANKS

Cette pile (fig. 4), ainsi nommée du nom de son auteur, se compose d'une auge de bois enduite intérieurement de glu marine et divisée en cellules séparées par des cloisons métalliques; ces lames de séparation sont composées de deux feuilles, l'une de zinc, l'autre de cuivre, soudées ensemble. Elles sont montées de telle façon que toutes les

effets qu'on n'obtient plus aujourd'hui avec les piles à colonne telles qu'on les construit.

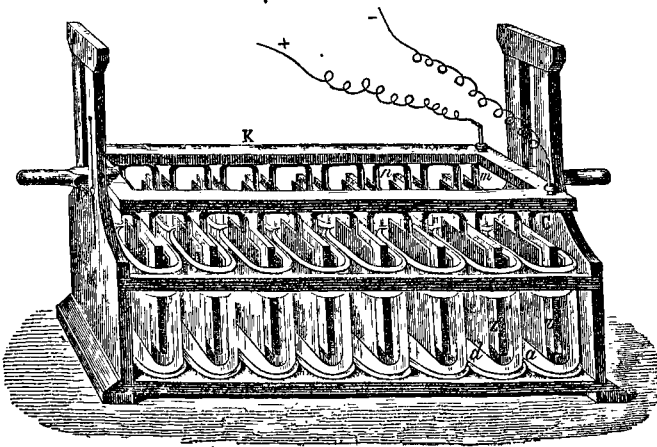
Elle montre également qu'au début il employait non pas du cuivre mais de l'argent A; dès cette époque, il faisait usage du zinc Z qui est encore l'élément essentiel de toutes les piles que nous construisons.

lames de zinc sont du même côté et toutes celles de cuivre de l'autre. Les cellules ainsi constituées dans l'auge de bois sont remplies à peu près complètement d'eau acidulée, et si elles sont bien étanches, la pile ainsi constituée est très-satisfaisante.

Cette disposition n'a plus guère qu'un intérêt historique ; elle fut adoptée pour la grande pile donnée par Napoléon I^{er} à l'École polytechnique, qui servit aux importants travaux de Gay-Lussac et Thénard.

Il est superflu d'énumérer les inconvénients de la pile de Cruikshanks aujourd'hui abandonnée ; nous ferons remarquer seulement l'impossibilité dans laquelle on se trouve de changer les plaques de zinc quand elles ont été détruites partiellement par l'action de l'acide.

Fig. 5.



PILE DE WOLLASTON

Cette impossibilité ne se rencontre plus au même degré dans la disposition représentée figure 5 et combinée par Wollaston.

Les couples de lames métalliques (zinc et cuivre) sont attachés à une traverse de bois qui permet de les enlever ou de les plonger tous à la fois dans les vases de verre correspondants.

Cet arrangement est excellent et est encore employé très-

fréquemment, en Suisse notamment, dans le service télégraphique, avec des modifications que nous ferons connaître plus loin.

Wollaston fit d'ailleurs un autre changement aux combinaisons adoptées avant lui ; il plaça la plaque de zinc au milieu et l'entoura d'une feuille de cuivre, de manière à donner à l'électrode de cuivre une surface double de celle du zinc. Cette disposition a plusieurs raisons d'être ; nous croyons devoir y insister.

1° Quand deux lames plongent dans un liquide, les surfaces qui se regardent concourent presque seules à la production du courant ; les autres faces peuvent être recouvertes d'un enduit isolant sans que le courant en soit

Fig. 3 bis.

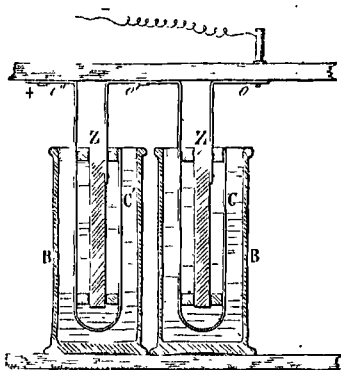
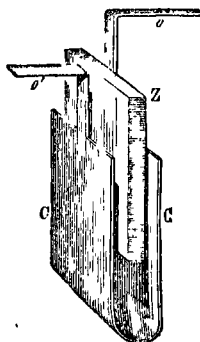


Fig. 3 ter.



notablement diminué. Dans la disposition de M. Wollaston, les deux faces du zinc deviennent actives.

On pourrait objecter que la disposition inverse présenterait les mêmes avantages et qu'on pourrait avoir une plaque de cuivre entre les deux plaques de zinc, de manière à utiliser les deux faces de cuivre et la moitié seulement de la surface du zinc. Mais ce dernier métal s'usant rapidement sous l'action de l'acide, on voit qu'il y a intérêt à réduire au minimum la surface du zinc, tandis qu'il n'y a aucun inconvénient à augmenter la surface plongée du cuivre, puisque ce métal n'est pas attaqué par l'acide sulfurique étendu.

Il y a intérêt, disons-nous, à réduire au minimum la surface du zinc ; en effet, lorsque la pile ne fonctionne pas et que cependant les électrodes restent plongées dans le

liquide, l'attaque du zinc continue de se produire, quoique avec moins d'intensité, et cette usure du zinc est en pure perte. Or cette usure est évidemment en proportion avec la surface plongée ; donc il est à propos de n'avoir que la moindre surface possible de zinc ou mieux de n'avoir aucune partie de cette surface qui soit inutile ou médiocrement utile à la production du courant.

2° On a vu plus haut que, sur l'électrode positive, se dégage de l'hydrogène, et nous avons dit que cette *polarisation de l'électrode* était une cause d'affaiblissement du courant de la pile.

Si l'hydrogène se dégageait immédiatement, c'est-à-dire au fur et à mesure de la production, il ne diminuerait pas d'une manière appréciable la production de l'électricité ; mais il ne se dégage pas, ou du moins pas en totalité, et ce qui en reste agit pour réduire notablement l'intensité du courant produit. Il est clair qu'une certaine quantité d'hydrogène se produisant sur l'électrode positive agira d'autant plus rapidement que la surface sera moindre ; en d'autres termes, on comprend que l'effet de la polarisation se fera sentir d'autant moins vite que la surface à polariser sera plus grande.

Telle est la seconde raison qu'on peut donner de la disposition de Wollaston, dans laquelle la surface du zinc est entièrement enveloppée par celle du cuivre. Nous reviendrons un peu plus loin sur ce sujet en parlant de l'action de l'air sur les piles.

PILE EN HÉLICE

On trouve dans les cabinets de physique des couples dans lesquels les électrodes sont enroulées en hélice parallèlement l'une à l'autre et séparées seulement par un tissu d'osier ; au centre est un noyau ou manche de bois auquel tout l'appareil est fixé, et qui sert à le soulever (fig. 6). On le plonge dans un baquet contenant le liquide acide et on a des électrodes d'une surface très-grande séparées par une distance très-petite ; et par suite la résistance intérieure de la pile est très-réduite, et la quantité d'électricité qu'elle peut fournir très-considérable.

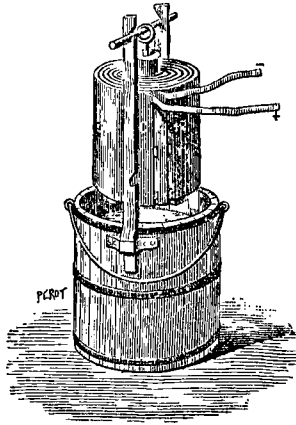
Cette pile présente une partie des avantages de celle de Wollaston puisque les deux surfaces du zinc sont utilisées ; d'autre part, elle utilise également les deux surfaces du cuivre.

De pareils couples peuvent être associés en tension

comme ceux d'une pile ordinaire ; mais le plus souvent on n'en emploie qu'un seul à la fois.

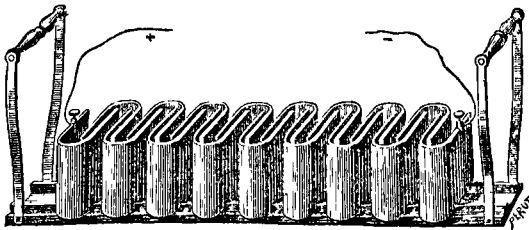
En réalité, la pile en hélice a été tout à fait abandonnée depuis l'invention de celles de Grove, de Bunsen

Fig. 6.



et de Poggendorff (au bichromate de potasse) ; mais sa forme mérite d'être signalée, et l'on verra que M. Planté s'en est inspiré dans ces dernières années pour ses piles secondaires.

Fig. 7.



PILE DE MUNCKE

La pile de Wollaston paraissant trop encombrante, divers physiciens : Muncke, Young et l'illustre Faraday imaginèrent des dispositions fort ingénieuses pour réunir sous un petit volume un grand nombre d'éléments.

Celle de Muncke est représentée fig. 7. Dans les couples qui la composent, les soudures des électrodes de cuivre et de zinc sont placées verticalement ; ils sont divisés en deux séries enchevêtrées l'une dans l'autre ; la première a ses soudures du côté du spectateur, la seconde du côté postérieur.

Cette pile et celle de Faraday, qui en diffère très-peu, ont été employées pendant plusieurs années dans les laboratoires ; toute la pile se plongeait à la fois dans une auge unique, ce qui était certainement très-commode. Elles sont aujourd'hui tout à fait mises de côté. Leur étude complète est intéressante, mais elle n'est pas sans difficulté et ne pourrait trouver place ici ; nous renverrons pour cette question au traité d'électricité de Gavarret (tome II, p. 25 et suivantes), où elle est exposée mieux que partout ailleurs à notre connaissance.

PILE A SABLE

On a longtemps employé en Angleterre, dans le service télégraphique, des piles composées de dix à douze éléments disposés comme suit :

Une auge de bois (généralement de teck) est divisée en compartiments par des cloisons de bois ou d'ardoise ; les surfaces intérieures du bois sont couvertes de glu marine pour rendre les cellules aussi étanches que possible. A cheval sur chaque cloison est une lame composée de deux métaux, zinc amalgamé dans la cellule de droite, cuivre dans celle de gauche ; les vides sont remplis de sable siliceux imbibé d'eau acidulée.

Cet appareil est abandonné aujourd'hui, mais il est vrai de dire qu'il présentait déjà de grands avantages pratiques. Cette pile pouvait faire le service pendant plusieurs semaines sans qu'on eût à s'en occuper ; nous parlons, bien entendu, d'un service intermittent comme il est généralement dans les bureaux télégraphiques.

Elle se prêtait très-bien au transport et beaucoup mieux que toutes les piles dans lesquelles le liquide est libre.

NATURE DE L'ACTION CHIMIQUE DANS LA PILE DE VOLTA

Toutes les piles que nous venons de décrire ne diffèrent que par les dispositions, de celle réalisée par Volta ; dans toutes

nous trouvons le zinc, le cuivre et l'eau acidulée à l'acide sulfurique.

L'action chimique qui s'y produit est fort simple ; le zinc en présence de l'eau et de l'acide sulfurique s'oxyde ; l'oxyde de zinc s'unit à l'acide pour former du sulfate de zinc et l'hydrogène de l'eau se dégage sur l'électrode de cuivre.

Ainsi, d'une part nous avons la dissolution d'un métal (zinc) dans le liquide et d'autre part dégagement d'un métal (hydrogène) qui est extrait du liquide de la pile. L'hydrogène quoique gazeux est considéré par les chimistes comme un métal.

On verra dans la suite que les choses se passent de même dans presque toutes les piles : dissolution d'un métal, dégagement d'un autre. A raison de son importance dans la nature et dans la chimie, l'hydrogène sera de tous les métaux celui que nous verrons le plus souvent se dégager par l'action de la pile ; mais, loin de présenter une exception à la règle précédente, ce fait en est une confirmation et un exemple capital.

Tous nos lecteurs savent que, quand on veut préparer du gaz hydrogène dans les laboratoires, on met dans un vase approprié du zinc en petits morceaux avec de l'eau acidulée.

Puisque l'attaque a lieu sans l'intervention d'aucun autre métal, on comprend que la pile de Volta sous toutes ses formes dégagera du gaz hydrogène et dissoudra du zinc sans que le circuit soit fermé, c'est-à-dire sans que la pile produise de l'électricité. C'est là un des défauts principaux de ces piles ; elles s'usent même quand elles ne font pas de travail utile ; elles se présentent exactement dans ce cas comme un cheval à l'écurie, qui mange sans travailler.

On verra par la suite que presque toutes les piles présentent ce caractère, et, à ce point de vue, on doit les considérer comme des machines très-imparfaites. Il y a cependant quelques exceptions à cette règle fâcheuse ; nous donnerons à ces piles exceptionnelles une attention toute spéciale.

L'hydrogène dégagé par l'action chimique de la pile apparaît sur l'électrode négative de cuivre ; on le voit sous forme de bulles plus ou moins grosses qui s'élèvent et sortent du liquide avec une rapidité plus ou moins grande ; mais, outre ces bulles visibles, il y a une grande quantité de gaz qui se dépose sur la surface des électrodes et qu'on ne voit point. Cette couche invisible de gaz a une importance capitale dans l'étude des piles et produit, comme nous l'avons déjà dit, la *polarisation de l'électrode*. Nous sommes ramenés ainsi à parler de ce phénomène si important dans l'étude des piles et qui en est le point le plus délicat. Dès à présent nous

trouvons l'occasion de faire comprendre comment on peut combattre cette action nuisible et obtenir une *dépolarisation* partielle.

ACTION DE L'AIR SUR LES PILES

Il est important de remarquer que l'air agit sur les piles d'une manière très-favorable par l'oxygène qu'il contient.

« Dès les premiers temps de la découverte de la pile on « s'aperçut que les couples ordinaires plongés dans l'air « absorbaient de l'oxygène et que le courant tendait à s'ar- « rêter quand il ne restait plus que de l'azote. Mais il résulte « des observations de M. Viard que l'effet est dû, non pas « à l'action de l'oxygène sur le zinc, mais à une *dépolari-* « *sation* de l'autre électrode. Dans les couples de Volta, de « Wollaston, l'action de l'oxygène est très-appreciable (1). »

On remarquera que cette action dépolarisante de l'air est plus grande dans la pile de Wollaston et qu'elle est une nouvelle raison qui explique les avantages d'une surface considérable donnée à l'électrode négative ou conductrice, par rapport à l'électrode génératrice (2).

(1) *Traité d'électricité et de magnétisme*, de M. Becquerel. Paris, 1855, tome I^{er}, page 240.

(2) Ceci ne s'applique qu'aux piles à un liquide. L'action de l'air est nulle sur des couples comme celui de Daniell, dans lesquels une dépolarisation complète est obtenue par d'autres substances que l'oxygène.

CHAPITRE III

GÉNÉRALITÉS SUR LES PILES

Notions sur la résistance électrique. — Généralités sur la force électromotrice et la résistance. — Force électromotrice. — Mesure des forces électromotrices. — Résistance intérieure de la pile. — Diverses manières d'associer les couples voltaïques. — Voltamètre (quantité d'électricité). — Courants secondaires (électrodes polarisées). — Loi de Gaugain relative à la polarisation des piles. — Polarisation dans une pile de plusieurs éléments.

NOTIONS SUR LA RÉSISTANCE ÉLECTRIQUE

Nous avons dit que la manière la plus simple de manifester le passage des courants électriques dans un corps conducteur consiste dans l'emploi de son action sur une aiguille aimantée.

Supposons qu'on intercale dans le circuit d'un courant de pile le conducteur d'un galvanomètre ou d'une simple boussole galvanométrique et que l'aiguille dévie de 25° par exemple. Si l'on ajoute un fil métallique dans le circuit, ou, en d'autres termes, si l'on allonge le circuit, la déviation de l'aiguille diminue jusqu'à 15°; si l'on allonge encore le circuit, la déviation diminue encore jusqu'à 10°. De cette expérience on est fondé à tirer plusieurs conclusions : 1° l'intensité du courant était moindre dans le second cas que dans le premier, et moindre dans le troisième que dans le second; 2° l'action du fil additionnel étant purement passive, la réduction de l'intensité du courant tient non pas à une diminution de la force génératrice du courant, mais à une augmentation de la résistance.

Ces expériences donnent la notion de la *résistance* qu'op-

posent les corps conducteurs au passage des courants ; et elles montrent que la résistance d'un conducteur augmente avec sa longueur.

Des mesures très-exactes et fort souvent répétées ont prouvé que la résistance d'un conducteur est proportionnelle à sa longueur et inversement proportionnelle à sa section.

Nous n'insisterons pas sur la démonstration de ces lois qu'on trouvera dans les traités de physique. Il suffit aux praticiens de connaître la formule de ces règles qui sont d'une application constante.

GÉNÉRALITÉS SUR LA FORCE ÉLECTROMOTRICE ET LA RÉSISTANCE

Dans tout système de machines en mouvement, on voit une force ou cause de mouvement, et des résistances qui s'opposent plus ou moins au mouvement et tendent à le ralentir ou même à le faire cesser. Si l'on considère, par exemple, un moulin à vent, on voit de grandes ailes qui, sous la pression du vent, font tourner des meules pour moudre du grain ; dans cet ensemble, nous voyons d'abord une force, celle du vent, qui produit le mouvement ; nous voyons ensuite une résistance, celle des meules qui font un travail, celui de la mouture ; cette résistance s'oppose à l'accroissement de vitesse des ailes, et, si le vent tombe, elle produit presque instantanément l'arrêt du mouvement.

À première vue, on découvre donc deux éléments mécaniques — la force ou cause de mouvement ou force motrice — et la résistance ou travail.

Un examen attentif fait reconnaître ensuite que la résistance est complexe et qu'il y a lieu de distinguer celle qui correspond à un travail utile comme la mouture et celle qui résulte des frottements des différentes pièces en mouvement, et de certains phénomènes secondaires. Tous les praticiens savent qu'il peut suffire d'un coussinet mal graissé pour ralentir ou même arrêter le mouvement d'une machine ; tous savent l'importance du frottement des organes des machines et de la roideur des courroies ou des cordes. On appelle résistances passives ces causes inévitables de ralentissement qui absorbent une partie de la force motrice, au détriment du travail utile qu'on se propose d'accomplir. Tout le monde sait que ces résistances doivent être diminuées autant que possible, et qu'elles ne peuvent pas être supprimées tout à fait.

Nous devons encore appeler l'attention sur ce fait que, dans

bien des cas, le travail utile n'existe pas et que la résistance se réduit aux résistances passives. Toutes les fois qu'une machine tourne à vide, il n'y a que force et résistances passives. Si le meunier enlève ses meules et laisse tourner le moulin, il est clair que la résistance opposée à la force du vent sera tout entière dans les résistances passives (frottements ou autres) qui existent dans le système en mouvement. Si l'on débraie momentanément toutes les machines d'une grande usine pourvue d'un moteur à vapeur et si le moteur continue à tourner, il n'y aura en présence que la force motrice fournie par le moteur et les résistances passives qui se rencontrent dans la machine elle-même et dans les arbres de couche et les transmissions de mouvement qui continuent à se mouvoir. Si enfin la machine à vapeur marche seule et n'entraîne plus aucun arbre de couche ou organe extérieur à elle, si elle marche à vide comme nous disions plus haut, elle nous présente non-seulement l'exemple d'un système dans lequel il n'y a que force et résistances passives, mais, bien plus, ce cas particulier où les résistances passives sont toutes inhérentes à la machine productrice de la force et inséparables de la production de cette force.

Dans un circuit parcouru par un courant électrique on trouve précisément les mêmes termes; d'abord une force qui réside dans la pile et qu'on appelle *force électromotrice*, ensuite un travail, et enfin des résistances passives. Le travail peut se trouver dans le mouvement du marteau d'une sonnette; il peut être dans le mouvement d'un appareil télégraphique placé à une distance fort grande de la pile; il peut être dans le mouvement d'un appareil électromoteur ou machine électro-magnétique qui soulève un poids; il peut être dans une décomposition chimique produite par le passage du courant, etc., etc.

Les résistances passives tiennent à la circulation du courant dans les différentes parties du circuit; nous avons expliqué comment on constate leur existence, et nous les avons désignées de ce seul mot *résistance* qui est consacré par l'usage.

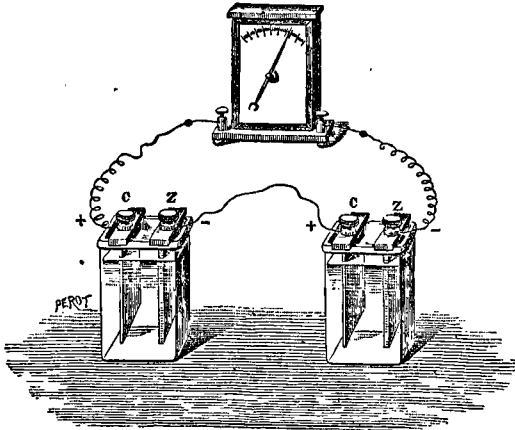
Si le courant ne produit aucun travail dans le sens général du mot, si le circuit est composé uniquement de conducteurs sans interposition d'appareils propres à utiliser le courant, la résistance est entièrement passive. Ces considérations expliquent et justifient l'emploi du mot *résistance* appliqué à cette propriété de réduire l'intensité du courant électrique que possèdent les conducteurs et que nous avons mise en évidence au chapitre précédent.

FORCE ÉLECTROMOTRICE

Nous avons appelé *force électromotrice* la cause qui produit le courant électrique ; nous devons, avant d'aller plus loin, faire connaître quelques expériences qui sont de nature à donner des idées précises sur cette force.

Prenons un élément de pile (fig. 3. Zinc, cuivre et eau acidulée à l'acide sulfurique) ; faisons agir le courant qu'il produit sur un galvanomètre et voyons le sens de la déviation :

Fig. 8.



l'aiguille se porte vers la droite, par exemple. Si nous changeons les communications de la pile avec le galvanomètre, le sens de la déviation changerait et marquerait le changement de sens du courant dans le galvanomètre.

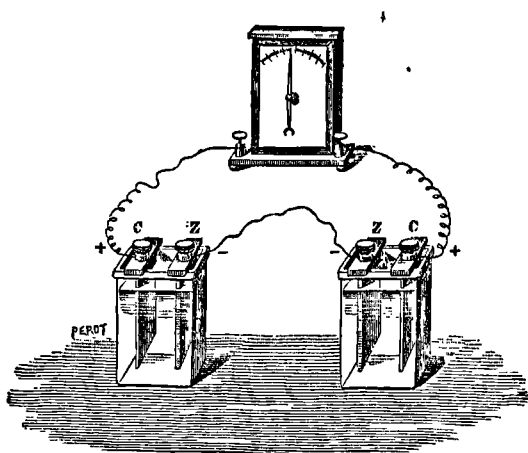
Mais restons dans les conditions premières, l'aiguille déviant à droite.

Prenons maintenant un second élément identique au premier et mettons-le dans le circuit ; si le pôle négatif du second est attaché au positif du premier, les deux courants marchent dans le même sens et s'ajoutent l'un à l'autre ; l'intensité du courant résultant augmente, ce qui a pour effet d'augmenter la déviation de l'aiguille galvanométrique. Dans ces conditions les deux éléments sont *associés en tension* (fig. 8) ; ils constituent une pile de deux éléments. On pour-

rait constituer de même une pile d'un nombre quelconque d'éléments, comme nous l'avons dit plus haut, mais ce n'est pas sur ce point que nous voulons insister ; nous avons seulement voulu rappeler cette expression, *éléments associés en tension* et en préciser le sens exact, quoique nous devions y revenir bientôt et avec développement.

Supposons maintenant qu'on intercale le second élément dans le circuit du premier en réunissant le pôle positif au pôle positif, ou le négatif au négatif, de telle sorte que deux pôles de même nom aboutissent au galvanomètre (fig. 9) : l'aiguille ne déviara point. Si l'on y réfléchit on ne s'en étonnera pas, car les deux éléments tendant à produire des cou-

Fig. 9.

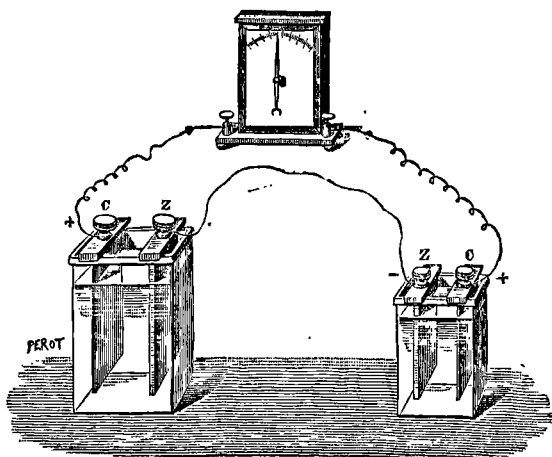


rants égaux et de sens opposé, il est fort naturel que ces courants se fassent équilibre l'un à l'autre et qu'il n'y ait de mouvement ni dans un sens ni dans l'autre. On dit dans ce cas que ces deux éléments sont *opposés* l'un à l'autre ou *associés en opposition*.

Nous avons supposé dans ce qui précède que les deux éléments opposés étaient d'égale dimension ; chacun d'eux agissant seul produirait la même déviation de l'aiguille, l'un vers la droite, l'autre vers la gauche : tous deux agissant simultanément en sens contraires ne produisent aucune déviation ; cela est tout naturel, nous le répétons, et facile à comprendre.

Mais varions maintenant l'expérience, et opposons dans le même circuit (fig. 10) à un grand élément de Volta un petit élément de même nature; on verra encore l'aiguille rester au zéro et marquer ainsi qu'il n'y a pas de courant. Ce résultat paraîtra certainement extraordinaire au lecteur non prévenu et mérite de nous arrêter un moment. Les deux éléments sont composés des mêmes matières, zinc, cuivre, acide sulfurique étendu; ils ne diffèrent en rien que par leurs dimensions. Si on les fait agir séparément, ils font dévier l'aiguille, l'un à droite, l'autre à gauche; le courant fourni par le grand est plus intense que le cou-

Fig. 10.



rant produit par le petit, comme le montrent les déviations de l'aiguille, l'une plus grande, l'autre plus petite. Mais ces deux éléments, si on les oppose l'un à l'autre, compensent leurs effets et aucun courant ne circule dans le circuit. De cette expérience capitale on doit conclure que *la force électromotrice des éléments ne dépend pas de leurs dimensions.*

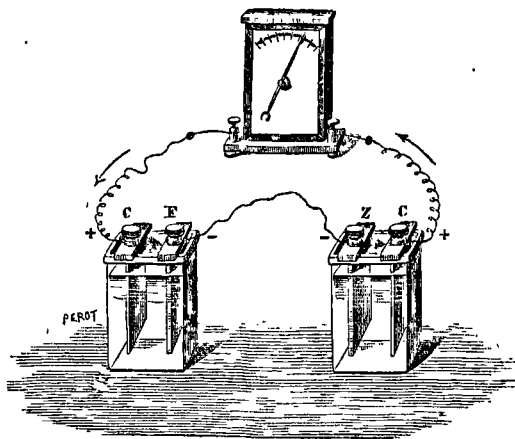
L'expérience précédente peut être modifiée légèrement; on peut opposer des éléments d'égale dimension, on observe une déviation nulle; on soulève le zinc ou le cuivre d'un des éléments ou même le zinc et le cuivre à la fois dans un des éléments, en un mot on augmente ou diminue

la partie plongée des électrodes d'un des éléments, et cependant la déviation reste nulle et les forces électromotrices égales. On ne peut voir là qu'un cas particulier de l'expérience précédente et nous n'avons pas à y insister pour le moment.

Pour éclaircir encore ce sujet et donner au lecteur des idées tout à fait nettes sur la force électromotrice, nous présenterons encore quelques expériences.

Mettons en opposition deux éléments de même dimension, l'un semblable à ceux dont nous avons parlé jusqu'ici (zinc, cuivre, acide sulfurique étendu), l'autre peu différent en apparence (fer, cuivre, acide sulfurique étendu). Le

Fig. 11.



second ne diffère du premier que par la substitution du fer au zinc. Un premier essai nous montre que le pôle positif est le cuivre, dans le second élément comme dans le premier, c'est-à-dire que le courant marche du cuivre au fer pour le second, comme du cuivre au zinc dans le premier. Opposons-les ensuite dans un même circuit, c'est-à-dire réunissons les deux pôles zinc et joignons les deux autres aux fils d'un galvanomètre (fig. 11), nous verrons dévier l'aiguille dans le même sens que si l'élément Volta était seul; la déviation est moindre que si cet élément était seul, mais elle est dans le même sens. On est fondé à conclure de là que le premier élément a une plus grande

force électromotrice que l'autre, et que *la substitution du fer au zinc dans la pile de Volta serait désavantageuse.*

En rapportant cette expérience, nous avons supposé implicitement que les deux éléments étaient d'égales dimensions et que notamment l'électrode de fer était de même étendue que celle de zinc; nous pouvons maintenant modifier ces dimensions; supposons par exemple que nous opposions un très-petit élément Volta à un très-grand élément (fer, cuivre, acide), le sens de la déviation sera le même que précédemment, c'est-à-dire que la force électromotrice du petit élément est supérieure à celle du grand. Cette nouvelle expérience prouve encore une fois, et plus clairement que jamais que : *la force électromotrice des éléments ne dépend pas de leurs dimensions, mais seulement des matières qui entrent dans leur composition.*

MESURE DES FORCES ÉLECTROMOTRICES

On a vu, par ce qui précède, comment on peut au moyen d'un galvanomètre ordinaire comparer les forces électromotrices des différentes piles et reconnaître que l'une est plus grande que l'autre. La méthode que nous avons employée s'appelle *méthode d'opposition* parce qu'elle consiste à opposer l'une à l'autre des forces égales ou inégales.

Il est facile de comprendre comment on peut, par la même méthode, mesurer les forces électromotrices des différents éléments et dresser des tables de ces forces, comme on en trouvera plusieurs à la fin de cet ouvrage.

Considérons en effet deux piles de forces électromotrices inégales A et B; une première expérience d'opposition nous montrera que A est plus fort que B. Nous mettrons alors en opposition d'une part, un élément A et de l'autre deux éléments B; nous trouverons que A est plus petit que 2B. Nous opposerons alors 2 A à 3 B, et, si nous trouvons que la déviation est sensiblement nulle, nous devons conclure que deux fois la force électromotrice de 2 A égale trois fois celle de B ou que $A = \frac{3}{2} B$ ou enfin $A = 1,5 B$, c'est-à-dire que A est égal à une fois et demie B.

On voit que cette méthode est absolument générale; on peut d'ailleurs la varier avantageusement de différentes façons; nous n'y insisterons pas davantage, car nous avons voulu faire comprendre la possibilité de ces mesures et non pas donner la manière de les faire.

RÉSISTANCE INTÉRIEURE DE LA PILE

On a vu, par ce qui précède, que les conducteurs extérieurs à la pile apportent une certaine résistance au mouvement électrique ou en d'autres termes une résistance au passage du courant.

Nous allons montrer par quelques expériences fort simples que la pile elle-même présente une résistance au courant qu'elle produit.

La pile élémentaire (fig. 3) est mise en action sur un galvanomètre; observons la déviation. Soulevons maintenant l'une des électrodes progressivement; à mesure que la surface plongée diminue, on voit la déviation diminuer. Il résulte de là que l'intensité du courant diminue; comme d'ailleurs nos expériences antérieures ont montré que la force électromotrice ne varie pas dans ces circonstances, et que les autres parties du circuit n'ont pas varié, on est fondé à conclure que la résistance de la pile a augmenté.

L'expérience se ferait de la même manière en soulevant à la fois les deux électrodes.

Elle peut être faite encore en écartant l'une de l'autre les électrodes, tout en les laissant plongées de la même quantité; c'est peut-être même sous cette forme que l'expérience est la plus claire et la plus frappante. Dans ces expériences, on voit l'intensité du courant changer avec la longueur de la colonne liquide qui sépare les deux électrodes et avec la section de cette colonne; et on est fondé à conclure que les piles ont une résistance intérieure propre, que *la résistance augmente avec la distance des électrodes dans le liquide et diminue quand on augmente les surfaces plongées.*

Si l'on considère la pile comme une machine productive de force, comme nous l'avons déjà fait, on ne s'étonnera pas qu'elle soit en même temps productrice de force et résistante à cette force; cette condition est commune à toutes les machines: toutes absorbent une partie de la force qu'elles produisent par des résistances passives qui résultent de la fonction des organes. Dans une machine à vapeur, par exemple, on ne peut pas se soustraire au frottement de la vapeur dans les tuyaux, au frottement du piston dans le corps de pompe, etc., etc...

Cette résistance de la pile est un élément dont on est obligé de tenir compte dans presque tous les cas pour l'explication des phénomènes et pour le calcul des effets à obtenir.

On voit que, pour un même écartement des électrodes, la

pile sera d'autant moins résistante qu'elles seront de plus grande dimension, et on peut dire en général que les grands éléments comparés aux petits ont moins de résistance parce que l'augmentation de surface des électrodes est plus grande que l'augmentation de distance entre elles.

La résistance des piles varie d'ailleurs avec la nature des liquides dans lesquels baignent les électrodes. On comprend en effet que les liquides n'ont pas la même résistance spécifique. L'eau acidulée à l'acide sulfurique a une conductibilité variable avec les proportions d'eau et d'acide mélangés et le maximum de conductibilité correspond à la densité 1,215 qui est celle de 29 $\frac{1}{2}$ d'acide sulfurique pour 100 du mélange. On a remarqué que ce mélange est aussi celui qui, dans un appareil à production d'hydrogène, attaque le zinc le plus rapidement.

Ces raisons conduiraient à faire usage de ce mélange de préférence à tout autre dans les piles de Volta et dans toutes celles à la composition desquelles on fait concourir l'acide sulfurique ; mais ce mélange étant celui de 1 partie d'acide pour 2 d'eau, on ne l'emploie pas dans la pratique parce qu'il serait trop dangereux à manier et trop dispendieux, et on adopte le mélange de 10 ou 12 d'acide pour 100 d'eau.

Il va sans dire d'ailleurs que dès qu'une pile est montée et que l'action chimique s'y produit, la composition du liquide change et par suite la résistance. Nous reviendrons plus d'une fois sur ce point important.

DIVERSES MANIÈRES D'ASSOCIER LES COUPLES VOLTAÏQUES

Nous avons vu (fig. 9) comment deux éléments de même espèce peuvent être opposés l'un à l'autre de manière à se faire équilibre. Supprimons le galvanomètre que nous avons mis dans le circuit de ces éléments, nous n'aurons pas moins deux éléments *associés en opposition*.

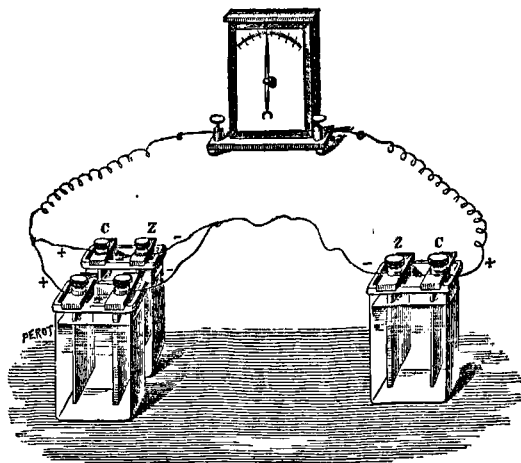
Considérons ces deux éléments ainsi associés : si l'on met le galvanomètre en communication d'une part avec la pièce qui joint les deux pôles positifs d'autre part avec celle qui joint les négatifs, on observe le passage d'un courant énergétique ; on comprend en effet que les courants des deux éléments opposés d'abord l'un à l'autre, marchent ensemble dans le galvanomètre ; ces deux éléments sont alors *associés en quantité*.

On peut considérer la pièce métallique qui joint les deux pôles zincs comme le pôle négatif commun aux deux éléments, et l'autre comme le pôle positif commun.

On peut observer que les deux couples doivent produire les mêmes effets qu'un seul dont les électrodes auraient une surface double, tandis que la distance entre ces électrodes serait la même.

On doit remarquer encore que la résistance intérieure représentée par ces deux couples est moitié moindre que celle de chacun des couples pris seul, tandis que la force électromotrice reste la même, comme on peut le démontrer en opposant à ces deux éléments associés en quantité un troisième élément de même grandeur et de même espèce (fig. 12). Le galvanomètre restera sans déviation, ce qui, par parenthèses,

Fig. 12.



montrera une fois de plus que la force électromotrice ne dépend pas de l'étendue des électrodes, mais seulement de leur nature.

Il y a enfin une troisième manière d'associer les deux éléments considérés : c'est l'*association en tension* ou en pile, dont nous avons déjà parlé. Elle consiste à joindre le pôle positif de l'un des éléments au négatif de l'autre. Dans ces conditions, la force électromotrice de ces deux couples pris ensemble est double de celle de chacun des couples séparés ; la résistance est également doublée.

Ces modes d'association sont applicables à un plus grand nombre d'éléments ; considérons par exemple six couples ;

on peut les associer en tension (fig. 13).— Si l'on appelle E la force électromotrice d'un couple seul et R sa résistance, il

Fig. 13.

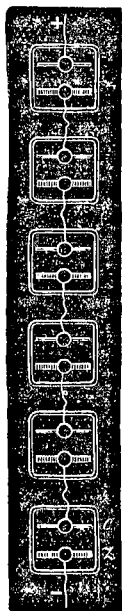
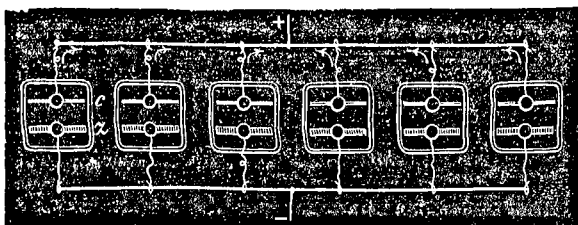


Fig. 14.



est clair que la pile de six couples en tension aura une force électromotrice $6 E$ et une résistance $6 R$.

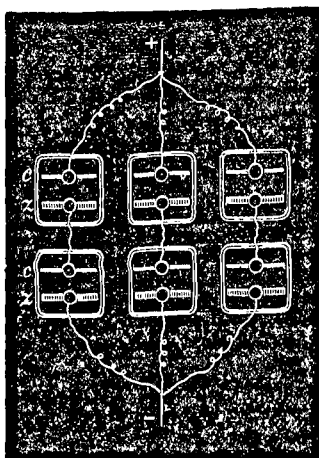
On peut les associer tous en quantité (fig. 14), la force électromotrice de cette pile sera E et sa résistance $\frac{R}{6}$.

On peut les associer par deux en tension et par trois en quantité (fig. 15); la force électromotrice sera $2E$ et la résistance sera $\frac{2}{3}R$.

On peut enfin les associer par trois en tension et deux en quantité (fig. 16); la force électromotrice sera $3E$ et la résistance sera $\frac{3R}{2}$.

On peut faire une remarque à propos de cette dernière combinaison : aussi longtemps que les liaisons ne sont pas

Fig. 15.



faites avec un circuit extérieur, les trois éléments de droite sont en opposition avec les trois de gauche.

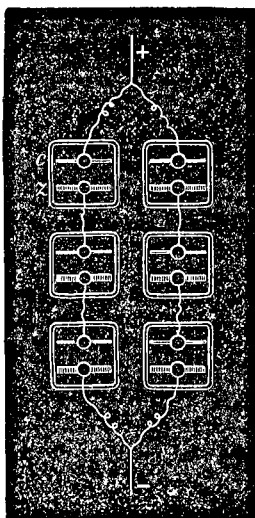
Nous n'avons pas besoin d'insister davantage sur ce sujet et de faire des calculs d'ailleurs fort aisés, pour que le lecteur comprenne qu'avec un nombre suffisant d'éléments, on peut réaliser une pile qui ait autant de force électromotrice et aussi peu de résistance qu'on veut.

Dans la plupart des applications, notamment dans la télégraphie électrique, on n'a besoin que d'augmenter la force électromotrice et on n'a guère à se préoccuper de la résistance.

Dans certains cas cependant, une trop grande résistance

de la pile serait tout à fait nuisible, c'est alors qu'on peut employer l'association en quantité; mais le plus souvent, dans la pratique, on préfère employer pour ces circonstances des éléments faits exprès d'une plus grande dimension et d'une moindre résistance intérieure.

Fig. 16.



VOLTAMÈTRE

Quantité d'électricité.

Avant d'aller plus loin dans l'étude des piles, il est à propos de nous arrêter à quelques-uns des effets qu'elles peuvent produire. Parmi les actions chimiques qu'on peut réaliser au moyen des courants électriques, la plus frappante est la décomposition de l'eau. Elle se fait dans un appareil appelé voltamètre et représenté figure 17. Deux fils ou lames de platine sont placées parallèlement l'une à l'autre dans un vase contenant de l'eau acidulée à l'acide sulfurique. Ces deux électrodes traversent le fond du vase et vont se souder à des

pincées ou bornes disposées pour recevoir les fils d'une pile. Quand on fait passer un courant suffisamment énergique dans cet appareil, on voit des bulles de gaz se dégager à la surface des électrodes ; et, si l'on recueille ces gaz dans des éprouvettes convenables, on reconnaît dans l'une d'elles de l'oxygène, dans l'autre de l'hydrogène ; si enfin on recueille les deux gaz dans une éprouvette unique, on trouve qu'ils sont sensiblement dans la proportion du mélange détonant dont la combinaison produit l'eau. Nous disons sensiblement, car la proportion est presque toujours altérée par des actions perturbatrices compliquées dans le détail desquelles nous ne pouvons entrer ici.

On appelle *électrode positive du voltamètre* celle par laquelle le courant entre dans l'appareil ; c'est celle qui est reliée au pôle positif ou, en d'autres termes, à l'électrode négative de la pile qui fournit le courant.

L'électrode négative du voltamètre est reliée au pôle négatif ou électrode positive ou génératrice de la pile.

L'*oxygène* qui se porte à l'électrode positive du voltamètre est dit *électro-négatif* ; l'*hydrogène* qui apparaît à l'électrode négative est dit *électro-positif*.

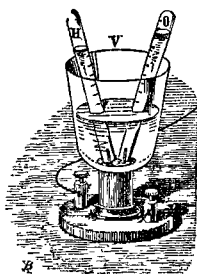
Ces dénominations peuvent embarrasser les commençants. Pour les employer sans commettre d'erreur, il faut en avoir la clef ; on la trouve dans les anciennes idées théoriques sur les deux fluides électriques, l'un positif, l'autre négatif. Dans un circuit parcouru par un courant, il y a en chaque point une recombinaison d'électricité positive et négative ; l'électricité négative de l'oxygène est attirée par celle positive de l'électrode positive, et ainsi de suite. Ce circuit est considéré comme une chaîne dont chaque anneau est positif par un de ses bouts et négatif par l'autre.

Les idées théoriques se sont modifiées, mais les expressions sont restées et on pourrait prouver qu'il n'y aurait que des inconvénients à les changer parce qu'elles ne sont pas en désaccord avec les vues nouvelles de la science. Nous n'entrons pas dans le détail de cette démonstration, mais nous reviendrons encore sur l'exacte application de ces termes pour épargner au lecteur attentif certaines erreurs dans lesquelles on est exposé à tomber.

D'une manière générale tout liquide décomposé par le passage d'un courant s'appelle *électrolyte*, et on dit qu'il est *électrolysé* pendant que dure l'action électrique. Faraday a établi par des expériences nombreuses les lois de l'*électrolyse définie*. Nous ne pouvons pas nous étendre beaucoup sur ce sujet assez délicat ; nous dirons seulement que, si deux ou trois éléments associés en tension fournissent un courant

employé à l'électrolyse de l'eau par exemple, pour chaque équivalent chimique d'hydrogène mis en liberté dans le voltamètre, il y aura un équivalent de zinc dissous dans chacun des éléments de la pile. On peut dire que la loi de Faraday est l'équivalence du travail chimique dans toutes les parties d'un circuit.

Fig. 17.



Si l'expérience indiquée plus haut avec trois éléments, l'est ensuite avec six, on voit la quantité d'hydrogène dégagée en une minute notablement plus grande dans le second cas. On arrive ainsi à la notion de la *quantité d'électricité*, et on comprend que l'instrument appelé voltamètre permet de mesurer cette quantité. Son nom lui a été donné par Faraday, et il est parfaitement justifié car c'est un appareil de mesure proprement dit. Il n'en est pas de même du galvanomètre qu'il serait plus exact de nommer galvanoscope: car, en général, il ne mesure pas l'intensité du courant qui le traverse et c'est seulement au moyen d'artifices assez compliqués qu'on arrive à tirer des mesures de ses indications.

Malheureusement le voltamètre n'est pas d'un emploi commode; dans beaucoup de cas, il ne donnerait aucune indication (1); dans beaucoup d'autres, il fausserait les résultats par la résistance qu'il introduirait dans le circuit. Il présenterait même d'autres causes d'erreur, comme on le verra dans ce qui va suivre.

(1) En effet, un élément de Volta ou de Wollaston ne suffit pas à décomposer l'eau dans le voltamètre, non plus qu'un élément Daniell seul.

COURANTS SECONDAIRES

Électrodes polarisées.

Quand le voltamètre est soumis pendant un temps même très-court à l'action d'un courant, ses électrodes prennent des propriétés remarquables qu'on constate de la manière suivante :

On détache les fils qui lient la pile au voltamètre, et à leur place on met des fils réunissant le voltamètre à un galvanomètre; on voit aussitôt l'aiguille dévier et accuser le passage d'un courant fourni par le voltamètre. Le sens du courant est tel que l'électrode à oxygène, dans l'expérience faite avec la pile, devient dans l'expérience avec le galvanomètre pôle positif de cette nouvelle source d'électricité. En d'autres termes, le courant circule dans un sens la première fois, et dans le sens opposé la seconde fois. On peut encore dire, en termes vulgaires, qu'une partie du courant de la pile a chargé le voltamètre, et que le voltamètre rend ensuite ce courant en sens contraire.

Dans la première période, on dit qu'on *polarise les électrodes*, et en effet, on les rend capables de jouer le rôle de pôles. Telle est l'origine de cette expression *polarisation des électrodes*, que nous avons déjà employée, et dont nous aurons à faire un fréquent usage.

On appelle *courant secondaire* celui que fournissent les électrodes polarisées d'un voltamètre dans les conditions que nous venons d'indiquer; on voit que le voltamètre y joue le rôle de *pile secondaire*. Le courant secondaire ainsi obtenu n'a qu'une durée fort courte, on voit son intensité diminuer rapidement dès qu'il commence à circuler dans le galvanomètre, et bientôt il est réduit à rien.

Nous reviendrons plus loin sur les piles secondaires, dont nous venons de donner un exemple, et qui ont reçu des perfectionnements importants dans ces derniers temps.

ÉTUDE DE LA POLARISATION D'UN COUPLE DE VOLTA

Si l'on étudie le courant fourni par un couple de Volta (du type Wollaston, par exemple) avec zinc bien amalgamé, au moyen d'un galvanomètre, on voit que l'intensité diminue depuis le moment où le circuit est fermé.

Cette diminution est très-rapide si le circuit n'a que très-peu de résistance ; elle est au contraire très-lente si le circuit est très-résistant, par exemple, si c'est une longue ligne télégraphique.

Si, après avoir fait passer le courant pendant cinq minutes, par exemple, on ouvre le circuit pendant cinq autres minutes, on vérifiera, en le fermant de nouveau, que le courant a repris sensiblement sa première intensité. On peut dire que la pile, en se reposant, reprend sa puissance initiale.

Ces observations font comprendre comment on a pu, pendant plusieurs années, faire le service télégraphique avec la pile à sable dont nous avons parlé ; la télégraphie présente, en effet, de grandes résistances et n'exige que des courants intermittents.

En examinant de près ce qui se passe lorsque le circuit est fermé sur le galvanomètre, on verra sans peine différentes circonstances du phénomène qui jetteront un grand jour sur les causes auxquelles on doit l'attribuer.

Tout d'abord, on verra se former des bulles d'hydrogène sur l'électrode de cuivre, comme nous l'avons déjà dit, et on sera amené à croire que des bulles imperceptibles se forment sur toute la surface, de telle sorte qu'une couche gazeuse s'interpose d'une manière plus ou moins complète entre l'électrode et le liquide. On est donc conduit à penser que la cause principale, sinon unique, de la diminution d'intensité du courant doit être cherchée sur la surface de l'électrode de cuivre.

Quelques expériences fort simples confirmeront cette opinion.

Si, après une diminution bien marquée de la déviation galvanométrique, on agite les électrodes dans le liquide, même sans les en faire sortir, on voit le courant reprendre en partie la force qu'il avait perdue.

La même chose s'observe si l'on agite le liquide seul, sans mouvoir les électrodes, et par conséquent sans changer l'étendue de la surface plongée.

La même reprise s'observe si l'on agite l'électrode de cuivre seule.

On peut encore obtenir le même effet en frottant le cuivre sans le sortir du liquide, avec un pinceau, comme si l'on voulait balayer sa surface.

Dans ces trois expériences, la disparition des bulles d'hydrogène de la surface de l'électrode conductrice est accompagnée de la reprise de l'intensité du courant.

D'autre part, si l'on agite l'électrode zinc seule, on ne voit

pas de modification sensible dans la marche décroissante du courant (1).

Dès à présent on ne peut plus conserver de doutes sur l'importance très-grande du phénomène qui se passe à la surface de l'électrode cuivre; mais la diminution d'intensité que nous observons peut tenir à deux causes: ou à l'augmentation de la résistance intérieure de la pile, ou à la diminution de la force électromotrice. En fait, les deux causes interviennent à la fois. La résistance augmente, cela ne peut pas être douteux, puisque la surface active de l'électrode cuivre diminue; mais il ne paraît pas facile d'en donner une démonstration simple et directe.

D'autre part, la force électromotrice diminue, et on va voir qu'il est très-aisé de le toucher du doigt: c'est là d'ailleurs le point capital où nous voulions venir. Pour faire cette démonstration expérimentale, nous emploierons la méthode d'opposition que nous avons fait connaître précédemment, et qui est aussi commode pour comparer les forces électromotrices que l'emploi d'une balance pour comparer les poids.

Au moment où l'on plonge les électrodes dans le liquide et où la pile commence à agir, elle a son intensité maximum; prenons deux éléments, identiques, fermons pendant cinq minutes le courant du premier tandis que le second n'est pas encore en action; après cette période, mettons en opposition les deux éléments, celui qui a déjà travaillé cinq minutes, et le neuf, le galvanomètre intercalé dans le circuit indiquera aussitôt la supériorité de la force électromotrice du second sur celle du premier.

On pourra faire travailler ensuite les deux éléments chacun sur lui-même, c'est-à-dire sans résistance intercalée pendant une seconde période de cinq minutes. Au bout de ce temps on les comparera encore par opposition et on trouvera encore que le second a une force électromotrice plus grande que le premier.

On pourra varier ces expériences et voir, par exemple, pendant combien de temps la décroissance continue pour un élément de forme et de grandeur déterminées et dans des circonstances bien connues.

(1) Nous avons pris le soin de répéter nous-même ces expériences, quoique le résultat n'en fût pas douteux et que toutes soient consignées dans d'autres ouvrages et dans des mémoires déjà anciens. Les personnes qui se donneront la peine de les reproduire en les variant de diverses façons se trouveront récompensées par l'intérêt qu'elles présentent. A coup sûr elles ne réussissent bien que si l'on prend des dispositions convenables dont nous ne pouvons donner ici le détail; mais il suffit de quelque habitude ou de quelques tâtonnements pour les répéter.

On pourra facilement constater qu'un élément de Volta peut arriver à avoir une force électromotrice moitié moindre qu'à son début; pour cela il faut faire travailler pendant un temps assez long deux éléments, puis, lorsqu'on les suppose épuisés au maximum, on les associe en tension et on oppose cette pile de deux couples à un élément entièrement neuf; le galvanomètre indiquera encore la supériorité de ce dernier, d'où l'on conclura nécessairement que la force électromotrice des deux éléments fatigués est réduite à moins de moitié de ce qu'elle est dans un couple neuf.

On admet que la diminution de la force électromotrice des piles tient à ce qu'il se produit à la surface de l'électrode négative une force électromotrice de sens contraire à celle du courant principal.

Cette manière de voir est fondée notamment sur ce que nous avons dit de la force électromotrice qu'on trouve dans un voltamètre sur les électrodes duquel ont été dégagés des gaz.

Mais on peut montrer par une expérience directe que l'électrode C, conductrice d'une pile affaiblie, a acquis des propriétés particulières. Il suffit en effet de plonger dans le liquide une seconde lame C' de cuivre et de joindre au fil d'un galvanomètre la première et la nouvelle électrode de cuivre; on constate qu'un courant passe, et le sens du courant montre que la lame C se comporte comme une électrode soluble, ou électro-positive par rapport à l'autre C' qui joue le rôle d'électrode conductrice ou électro-négative. Ce courant va en diminuant depuis le moment où il est établi et où l'on peut l'observer; et bientôt il devient insensible. Ainsi l'électrode C qui était électro-négative dans le couple voltaïque, avant et pendant son affaiblissement, est électro-positive dans le couple d'examen à 2 électrodes de cuivre. Enfin, si, après l'expérience que nous venons de dire, on rétablit le couple voltaïque, on constate qu'il reprend son intensité originale, au moins pour un moment, sauf à s'affaiblir de nouveau, comme la première fois.

Dès lors on est amené à dire que l'*électrode négative* de la pile de Volta est *polarisée* ou, plus sommairement, que *cette pile se polarise*.

Tel est ce phénomène si important à connaître de la polarisation de l'électrode négative des piles.

On verra, par la suite de cet ouvrage, que les piles sont d'autant meilleures qu'elles se polarisent moins; les perfectionnements les plus importants qu'on ait apportés aux piles sont ceux qui ont eu pour objet de diminuer ou de supprimer la polarisation. En d'autres termes, la principale préoc-

cupation des inventeurs, dignes de ce nom, a été de *dépolariser l'électrode*.

LOI DE GAUGAIN RELATIVE A LA POLARISATION DES PILES

M. Gaugain a établi (1) que la *polarisation* reste la même quand la grandeur du couple et l'intensité du courant varient dans le même rapport. Il faut définir, comme de raison, la polarisation ; c'est la différence entre les forces électromotrices sur la pile polarisée et dépolarisée.

On comprend, en effet, que la quantité d'hydrogène dégagé sur l'électrode négative est proportionnelle à l'intensité, et que, si cette quantité se répartit sur une surface d'électrode également proportionnelle, l'épaisseur du dépôt sera la même et par suite son action intrinsèque n'aura pas changé.

POLARISATION DANS UNE PILE DE PLUSIEURS ÉLÉMENTS

Dans ce qui précède, chaque fois que nous avons parlé de la polarisation de l'électrode négative ou conductrice des éléments, nous avons supposé implicitement que l'élément était seul et que le courant qui produisait la polarisation était le courant même de l'élément. Dans la pratique ordinaire, il n'en est pas ainsi ; en général, plusieurs éléments sont associés en tension, et le courant qui passe dans chacun d'eux est celui qui est fourni par la pile entière.

Supposons par exemple 10 éléments de 10 unités de résistance chacun, et dans un circuit de 100 unités (résistance totale 200 unités) ; il est clair que le courant aura une intensité plus grande que si l'on supprimait 9 des 10 éléments ; par suite le courant qui produit la polarisation dans chacun des éléments sera plus énergique que s'il n'y en avait qu'un.

Il résulte enfin de là que l'affaiblissement dû à la polarisation est plus marqué dans des éléments réunis en tension ou en pile que s'ils étaient séparés.

En d'autres termes, quand un couple est parcouru par un courant plus énergique que celui qu'il engendre lui-même, l'affaiblissement du courant se produit dans des conditions que nous allons faire connaître.

Tout d'abord de l'hydrogène se dégage sur le cuivre et

(1) Gaugain, *Annales télégraphiques*. Mars-Avril 1876. Le fait est encore vrai pour les piles partiellement dépolarisées, comme celles de Leclanché.

produit ce que nous avons appelé la polarisation de l'élément.

Mais ensuite, quand la plus grande partie de l'acide est convertie en sulfate de zinc, le sulfate lui-même est électrolysé et du zinc réduit vient se déposer sur le cuivre. Si ce dépôt arrive à couvrir toute la surface du cuivre, on comprend que, les deux électrodes devenant identiques, le couple n'existe plus (1).

Nous montrerons plus loin des cas où le courant d'un des couples d'une pile, arrive non-seulement à s'annuler, mais finit même par changer de sens.

(1) *Cours de physique*, de Boutan et d'Almeida, 4^e édition, tome II, pages 19 et 20.

CHAPITRE IV

PILES A ACIDE SULFURIQUE

Piles à électrodes de charbon. — Pile zinc. — Pile fer-cuivre. — Autres combinaisons. — Pile de Smee. — Pile à charbon platiné de Walker. — Pile de Tyer. — Pile du baron d'Ebner. — Piles analogues à celle de Smee. — Observations sur la polarisation dans les piles précédentes.

Au point où nous sommes parvenu nous sommes en mesure de comparer entre elles des piles différentes et nous pouvons entreprendre leur étude.

Nous avons fait connaître uniquement jusqu'ici la pile de Volta et ses modifications de disposition; nous allons examiner maintenant des piles analogues, mais s'écartant de plus en plus du type primitif.

Cette étude montrera combien Volta, malgré les moyens imparfaits dont il disposait, avait heureusement choisi les éléments qu'il mettait en présence; on verra notamment combien l'emploi du zinc est avantageux et comment il est pour ainsi dire imposé.

Nous étudierons d'abord les piles dont le liquide est l'acide sulfurique étendu, mais dont les électrodes ne sont plus celles de la pile de Volta.

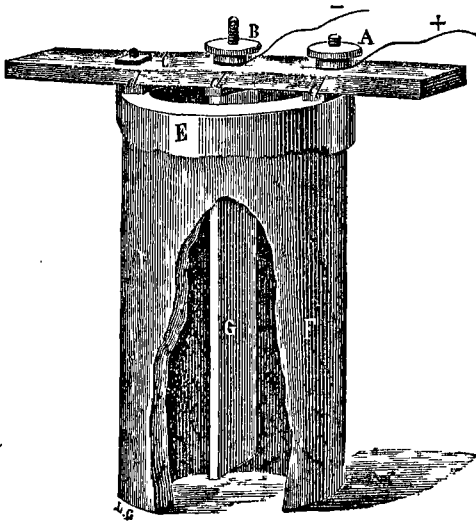
PILES A ÉLECTRODES DE CHARBON

On emploie souvent une pile qui ne diffère de celle de Volta que par la substitution d'électrodes de charbon à celles de cuivre; elle a été inventée par M. Walker en avril 1849.

On fait usage dans ces éléments de plaques de charbon taillées dans les résidus des cornues qui servent à la fabrication du gaz d'éclairage. Cette matière est assez bonne conductrice de l'électricité et elle est très-poreuse. De cette porosité, il résulte que l'électrode présente une surface très-considérable et dont la polarisation est assez lente.

Nous avons déjà expliqué, en traitant de la pile Wollaston, pourquoi il y a intérêt à augmenter la surface de l'électrode conductrice sur laquelle se dégage l'hydrogène. La méthode que nous avons donnée pour apprécier les pro-

Fig. 18.



grès de la polarisation d'un couple, permet de constater la supériorité de la pile à électrode de charbon sur celle de Volta, à dimensions égales.

On peut placer le zinc entre deux charbons, ou même placer le zinc au milieu d'un cylindre de charbon creux (fig. 18), toujours en vue d'augmenter la surface à polariser et de ralentir la polarisation.

Quand on emploie des charbons cylindriques creux ou de formes relativement compliquées, on ne peut pas les tailler dans les résidus des cornues à gaz ; il faut les produire artificiellement dans des moules, en comprimant énergiquement

de la poussière de charbon avec des ciments convenablement choisis.

Quand on emploie des électrodes de charbon, on rencontre une petite difficulté pratique; il faut en effet établir un bon contact entre le charbon et le rhéophore métallique qui donne la communication soit avec l'élément voisin, soit avec le circuit.

On peut employer pour cela plusieurs moyens dont nous indiquerons seulement ici quelques-uns; nous aurons occasion de parler des autres à propos de la pile Bunsen et de la pile Leclanché.

On peut faire usage de petits chapeaux de cuivre rouge serrés le plus possible sur le charbon et auxquels on soude une queue ou un rhéophore de forme convenable; ces chapeaux en cuivre peuvent être maintenus par un rivet ou une tige vissée qui traverse le charbon et les deux faces opposées du chapeau, mais cette addition n'est pas indispensable.

On peut aussi déposer, sur la tête du charbon, du cuivre par voie électro-chimique; sur ce dépôt galvanoplastique on peut ensuite souder facilement un rhéophore; cette méthode est dans beaucoup de cas la meilleure, à condition qu'elle soit bien pratiquée.

Il peut arriver que le liquide de la pile s'élève, par capillarité, dans les pores et à la surface du charbon et vienne attaquer le cuivre du chapeau; il est clair que cette action ne peut qu'être nuisible, mais il est facile de la supprimer en plongeant la tête du charbon dans un bain de paraffine fondue; la partie plongée emplit ses pores de cette matière, qui, par le refroidissement, se solidifie presque aussitôt; dès lors toute action capillaire est devenue impossible au travers de la section paraffinée et on n'a plus à redouter une ascension du liquide jusqu'au haut du charbon.

On peut également mettre au charbon un chapeau de zinc fondu; on procède alors de la manière suivante: on fond du zinc dans un moule de forme appropriée, on y plonge la tête du charbon, on laisse refroidir et on enlève le moule. Par capillarité le liquide peut monter et attaquer le zinc; le sulfate de zinc aurait les mêmes inconvénients que le sulfate de cuivre; on doit recommander de paraffiner la partie supérieure des charbons encore dans ce cas, comme nous l'avons expliqué plus haut. L'expérience prouve que cette paraffine ne nuit pas du tout à la conductibilité du charbon et que la résistance de la pile n'est pas augmentée par cette addition.

On peut aussi mettre au charbon un chapeau de plomb fondu de la même manière que nous l'avons dit pour le zinc ; mais c'est ici qu'il est surtout indispensable de paraffiner la tête du charbon, parce que la formation de sulfate de plomb suffirait à diminuer beaucoup l'intensité en introduisant dans le circuit une matière peu conductrice et presque insoluble.

On peut faire des électrodes de charbon en agglomérant et comprimant dans des moules de forme convenable de la poussière de charbon mélangée à quelque matière propre à cimenter cette poudre. Ce moyen est employé en France, mais il l'est surtout en Allemagne ; on peut trouver à Berlin des cylindres creux de charbon moulé de dimensions très-variées.

La pile que nous venons de décrire est en usage en Suisse dans les bureaux télégraphiques importants du gouvernement fédéral ; on emploie un modèle à charbon cylindrique et zinc intérieur (fig. 18) : les électrodes ont 14 centimètres de haut et le charbon a 9 centimètres de diamètre extérieur. On a soin d'amalgamer le zinc pour diminuer l'action locale pendant les périodes de repos de la pile ; grâce à cette précaution, la pile peut fonctionner longtemps sans aucun entretien.

Nous verrons un peu plus loin comment on a modifié cette pile, en substituant à l'acide sulfurique dilué, une dissolution de sel marin, et comment la pile ainsi modifiée est employée dans toute la Suisse pour les services télégraphiques de l'Etat et des chemins de fer et même pour les sonnettes domestiques.

PILE ZINC-FER

Une des idées qui se présentent le plus naturellement est celle d'employer le fer à cause de son prix réduit. On peut en effet remplacer le cuivre par le fer, mais la pile ainsi obtenue est très-inférieure à celle de Volta ; en d'autres termes la substitution du fer au cuivre entraîne une notable diminution de la force électromotrice. Il importe de noter que le fer remplace effectivement le cuivre, que le zinc est encore le métal attaqué et qu'au contraire (pendant que le courant est fermé) le fer est préservé de l'action de l'acide sulfurique.

PILE FER-CUIVRE

Dans la pile de Volta, c'est le zinc qui s'use, il est donc logique de chercher à remplacer le zinc par un métal moins coûteux, par exemple le fer. A ce point de vue il serait plus utile encore de faire cette substitution que celle du fer au cuivre. Mais cette pile (fer, cuivre et eau acidulée) est encore inférieure à la précédente.

AUTRES COMBINAISONS

Si la question d'économie est écartée, beaucoup de combinaisons peuvent être utilement employées; mais, comme nous l'avons dit, l'emploi du zinc s'impose, car aucun autre métal acceptable en pratique ne peut lui être substitué avec avantage; l'aluminium lui-même est moins attaqué que le zinc ou comme on dit *plus électro-positif* que le zinc. Seuls, le calcium, le sodium, le potassium et les métaux analogues sont plus électro-positifs; mais nous n'avons pas besoin de dire qu'on ne peut pas songer à les employer dans la composition des piles destinées à un usage pratique.

Pour l'électrode non soluble, on a au contraire beaucoup de choix, on peut employer le plomb, l'argent, le platine et nous verrons qu'on les emploie quelquefois. La pile zinc-platine est plutôt supérieure par la force électromotrice à celle de Volta (zinc-cuivre) et elle se rapproche de celle à électrode de charbon (zinc-charbon).

Voici une liste de métaux rangés dans un ordre tel que, si l'on en prend deux pour former les électrodes d'une pile à acide sulfurique étendu, le métal attaqué (pôle négatif de l'élément ainsi constitué) sera toujours celui qui sera placé le plus près de la fin de la liste :

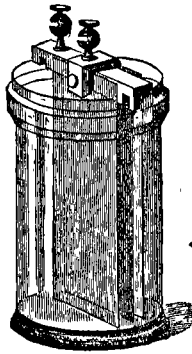
Argent.
Cuivre.
Antimoine.
Bismuth.
Nickel.
Fer.
Plomb.
Etain.
Cadmium.
Zinc.

Cette liste est extraite du *Traité d'électricité* de De la

Rive et nous avons tout lieu de la croire exacte ; mais le lecteur qui aurait des doutes pourrait les lever très-facilement avec un galvanomètre, même grossier.

Il faut se garder d'ailleurs d'attribuer à cette liste ou à d'autres plus étendues un intérêt plus grand que celui qu'elles ont réellement ; en effet l'ordre des métaux qui y figurent serait très-notablement différent si le liquide considéré était autre que l'acide sulfurique étendu, si c'était, par exemple, de la potasse ou du sulfhydrate de potasse jaune ou du pentasulfure de sodium.

Fig. 49.



PILE DE SMEE

On a imaginé divers moyens pour rendre moins marquée la polarisation de l'électrode non soluble des piles que nous venons de décrire. M. Smee, physicien anglais, en a indiqué un fort ingénieux en 1840 (1) ; il consiste à employer des électrodes de platine sur la surface desquelles on a déposé par l'électricité une couche de platine pulvérulent gris noir. Ces électrodes de *platine platiné* diminuent beaucoup la polarisation ; cela tient simplement à ce que les bulles d'hydrogène se dégagent beaucoup plus facilement que sur une surface de métal poli.

Par économie, M. Smee a été conduit à mettre la lame de platine entre les deux plaques de zinc, c'est-à-dire juste le contraire de ce que faisait Wollaston.

(1) *Philosophical Magazine*, vol. XVI, p. 315.

PILE FER-CUIVRE

Dans la pile de Volta, c'est le zinc qui s'use, il est donc logique de chercher à remplacer le zinc par un métal moins coûteux, par exemple le fer. A ce point de vue il serait plus utile encore de faire cette substitution que celle du fer au cuivre. Mais cette pile (fer, cuivre et eau acidulée) est encore inférieure à la précédente.

AUTRES COMBINAISONS

Si la question d'économie est écartée, beaucoup de combinaisons peuvent être utilement employées; mais, comme nous l'avons dit, l'emploi du zinc s'impose, car aucun autre métal acceptable en pratique ne peut lui être substitué avec avantage; l'aluminium lui-même est moins attaquable que le zinc ou comme on dit *plus électro-positif* que le zinc. Seuls, le calcium, le sodium, le potassium et les métaux analogues sont plus électro-positifs; mais nous n'avons pas besoin de dire qu'on ne peut pas songer à les employer dans la composition des piles destinées à un usage pratique.

Pour l'électrode non soluble, on a au contraire beaucoup de choix, on peut employer le plomb, l'argent, le platine et nous verrons qu'on les emploie quelquefois. La pile zinc-platine est plutôt supérieure par la force électromotrice à celle de Volta (zinc-cuivre) et elle se rapproche de celle à électrode de charbon (zinc-charbon).

Voici une liste de métaux rangés dans un ordre tel que, si l'on en prend deux pour former les électrodes d'une pile à acide sulfurique étendu, le métal attaqué (pôle négatif de l'élément ainsi constitué) sera toujours celui qui sera placé le plus près de la fin de la liste :

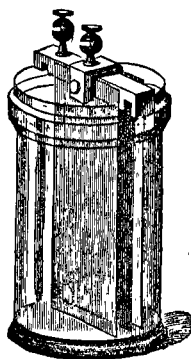
Argent.
Cuivre.
Antimoine.
Bismuth.
Nickel.
Fer.
Plomb.
Etain.
Cadmium.
Zinc.

Cette liste est extraite du *Traité d'électricité* de De la

Rive et nous avons tout lieu de la croire exacte ; mais le lecteur qui aurait des doutes pourrait les lever très-facilement avec un galvanomètre, même grossier.

Il faut se garder d'ailleurs d'attribuer à cette liste ou à d'autres plus étendues un intérêt plus grand que celui qu'elles ont réellement ; en effet l'ordre des métaux qui y figurent serait très-notablement différent si le liquide considéré était autre que l'acide sulfurique étendu, si c'était, par exemple, de la potasse ou du sulfhydrate de potasse jaune ou du pentasulfure de sodium.

Fig. 49.



PILE DE SMEE

On a imaginé divers moyens pour rendre moins marquée la polarisation de l'électrode non soluble des piles que nous venons de décrire. M. Smee, physicien anglais, en a indiqué un fort ingénieux en 1840 (1) ; il consiste à employer des électrodes de platine sur la surface desquelles on a déposé par l'électricité une couche de platine pulvérulent gris noir. Ces électrodes de *platine platiné* diminuent beaucoup la polarisation ; cela tient simplement à ce que les bulles d'hydrogène se dégagent beaucoup plus facilement que sur une surface de métal poli.

Par économie, M. Smee a été conduit à mettre la lame de platine entre les deux plaques de zinc, c'est-à-dire juste le contraire de ce que faisait Wollaston.

(1) *Philosophical Magazine*, vol. XVI, p. 315.

« La pile de Smee, dit M. De la Rive, se charge ordinairement avec une solution composée d'une partie d'acide pour sept d'eau. Son effet est beaucoup plus constant qu'on n'aurait pu s'y attendre d'une pile à un seul liquide. »

Encore par économie M. Smee a remplacé, dans sa pile, la lame de platine platiné par une lame d'argent platiné. On a même employé la disposition suivante qui donne un élément encore moins coûteux : sur une lame de cuivre on dépose une couche grenue de cuivre galvanoplastique, puis une couche d'argent galvanoplastique et enfin une couche de platine pulvérulent; la surface rugueuse qu'on donne ainsi à l'argent facilite le dépôt du platine qui se fait mal sur l'argent poli.

Il importe de noter qu'une pile de Smee donnerait de très-médiocres résultats si le zinc n'était pas amalgamé; c'est une précaution qu'il est important de ne pas négliger.

Cette pile a été très-peu employée en France; mais elle l'a beaucoup été en Angleterre, dans les laboratoires, avec des modifications nombreuses dont une est représentée (fig. 19), et même dans la pratique industrielle et télégraphique sous diverses formes dont nous allons décrire quelques-unes.

PILE A CHARBON PLATINÉ DE WALKER

Nous avons dit plus haut comment, dès 1849, M. Walker avait employé des piles à électrodes de charbon, faites avec les résidus des cornues à gaz. Il eut l'idée en 1857 de platiniser ses charbons, et la pile ainsi modifiée a été employée par lui avec grand succès sur le chemin de fer South Eastern; neuf mille de ces éléments y étaient en service en mars 1875.

Ils sont contenus dans un vase de poterie, et le zinc plonge par son extrémité inférieure dans une soucoupe de gutta-percha contenant du mercure; le zinc est donc toujours bien amalgamé ce qui réduit à un minimum l'action dite locale ou le travail chimique perdu; la tête du charbon est couverte de cuivre galvanoplastique et étamé.

La dimension habituelle de ces éléments est de 15 centimètres sur 5; leur prix (en y comprenant le mercure et l'acide sulfurique) est de 2 fr. 10 c.; leur prix d'entretien annuel est calculé à 1 fr. 25; mais il faut noter que la moitié de cette dépense se compose de frais de voyage qu'on n'est pas dans l'habitude de compter, du moins en France. Il faut

noter en effet qu'en Angleterre, on fait entretenir toutes les piles par des hommes spéciaux dont les frais de voyage sont considérables, même en dehors du prix des places sur les chemins de fer, qu'on ne fait pas entrer dans le calcul ; en France, au contraire, dans le service des chemins de fer, comme dans celui de l'État, l'entretien des piles est fait dans chaque endroit par des employés de la localité de sorte qu'il n'y a pas de frais de voyage afférents à cet entretien.

Dans ces conditions, on peut dire que l'entretien annuel d'un élément Walker n'est que de 62 centimes et même de 50 centimes, si l'on en déduit les frais de main-d'œuvre, ce qu'on ferait en France ; car il va sans dire que, quand un homme n'a qu'une pile de vingt éléments à entretenir, ce qui représente quelques heures dans l'année, on ne peut pas faire entrer son salaire dans les calculs. On voit donc que la pile Walker est très-économique ; il est curieux de noter que, sur 50 centimes, il y en a 36 qui répondent à la dépense du mercure.

Cette pile peut rester 12, 15 et même quelquefois 17 mois sans être touchée.

Nous avons là une simple modification de la pile de Smee et avec un liquide formé de huit parties d'eau pour une d'acide, on a une force électro-motrice égale à celle de la pile de Smee (mesures prises avant aucune polarisation) : elle peut être réduite à moitié par la polarisation ; on verra dans les tableaux qui terminent le présent ouvrage que cette force est sensiblement égale à celle qui est prise pour unité, à savoir celle de la pile Daniell.

La résistance intérieure de la pile Walker est d'environ 1 ohm ou une unité ; c'est certainement une résistance petite pour une pile télégraphique, et c'est une qualité que nous devons signaler (1).

PILE DE TYER

M. Tyer a combiné pour le service des signaux électriques pour la sécurité des chemins de fer, une pile de Smee modifiée qui présente de grands avantages.

Au fond du verre (fig. 20) on place une assez grande quantité de mercure et des morceaux de zinc, voilà l'électrode génératrice. Une lame d'argent platiné est tenue ver-

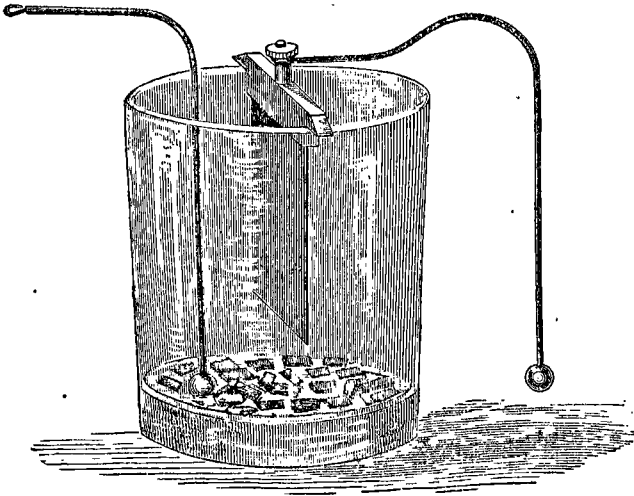
(1) *Journal of the Soc. of Tel. Eng.*, vol. IV, p. 131, 1875.

ticalement dans le verre ; elle est couronnée par une pièce de plomb qui repose sur les bords du verre, la place à bonne hauteur et donne une certaine stabilité à l'électrode conductrice. Au-dessus de cette barre de plomb on voit un bouton sous lequel est serré un fil de cuivre recouvert de gutta-percha ; ce fil se termine par une boule de zinc qui plonge entièrement dans le mercure de l'élément suivant.

Le liquide recommandé est de l'acide sulfurique étendu de vingt fois son volume d'eau.

Cette pile présente l'avantage de consommer des frag-

Fig. 20.



ments de zinc et de les employer jusqu'à la dernière parcelle ; on pourrait y trouver l'emploi des résidus que laissent la fabrication et l'usage des autres piles. A ce point de vue la disposition de M. Tyer est une des meilleures qu'on ait proposées.

Plusieurs milliers de ces éléments sont en service sur les chemins de fer anglais. L'entretien est extrêmement simple, car, dans une boîte bien fermée, ils peuvent rester deux et trois ans sans aucun examen. Le montage et le démontage demandent cependant du soin pour éviter les pertes de mercure.

PILE DU BARON D'EBNER

Le général du génie autrichien, baron d'Ebner, a présenté à l'Exposition de 1867 une pile dérivée de celle de Smee; l'électrode négative était de plomb platiné; l'électrode génératrice était, comme dans la pile précédente, formée de débris de zinc reliés entre eux par une petite quantité de mercure qui les tient amalgamés.

La pile exposée au champ de Mars était de fort grande dimension et servait à faire fonctionner des pendules électriques, ce qui prouve que la polarisation ne s'y faisait que peu sentir, car le fonctionnement de ces appareils n'est régulier qu'avec un courant assez constant.

Cette pile a une force électro-motrice assez faible, à peu près moitié de celle de l'élément Daniell, dont nous parlerons plus loin, et qu'on prend habituellement pour terme de comparaison; il en résulte que ses applications sont limitées au cas où l'on n'a pas à se préoccuper de l'emplacement occupé par la pile.

L'entretien en est économique par les raisons que nous avons données pour la pile Tyer.

PILES ANALOGUES A CELLE DE SMEE

M. Poggendorff, à l'exemple de M. Smee, a déposé du cuivre pulvérulent sur une électrode de cuivre et obtenu ainsi une pile de Volta ou de Wollaston, notablement améliorée, en ce que la polarisation s'y fait moins vite et avec moins d'intensité.

Un officier italien, fort ingénieux, M. Drivet, a eu une idée analogue; il dépose sur l'électrode de cuivre d'une pile de Volta, une couche très-épaisse (5 ou 6 millimètres) de cuivre spongieux. La porosité de ce métal lui donne sans doute des qualités analogues aux électrodes de charbon; l'analogie avec la pile de Smee est donc plus apparente que réelle, car la couche si mince de platine pulvérulent ne présente pas l'augmentation de surface qui explique les avantages des électrodes de charbon.

Nous-même avons disposé une pile dont l'électrode négative est formée par une lame de plomb sur laquelle on a produit une couche d'un ou deux millimètres d'épaisseur de plomb spongieux.

OBSERVATIONS SUR LA POLARISATION DES ÉLECTRODES
DANS LES PILES PRÉCÉDENTES

Nous avons vu, dans toutes les piles décrites jusqu'ici, la polarisation résulter de la mise en liberté de bulles gazeuses d'hydrogène à la surface de l'électrode négative (pôle positif).

Nous avons indiqué plusieurs moyens imaginés par divers physiciens pour atténuer cet effet, et consistant ou bien à augmenter la surface de l'électrode destinée à polariser (pile de Wollaston, pile à électrode de charbon, pile de Drivet), ou bien à modifier cette surface de manière à rendre le dégagement du gaz plus aisé (pile de Smee et ses analogues). On améliore déjà la fonction d'une pile en rendant rugueuse la surface de l'électrode polarisée, au lieu de la laisser polie.

Nous avons montré également que l'action de l'air s'exerce d'une manière favorable, soit pour diminuer la polarisation de ces piles, pendant qu'elles fonctionnent, soit pour produire la dépolarisation quand le courant a cessé de passer. En l'absence de l'oxygène de l'air, la dépolarisation de l'électrode se produirait sans doute par le dégagement du gaz ou sa dissolution dans le liquide; l'oxygène rend cette dépolarisation beaucoup plus rapide surtout dans le cas du charbon, en se combinant avec l'hydrogène pour former de l'eau.

Nous indiquerons plus loin des moyens beaucoup plus efficaces de diminuer ou de supprimer la polarisation, qui consistent dans l'emploi de substances placées au voisinage de l'électrode négative ou conductrice, et par lesquelles l'hydrogène est absorbé chimiquement. Ces combinaisons ont seules permis de réaliser des piles constantes, c'est-à-dire des piles dont la force électro-motrice est constante.

Nous décrirons avec détail ces piles constantes qui présentent une solution très-satisfaisante du problème d'obtenir un courant électrique, continu et régulier. Elles ont remplacé presque partout les piles simples et non constantes dans les applications, et leur étude est le couronnement de celle que nous avons entreprise en écrivant cet ouvrage.

Mais, pour marcher du simple au composé, nous devons décrire d'autres piles non constantes dont quelques-unes seulement ont un intérêt pratique; leur étude est nécessaire pour faire comprendre la variété infinie des combinaisons déjà essayées et de celles qu'on pourrait encore mettre en œuvre.

CHAPITRE V

PILES A ACIDES DU TYPE DE LA PILE DE VOLTA

Piles à acide chlorhydrique. — Piles à acide nitrique.
Piles à acides divers.

Nous avons fait connaître jusqu'ici une série de piles fort peu différentes les unes des autres, et toutes composées de deux électrodes différentes, plongées dans un liquide unique, l'acide sulfurique étendu d'eau.

Il est aisé de comprendre qu'en remplaçant l'acide sulfurique par d'autres acides, on obtient de nouvelles piles analogues aux premières.

PILES A ACIDE CHLORHYDRIQUE

Le bon marché de l'acide chlorhydrique a fait penser bien des personnes à l'employer ; mais aucune de ces piles n'a été appliquée d'une manière suivie, parce que l'acide chlorhydrique étant gazeux et seulement dissous dans l'eau, il se répand dans l'air ambiant, de telle sorte qu'au bout de peu de temps, il deviendrait impossible de se tenir dans la pièce où on l'aurait placé. D'ailleurs, l'acide chlorhydrique se dégageant rapidement de l'eau qui le tient en dissolution, du moins en grande partie, le liquide s'appauvrit promptement, et aux causes que nous avons indiquées pour l'affaiblissement du courant s'en ajoute une nouvelle.

PILES A ACIDE NITRIQUE

On pourrait très-bien faire des piles à acido nitrique ou azotique ; mais les inconvénients qu'elles auraient ont été indiqués à propos de l'acide chlorhydrique, et elles n'auraient pas le même avantage d'économie. On verra plus loin, cependant, que dans certaines combinaisons moins rudimentaires, on est amené à faire usage d'acide nitrique.

PILES A ACIDES DIVERS

Presque tous les acides de la chimie pourraient être employés également à composer des piles ; il faut qu'ils soient liquides ou solubles dans l'eau, et qu'ils soient conducteurs de l'électricité.

L'acide acétique (l'acide du vinaigre) qu'on trouve dans tous les ménages, peut être utilisé à défaut d'autre ; il l'a même été systématiquement par M. Pulvermacher, pour sa pile ou chaîne électro-médicale ; les éléments étaient formés de fils de zinc et de cuivre enroulés sur de petits bâtons de bois ; on les rattachait les uns aux autres, le pôle positif de chacun au négatif du suivant ; et on les trempait dans de l'eau vinaigrée. Cet appareil a eu grand succès il y a vingt ans en France et en Angleterre ; il est aujourd'hui remplacé par d'autres plus parfaits.

Dans toutes ces combinaisons voltaïques, l'action chimique se produit comme dans la pile de Volta ; le zinc s'oxyde aux dépens de l'eau, et l'oxyde de zinc se combine à l'acide pour former un azotate, un acétate de zinc, etc. ; l'hydrogène de l'eau se dégage sur l'électrode négative ou conductrice.

Sans aller plus loin, on voit combien de piles différentes peuvent être imaginées en variant la nature des deux électrodes et du liquide ; mais il s'en faut que ces combinaisons aient toutes de l'intérêt, et nous faisons cette remarque seulement pour appeler l'attention du lecteur sur le nombre de solutions du problème de constituer une pile.

CHAPITRE VI

PILES A LIQUIDE NON ACIDE

Piles au sel marin. — Bouée électrique de M. Duchemin. — Pile zinc-cuivre-eau de mer. — Pile zinc-fer-eau de mer. — Renversement accidentel du courant. — Action chimique dans les piles au sel marin. — Piles marines. — Piles au sel ammoniac. — Pile Bagra-tion. — Piles à électrodes de charbon. — Action de l'air sur la pile précédente. — Action chimique dans les piles au sel ammoniac. — Pile zinc-fer-eau. — Pile fer-étain. — Pile à alun.

Outre les acides, il y a une quantité de liquides ou de dissolutions qu'on peut employer pour faire des piles, dont quelques-unes sont intéressantes.

PILES AU SEL MARIN

La facilité qu'on a de trouver partout du chlorure de sodium, ou sel marin, ou sel de cuisine, fait qu'on peut être souvent amené à l'employer dans les piles. La pile à électrodes de charbon et de zinc est employée en Suisse d'une manière presque exclusive, soit avec l'eau acidulée à l'acide sulfurique, comme nous l'avons dit plus haut, soit le plus souvent avec l'eau salée.

Il y a plusieurs dimensions; la plus petite a des électrodes plates de 7 cent. de haut seulement; la suivante a des plaques de 10 cent. sur 4; toutes deux n'ont qu'une seule plaque de charbon dans chaque élément; les premières peuvent fonctionner un mois, les autres trois mois sans entretien.

Ces éléments coûtent certainement fort peu ; et la consommation du zinc est presque nulle quand le courant ne passe pas, quoique le zinc ne soit pas amalgamé, ce qui est une condition très-satisfaisante ; d'ailleurs, on peut enlever les électrodes pendant la nuit et pendant les heures de suspension du service ; cette opération est facilitée par la disposition donnée aux éléments : les électrodes sont attachées à une barre de bois ; en soulevant cette barre, on enlève les électrodes de dix éléments à la fois. Il paraît d'ailleurs que cette précaution est négligée dans la pratique.

Ces piles servent dans presque tous les bureaux des chemins de fer suisses ; on calcule le nombre d'éléments à employer sur la résistance du circuit, sur la base d'un élément par lieue de résistance ; la lieue suisse est de 4,800 mètres. Sur la ligne de Genève à Lausanne, par exemple, on compte 12 lieues de ligne et 6 stations intercalées dans le circuit, dont les récepteurs ont chacun 3 lieues de résistance, soit 18 lieues pour les appareils, et 30 lieues pour le circuit total ; il faut donc 30 éléments. En France, on compterait en kilomètres ou en unités ; le résultat n'en serait pas changé.

Il y a un autre modèle de la même pile, qui est représenté par la figure 18.

Le charbon est un cylindre creux, au milieu duquel se trouve une lame de zinc, non amalgamé, comme nous avons déjà dit ; ces deux électrodes sont attachées à une planchette de bois, qui repose sur les bords du vase contenant l'eau salée. La grande étendue relative du charbon est une condition très-favorable, (pour les piles à un seul liquide), comme nous l'avons expliqué à propos de la pile Wollaston. Dans le modèle employé en Suisse, le charbon a 14 centimètres de hauteur et 9 de diamètre extérieur. Ces piles peuvent fonctionner de 9 à 12 mois sans qu'on y touche.

M. Cauderay, de Lausanne, à qui nous devons les renseignements qui précèdent, nous dit qu'il emploie la même pile à eau salée pour les sonneries d'appartements ; il prend seulement des éléments plus grands qui ont jusqu'à 36 centimètres de hauteur. Il y a des exemples de piles de ce genre, abandonnées sans soins, qui fonctionnent six ou huit ans. Il en cite une qui a duré dix ans ; le propriétaire se figurait que les piles devaient marcher perpétuellement ; on trouva naturellement que les zincs avaient fini par disparaître.

En ce qui concerne la polarisation de cette pile, M. Cauderay a constaté qu'on peut l'épuiser en faisant passer un courant constant à court circuit pendant un temps qui

varie de 10 à 20 heures et qu'il suffit de 2 ou 3 heures de repos pour rendre aux éléments toute leur énergie. En d'autres termes la dépolarisation se fait très-rapidement (1).

La pile au sel marin est employée en Suisse non-seulement pour la télégraphie et pour les sonnettes domestiques, mais même pour l'horlogerie électrique, comme nous l'apprenons par une communication de M. Hipp, l'éminent constructeur de Neuchâtel, à la Société des sciences naturelles de cette ville. (Voir *Bulletin de l'Association scientifique de France*, 24 décembre 1876.) On verra plus loin (pile à alun) comment et dans quelles conditions cette pile légèrement modifiée est employée à Mulhouse pour conduire également des cadrans électriques.

BOUÉE ÉLECTRIQUE DE M. DUCHEMIN

M. Duchemin a eu l'idée de placer les éléments de la dernière forme directement dans la mer en les suspendant à un corps flottant. L'agitation continuelle de l'eau de la mer produit sans doute une dépolarisation presque complète. Quand on emploie plusieurs éléments, ils se trouvent naturellement dans le même liquide ; il y a donc une petite perte d'électricité, mais ce doit être fort peu de chose, à cause de la forme des charbons qui enveloppent les zincs ; il est bon d'ailleurs de prendre des précautions pour isoler les fils qui joignent les éléments entre eux.

Le principal objet de ces piles était la préservation des plaques de fer avec lesquelles sont construits aujourd'hui un très-grand nombre de navires, de chalands, de bouées, etc., etc. Il paraît que l'altération des coques de navires est relativement peu sensible dans la navigation et au contraire très-marquée à l'ancre ou dans les ports ; c'est aussi dans ce cas que l'emploi des bouées électriques de M. Duchemin est praticable. Voici comment on emploie ces bouées électriques : sept éléments d'un diamètre de 10 centimètres environ, par exemple, sont mis en tension, le pôle positif de cette pile est mis en communication avec les plaques de fer à préserver ; le pôle négatif (c'est-à-dire le zinc du dernier élément) est dans la mer, comme les autres d'ailleurs. Dans ces conditions on a constaté par

(1) Peut-être faut-il attribuer la dépolarisation, pour une part, à l'action de l'air dont nous avons déjà parlé à propos de la pile de Volta et dont nous reparlerons bientôt à l'occasion des piles à sel ammoniac.

des expériences faites officiellement à Cherbourg, qu'on pouvait préserver de la rouille une surface de fer qui avait une étendue dix-huit fois plus grande que celle du zinc composant les électrodes solubles de la pile.

Il paraît que la simple addition d'une plaque de zinc ne suffit pas à préserver de la rouille la coque d'un navire en fer, tandis que, par l'emploi d'une ou plusieurs bouées électriques, on y a réussi du moins pour un canot sur lequel on a fait une expérience prolongée.

Il est fâcheux que des essais aussi intéressants pour le matériel naval aient été discontinués au moment de la guerre et n'aient pas été repris depuis.

Avant de quitter ce sujet, nous dirons qu'il est fort possible que la pile à eau de mer soit un peu meilleure que la pile à eau salée proprement dite, parce que l'eau de mer ne contient pas seulement du chlorure de sodium. Nous n'avons malheureusement pas de renseignements positifs sur ce point.

Quoiqu'elle soit inférieure à beaucoup d'autres (notamment à celle au sel ammoniac dont nous parlerons bientôt), la pile à eau salée ou à eau de mer peut être recommandée, notamment dans les lieux voisins de la mer, où la dépense est encore moindre qu'elle n'est ailleurs.

PILE ZINC-CUIVRE-EAU DE MER

L'illustre sir Humphry Davy proposa au commencement de ce siècle de protéger la coque de cuivre des navires au moyen d'une plaque de zinc (ou même de fonte de fer) mise en communication avec le doublage et plongeant avec lui dans la mer. Un couple était constitué ainsi dans lequel le zinc (ou le fer) protégeait le cuivre en s'attaquant lui-même. Il fallait naturellement remplacer le zinc au bout d'un certain temps ; mais il suffisait pour protéger la surface de cuivre d'une étendue active de zinc environ cent cinquante fois moindre.

Cette idée si ingénieuse a dû être abandonnée dans la pratique pour la raison suivante :

Le couple zinc-cuivre dont nous avons parlé dégage bien de l'hydrogène à la surface du cuivre ; mais il décompose en même temps certains sels contenus dans l'eau de mer, et les bases (oxydes terreux — magnésie et chaux) se déposent sur le cuivre. A cette croûte s'attachent des

herbes et même des animaux marins à coquillages, qui ralentissent énormément la marche du navire.

En l'absence du zinc, le cuivre est légèrement attaqué par l'eau de mer, mais la surface garde sensiblement sa netteté originaire.

Le cuivre s'use à la longue; mais de deux maux on a dû choisir le moindre et on a mieux aimé perdre un peu plus sur la revente des vieux doublages que d'augmenter la durée des voyages.

PILE ZINC-FER-EAU DE MER

Depuis vingt ou trente ans les navires doublés de cuivre sont graduellement abandonnés, et par contre on a construit un très-grand nombre de bâtiments en fer. L'idée de Davy était encore applicable ici sans modification. Nous ne savons pas si beaucoup d'expériences ont été faites; nous savons seulement qu'un essai a été fait sur la frégate cuirassée *la Gloire* et qu'il a été abandonné. On a constaté que des plaques d'un mètre carré de surface perdent les poids suivants après un séjour d'un mois dans l'eau de mer :

Acier.	28 ^{er} , 10.
Fer (1)	27 30.
Cuivre.	3 80.
Zinc.	5 60.
Fer galvanisé	1 80.
Etain.	1 50.
Plomb	traces

(1) Les chiffres donnés dans le texte tendent à prouver que le fer est de tous les métaux le plus attaqué par l'eau de mer et qu'à ce point de vue, il est fort mal choisi pour la construction des navires, des bouées, etc., etc.

On peut se demander s'il y aurait intérêt à le cuivrer ou à l'étamer. Au point de vue théorique la question n'est pas douteuse; si le fer était recouvert d'une couche bien continue de cuivre ou d'étain, il ne serait plus en contact avec l'eau de mer et ne serait par conséquent pas attaqué. Mais il suffirait qu'un accident quelconque, par exemple le frottement du navire sur un fond de sable, enlevât la couverture sur une petite étendue pour qu'il se produisît aussitôt une attaque très-vive du fer mis à nu; il y aurait en effet établissement d'un couple fer-cuivre ou fer-étain qui exciterait l'action de l'eau de mer sur le fer; il pourrait même arriver qu'il se fit un trou, une perforation véritable de la plaque de fer intéressée. On remarquera que ce couple serait dans des conditions particulièrement propres à lui donner de l'activité; la surface de l'électrode conductrice serait, en effet, énorme par rapport à celle de l'électrode soluble et en outre le mouvement continu du liquide agirait également pour supprimer toute polarisation.

Il est bien entendu que les surfaces de ces plaques métalliques avaient été bien décapées avant chaque expérience.

Il n'est pas douteux que le zinc ne soit l'élément électro-positif de la pile zinc — eau de mer — fer, et que, par conséquent, le fer ne soit protégé dans le sens électro-chimique par le zinc.

Il est possible d'une part que la faible force électro-motrice du couple en question soit insuffisante pour produire une protection efficace; il est possible aussi qu'il se produise quelque effet accessoire de nature à rendre le remède inefficace ou même pire que le mal, comme c'était le cas pour les doublages de cuivre.

Tel est, croyons-nous, le point à éclaircir; si tant est que la question n'ait pas été élucidée en Angleterre ou ailleurs, ce que nous ignorons.

RENVERSEMENT ACCIDENTEL DU COURANT

Nous avons montré précédemment que le courant d'un couple voltaïque peut être annulé par l'électrolyse du sel de zinc formé et le dépôt de zinc sur l'électrode conductrice.

Nous avons dit que dans certains cas particuliers le courant pouvait même être renversé; c'est un phénomène de ce genre qu'a observé M. Cauderay.

Dans des piles à eau salée zinc-charbon qui avaient fonctionné déjà deux ans, il arriva par accident que le courant se trouva fermé en court circuit; la polarisation se fit alors dans ses conditions de maximum, puisque la résistance du circuit extérieur était nulle et par suite l'intensité la plus grande possible. La pile arriva bientôt à ne plus fournir presque aucun courant; et en examinant les choses de près M. Cauderay trouva qu'un élément sur quatre ou cinq avait les pôles renversés, c'est à dire que le zinc était pôle positif et le charbon pôle négatif.

Il y avait là une polarisation pareille à celle qui se serait produite dans un volta mètre ou dans une pile secondaire qui se serait trouvée dans le circuit. Ce courant secondaire neutralisait en grande partie celui des autres éléments de la pile (1).

On voit que, dans ce cas singulier, la polarisation de certains éléments était devenue plus forte que l'élément lui-

(1) Le fait a été observé trois fois par M. Cauderay, et il est évident qu'on pourrait le reproduire artificiellement.

même. Il va sans dire que, s'il n'y avait qu'un seul élément en circuit, ce renversement de pôles ne se produirait jamais, car le *courant de polarisation* est nécessairement inférieur en tension ou force électromotrice au *courant polariseur*.

Avant de quitter l'expérience de M. Cauderay, nous devons faire encore une observation, Si les éléments réunis en tension étaient et restaient tout à fait identiques, le fait ne se produirait pas; en effet, si 20 éléments sont réunis en tension et en court circuit (c'est-à-dire sans résistance extérieure) l'intensité est exactement la même que s'il n'y avait qu'un seul élément en court circuit; car, dans le premier cas la force électromotrice est vingt fois plus grande et la résistance du circuit vingt fois moindre que dans le second cas, ce qui établit une exacte compensation. Or, quand il n'y a qu'un seul élément dans le circuit, il ne peut que s'affaiblir, mais il ne peut pas arriver à renverser ses pôles; donc, dans une pile d'éléments bien identiques, ce renversement n'aurait pas lieu non plus dans aucun des éléments. Il faut nécessairement pour que le fait se produise que les éléments soient dissemblables; mais cela ne manque pas d'arriver, quelques-uns se polarisant dès le début plus que les autres. Dès lors ce ne sont plus des éléments identiques qui sont associés et les plus faibles, se polarisant plus que les autres, peuvent même arriver au renversement de leurs pôles.

Nous reviendrons sur ce sujet à l'occasion d'expériences de M. Gaugain sur la pile à sulfate de mercure.

Nous ferons observer en terminant que, si quelques-uns des éléments par un accident quelconque se trouvent fermés tandis que les autres sont ouverts, leur polarisation marche avec rapidité; cela peut arriver par la formation de sels grimpants ou par des causes de cette nature. Cette observation est tout à fait d'ordre pratique, mais elle montre combien les soins de propreté à donner aux piles sont utiles à leur fonctionnement régulier et prolongé.

ACTION CHIMIQUE DANS LES PILES AU SEL MARIN

Personne, que nous sachions, n'a analysé jusqu'ici les produits qui se forment dans cette pile; ce doit être un composé assez complexe, une combinaison de chlorure de sodium et d'oxyde de zinc, ou une combinaison de soude et de chlorure de zinc; on ne peut faire à ce sujet que des

conjectures, puisque l'analyse n'a pas été faite. Le seul fait certain, c'est que de l'hydrogène se dégage sur le charbon.

Nous dirons à ce propos que ces analyses sont probablement assez difficiles et qu'en général, il se forme dans les piles des combinaisons très-complexes; la lenteur des actions favorise la constitution de corps d'une composition plus compliquée que ceux qu'étudie en général la chimie minérale.

Peut-être un jour les piles seront-elles l'objet d'une attention soutenue de la part des chimistes; ils trouveront, sans doute, qu'elles sont aussi propres que les cornues et autres appareils en usage dans leurs laboratoires à la formation de composés dont un grand nombre n'ont pas encore été étudiés. Nous croyons que la chimie y gagnerait un procédé très-efficace; mais certainement la science de l'électricité en profiterait beaucoup.

La difficulté du problème chimique que présente la pile au sel marin, et que présentent aussi presque toutes les piles, est encore augmentée par le fait que la nature des composés formés est tout autre quand le courant est ouvert et quand il est fermé. Il est certain que les conditions électriques venant à changer le jeu des affinités doit changer aussi.

Nous reviendrons d'ailleurs sur ce sujet et nous présenterons certaines observations physiques à l'appui de cette suggestion.

PILES MARINES

Une expérience assez ancienne montre que, si l'on plonge dans la mer une plaque de zinc et une plaque de cuivre séparées par une distance considérable l'une et l'autre, rattachées à un fil conducteur unique, il se produit dans ce fil un courant d'une assez grande intensité. La résistance intérieure de cette pile est très-faible à quelque point de vue qu'on se place, qu'on considère la mer comme le vase contenant le liquide et les deux électrodes; ou que, adoptant les vues nouvelles, on admette que l'électricité se perd à la terre (réservoir commun) aux deux points où la ligne est en contact avec elle. Cette combinaison ne paraît pas susceptible d'applications pratiques, d'autant qu'elle ne donne qu'un seul élément et pas une pile multiple; mais au point de vue de la théorie de la pile elle mérite d'être citée.

PILES AU SEL AMMONIAC

En substituant une dissolution de chlorhydrate d'ammoniac ou sel ammoniac aux liquides précédemment indiqués, on peut réaliser une série nouvelle de piles analogues aux séries déjà énumérées. Nous indiquerons seulement deux de ces piles, à cause de l'intérêt particulier qu'elles présentent.

PILE BAGRATION

Les électrodes de cette pile sont le zinc et le cuivre ; elles sont plongées dans un vase rempli de terre et arrosé de sel ammoniac. Cette disposition a eu autrefois une certaine vogue et M. de la Rive en dit ce qui suit :

« Cette pile produit un courant d'une constance étonnante, ce qui provient soit de la réduction de l'hydrogène sur le cuivre par le composé que forme sur ce métal le sel ammoniacal, soit par l'absorption de l'hydrogène par la terre elle-même, qui du reste fait l'office de diaphragme... Il est bon de ne pas mettre les deux plaques du couple trop près l'une de l'autre et de plonger la plaque de cuivre, avant de la mettre en terre, dans une dissolution de sel ammoniacal en la laissant sécher jusqu'à ce qu'il se soit formé une couche verdâtre à la surface. »

Malgré ces mérites, cette pile a été mise de côté ; mais il est fort possible qu'on y revienne un jour.

PILE A ÉLECTRODES DE CHARBON

Cette pile diffère de la précédente par la substitution du charbon au cuivre. Nous avons déjà expliqué les avantages que présente le charbon. Pour les porter au maximum et rendre la polarisation la plus lente possible, on dispose la pile de la manière suivante : l'électrode de charbon est placée dans un vase de porcelaine poreuse qu'on achève de remplir avec du charbon pilé ; on donne ainsi une étendue considérable à l'électrode négative ; ce vase poreux est placé dans un vase de verre ou de grès qui contient la solution de sel ammoniac. Le zinc plonge dans le liquide ; on lui donne la forme d'un cylindre creux, et il n'est pas

nécessaire de lui donner beaucoup d'épaisseur (une feuille de 1 $\frac{m}{m}$ d'épaisseur roulée en cylindre suffit), car il est destiné à s'user très-peu. Cette pile présente un avantage important que nous n'avons trouvé jusqu'ici qu'à la pile au sel marin, et encore à un moindre degré, et qu'elle partage avec la pile Bagnation, et, en général, avec toutes celles qui emploient le zinc comme électrode soluble ou positive dans le sel ammoniac. Pendant tout le temps que le circuit reste ouvert, il ne s'y fait aucun travail chimique et l'action chimique du sel ammoniac sur le zinc ne commence que quand on ferme le circuit, pour cesser immédiatement, aussitôt qu'on l'ouvre de nouveau. Pour bien comprendre ce point important, il faut faire l'expérience suivante: dans une solution de sel ammoniac, on laisse plonger une lame de zinc ordinaire pendant un temps quelconque, plusieurs semaines par exemple; on reconnaît que la lame de zinc reste absolument intacte, parfaitement inattaquée. Si ensuite on ajoute dans le vase un fragment de métal, fer, cuivre ou autre ou un morceau de charbon, on voit bientôt le zinc s'attaquer et un sel blanc peu soluble se former. On voit ainsi que la constitution d'un couple est nécessaire pour provoquer l'attaque du zinc par le sel ammoniac; si la lame de zinc ne touche pas le métal ajouté après coup, l'attaque n'a pas lieu.

Nous n'insisterons pas sur toutes les conséquences qu'on pourrait tirer de cette expérience si simple, mais il en résulte clairement que dans les piles constituées avec du zinc plongeant dans une solution de sel ammoniac, on n'aura d'action chimique que pendant le temps que la pile travaille utilement.

Cet avantage des piles au sel ammoniac est tout à fait capital au point de vue pratique, parce que, dans presque toutes les applications, les piles ne fonctionnent que d'une manière intermittente ou même rare. Dans la télégraphie électrique, l'emploi des courants est intermittent, même dans les conditions de travail le plus actif et dans les bureaux les plus occupés; en dehors des postes principaux, l'envoi des dépêches est coupé de longs intervalles, et le plus souvent tout service cesse pendant la nuit. Dans l'application aux sonneries domestiques, aujourd'hui si répandues, la pile doit être toujours prête à fonctionner nuit et jour, et cependant le courant n'est pas utilisé au total plus de quelques minutes par vingt-quatre heures. Pour toutes les applications de ce genre, on voit que les piles restent inoccupées pendant un temps cent fois, deux cents fois plus long que leur temps de travail et que l'économie à faire doit

porter sur la période dans laquelle on ne leur demande pas de courant.

Nous reviendrons sur ce sujet à l'occasion de la pile Leclanché qui est plus parfaite que celle-ci ; nous dirons seulement que, telle qu'elle est, elle convient parfaitement à un service de sonnettes domestiques et pourrait à la rigueur suffire dans un bureau télégraphique peu occupé ; en effet la pile en question n'a qu'un seul inconvénient, celui de se polariser quand elle fournit un courant ; mais pour un service aussi intermittent, cet inconvénient disparaît, car la polarisation est à peine marquée après un travail aussi court, et elle a tout le temps de disparaître dans les longs intervalles de repos.

Nous avons fait connaître la propriété présentée par les piles au sel ammoniac ; il serait absolument injuste de ne pas dire que ces avantages ont été reconnus par M. Leclanché. Il a le premier établi qu'on peut réaliser une pile à rendement théorique, c'est-à-dire ne dépensant qu'en proportion de l'électricité qu'elle fournit.

Un avantage à signaler accessoirement dans cette pile, c'est que si, à un moment donné, on la voit faiblir et qu'on n'ait pas de sel ammoniac sous la main, on pourra la charger provisoirement avec du sel marin ou sel de cuisine. Mais on ne doit prendre ce procédé que comme un expédient, car le courant obtenu avec le sel marin est beaucoup moins intense que celui fourni par le sel ammoniac.

ACTION DE L'AIR SUR LA PILE PRÉCÉDENTE

M. Sauvage, contrôleur des lignes télégraphiques, a publié en 1875 (1) une étude très-intéressante sur les piles à électrode de charbon et à sel ammoniac. Ses expériences conduisent à plusieurs conclusions importantes.

1° L'étendue du charbon doit être d'autant plus grande que la surface du zinc est elle-même plus grande ; et, en augmentant la masse du charbon pour un zinc donné, on pourrait arriver à supprimer la polarisation.

2° Il importe qu'une partie du charbon soit exposée à l'air ; on constate qu'en ajoutant du liquide jusqu'à y plonger tout le charbon, l'intensité diminue et reprend sa valeur quand on enlève le liquide. C'est ce que M. Sauvage appelle la nécessité de laisser *respirer* le charbon.

(1) *Annales télégraphiques*, juillet-août 1875.

Aussi approuve-t-il la disposition dans laquelle on emploie des vases poreux dépassant beaucoup le niveau du vase de verre.

3° Le charbon qu'on doit préférer est le charbon de cornue à cause de sa porosité, et, comme nous l'avons dit en parlant de l'action chimique dans la pile de Volta, il faut l'employer en fragments assez gros pour faciliter l'accès de l'air. Le coke pilé qu'on avait employé antérieurement doit être écarté.

Ces conclusions seront facilement admises par le lecteur ; il comprendra que la présence de l'oxygène dans les pores du charbon contribue à dépolariiser la pile ; il est possible que la faculté particulière du charbon d'absorber les gaz en grande quantité joue ici un rôle, et que les propriétés des gaz ainsi condensés dans les pores du charbon soient différentes de ce qu'elles sont dans les conditions ordinaires.

ACTION CHIMIQUE DANS LES PILES AU SEL AMMONIAC

Nous trouvons encore dans le mémoire de M. Sauvage des analyses intéressantes faites par M. Ferray. Ce chimiste a étudié des cristaux bien définis recueillis dans les piles au sel ammoniac et il leur a trouvé la formule



M. Ferray a également analysé les gaz que dégage l'élément et a trouvé :

- 1/2 volume d'hydrogène,
- 1/3 de volume d'azote et d'acide carbonique,
- 1/6 de volume d'hydrogène carboné (C^2H^4).

Ces résultats confirment ce que nous avons dit plus haut de la composition compliquée des corps qui se forment dans les piles. Il serait à désirer que M. Ferray reprît et étendit ces analyses à des piles analogues à celle qu'il a déjà étudiée.

PILE ZINC-FER-EAU

Nous avons déjà parlé plusieurs fois des piles dans lesquelles les électrodes sont de zinc et de fer ; et nous avons vu que le zinc était toujours l'élément générateur et le fer l'électrode conductrice.

Tout le monde sait que, pour protéger le fer contre

la rouille, on le recouvre de zinc; le fer ainsi zingué est généralement connu sous le nom de *fer galvanisé*. Cette expression n'est pas rigoureusement exacte, mais elle n'a pas été donnée sans raison; en effet, si le fer galvanisé est exposé à la pluie ou à l'humidité, les parties de fer dénudées constituent un couple avec le zinc, et le fer est protégé par le zinc. Cette protection électro-chimique augmente beaucoup la valeur du procédé de la galvanisation du fer.

Il faut dire que l'oxyde de zinc qui se produit par l'exposition du zinc à l'air est insoluble dans l'eau et forme une couche protectrice qui empêche une oxydation ultérieure: là est la principale raison de l'emploi du zinc soit seul, soit associé au fer.

PILE FER-ÉTAIN

Il est intéressant d'examiner au même point de vue le fer étamé ou fer-blanc. L'étain est un métal très-peu altérable dans l'air humide et dans l'eau, aussi a-t-on de longue date étamé le fer pour lui donner une durée qu'il n'aurait pas sans cela.

Mais il importe de remarquer que, si le fer est mis à nu en quelque point, il s'attaque très-prompement, parce que le couple voltaïque qui se produit avec l'eau ou simplement l'humidité de l'air, a pour électrode génératrice le fer. On voit, dans ces conditions, la rouille marcher de proche en proche, soulever et comme miner la couche protectrice d'étain; ce métal garantit encore toute la partie qu'il recouvre, mais il rend l'action de la rouille sur le fer plus rapide qu'elle ne serait sans lui.

PILE A ALUN

On appelle généralement alun un sulfate double d'alumine et de potasse qui a pour formule $KO SO^3, Al^2 O^3 3SO^3$, et qui est employé dans plusieurs industries.

Il paraît que M. Stöhrer, en Allemagne, a réalisé une pile dont les électrodes étaient du zinc non amalgamé et du charbon, et le liquide une solution d'alun. Cette pile se polarise, bien entendu; mais on dit qu'elle se dépoliarise au bout de fort peu de temps d'ouverture du circuit.

Nous avons trouvé ces renseignements dans *The Electric*

Telegraph, par Robert Sabine, Londres, 1867, ouvrage excellent qui contient, notamment, sur les procédés et les travaux des Allemands, quantité d'informations qu'on ne trouve que difficilement ailleurs.

Nous ferons, à propos de cette pile, une remarque que nous avons déjà faite; la nature de l'action chimique doit y être extrêmement compliquée; quand on songe à la nature déjà si complexe de l'alun, on est amené à penser que l'addition du zinc dans cette composition doit produire des composés d'une fort grande complication.

M. Helm (de Mulhouse) emploie pour un service de pendules électriques une pile dont le liquide est un mélange de sel marin (500 grammes) et d'alun pulvérisé (200 grammes) dissous dans l'eau. Cette application mérite d'être signalée, parce qu'on croit généralement que, pour l'horlogerie électrique, il faut de toute nécessité employer des piles constantes. Voici dans quelles conditions elle est réalisée :

Les éléments sont de très-grandes dimensions. Le cylindre creux de charbon a 9 cent. de diamètre intérieur, et 12 de diamètre extérieur; la plaque de zinc a 6 cent. 1/2 de large, et ces deux électrodes plongent d'environ 26 cent. dans le liquide.

Les pendules sont au nombre de vingt, distribués en deux circuits distincts; il y a deux contacts par minute en tout, d'une durée totale de deux secondes.

Les éléments sont au nombre de seize, et on en charge deux par semaine, de manière à avoir toujours une pile à peu près identique à elle-même et un courant d'égale intensité; chaque élément fonctionne donc quatre mois sans qu'on lui donne aucun soin.

M. Helm va même plus loin, et une autre pile de la même nature n'est renouvelée qu'une fois tous les deux ans; il est vrai qu'elle fait un service fort peu laborieux, celui du télégraphe pour les incendies.

Ces exemples pratiques montrent une fois de plus que, si l'on sait bien employer les piles à un seul liquide, elles peuvent servir dans presque tous les cas.

OBSERVATIONS SUR LES PILES A UN LIQUIDE

On peut dire d'une manière générale qu'en prenant au hasard deux plaques de métaux différents, ou une plaque de métal et une de charbon, et les plongeant dans un liquide conducteur de l'électricité, on fera une pile.

Cette pile sera d'autant plus intense que l'action du liquide sur l'électrode positive (pôle négatif) sera plus vive; l'action du liquide sur l'autre électrode sera nulle, du moins pendant le passage du courant, c'est-à-dire pendant la fermeture du circuit extérieur; mais cependant le choix de cette seconde électrode est loin d'être indifférent, et l'on peut dire que la pile aura d'autant plus d'intensité que la matière de l'électrode est moins attaquable par le liquide employé; c'est ainsi que le platine et le charbon doivent être préférés, du moins avec l'acide sulfurique, l'acide nitrique et les autres liquides dont nous avons parlé.

L'action électrique résulte en réalité de la différence entre deux actions chimiques, dont l'une a lieu, et dont l'autre est empêchée; l'une des électrodes est attaquée, l'autre est préservée de l'attaque du liquide (du moins pendant la fermeture du circuit). Le phénomène électrique résultant est donc d'autant plus marqué que l'action effective est plus énergique et que l'action empêchée l'est moins. C'est ainsi qu'une pile zinc-fer-eau acidulée a peu de puissance; l'action du liquide est très-active sur les deux électrodes aussi longtemps que le circuit est ouvert; une fois le circuit fermé, l'action sur le fer est arrêtée, mais elle réagit sur l'attaque du zinc et la diminue. Si au fer on substitue le platine, il n'y a, avant la fermeture du circuit, d'action que sur le zinc, le platine reste inattaqué; quand le circuit est fermé, et que le courant passe, l'action sur le zinc ne se trouve pas diminuée d'une manière appréciable.

Différentes personnes ont proposé des liquides composés: mélange d'acide sulfurique et de sel marin, mélange d'eau salée et de fleur de soufre, etc... Il est fort possible que dans cette voie on arrive à des résultats satisfaisants, mais l'intérêt de cette étude a beaucoup diminué par suite de l'invention des piles constantes dont nous allons parler maintenant.

DEUXIÈME PARTIE

PILES A DEUX LIQUIDES

INTRODUCTION

Nous avons déjà dit que, pour combattre avec succès la polarisation des électrodes, il fallait avoir recours à des substances chimiques capables d'absorber l'hydrogène à mesure qu'il se dégage sur l'électrode négative. Le plus souvent, c'est un second liquide qu'on emploie pour cet objet; l'acide nitrique ou azotique est éminemment propre à cette fonction.

Expérience. — Prenons une pile zinc-platine acide sulfurique étendu; faisons passer le courant qu'elle fournit dans un galvanomètre convenable. Nous verrons la déviation du galvanomètre décroître et marquer ainsi la marche de la polarisation. Jetons maintenant quelques gouttes d'acide nitrique autour du platine, et aussitôt nous voyons l'intensité du courant augmenter et accuser ainsi la diminution de la polarisation. Il est aisé de comprendre que l'acide azotique s'est décomposé au contact de l'hydrogène; il s'est formé de l'eau et du bioxyde d'azote dont le dégagement produit (1) au contact de l'air des vapeurs d'acide hypoazotique, très-sensibles à l'odorat.

(1) La réaction est probablement plus compliquée; celle que nous indiquons est la plus simple qu'on puisse supposer. Nous reviendrons plus loin sur cette question.

Pour obtenir la meilleure utilisation de l'acide nitrique, il faut qu'il ne se répande pas dans toute la masse du liquide, mais au contraire qu'il reste concentré autour de l'électrode à dépolariiser; c'est pour remplir cette condition qu'on a adopté les vases poreux destinés à séparer les deux liquides, l'un destiné à dissoudre le zinc, l'autre à dissoudre l'hydrogène dégagé ou prêt à se dégager sur l'électrode négative.

La dénomination de pile à deux liquides est mal choisie, car il peut arriver qu'on soit conduit à employer comme dépolariisant non pas un liquide, mais un solide; nous en donnerons divers exemples; il eût donc été plus sage de dire *pile à deux électrolytes*; mais cette appellation n'ayant pas cours, nous n'avons pas cru devoir l'adopter.

Dans la plupart des cas, la dépolariisation chimique s'obtient au moyen de substances fournissant de l'oxygène qui, en se combinant avec l'hydrogène, l'empêche de se dégager et de polariser l'électrode négative.

Dans l'expérience que nous avons décrite tout à l'heure c'est l'acide azotique qui abandonne de l'oxygène en se décomposant et produit le résultat. L'acide nitrique AzO^5 très-riche en oxygène et très-facile à décomposer était naturellement indiqué; c'est M. Grove qui, le premier, a songé à l'employer et qui a produit une des meilleures piles connues.

D'autres acides que le nitrique pourraient être employés également; l'acide chlorique ClO^5 , l'acide chromique CrO^3 , l'acide phosphorique PhO^5 sont indiqués; mais on ne les emploie pas généralement de cette façon.

Le plus souvent on leur substitue des sels (le chlorate de potasse, le bichromate de potasse, etc.) qui, sous l'action de l'acide sulfurique, dégagent de l'oxygène.

On peut dire d'une manière générale qu'à tous les moyens de produire de l'oxygène sont propres à dépolariiser, au moins partiellement, l'électrode négative d'un élément.

Indépendamment des acides, on peut employer des oxydes qui abandonnent facilement leur oxygène; l'eau oxygénée serait excellente, si la difficulté de la préparer et de la conserver ne rendait son emploi pratiquement impossible; mais le bioxyde de manganèse, le bioxyde de plomb peuvent être utilisés comme on le verra par la suite.

Nous avons dit comment on n'employait pas généralement les acides riches en oxygène seuls, mais engagés dans des sels, dont on les dégage par l'acide sulfurique ou au besoin par quelque autre; de même on peut combiner l'emploi des peroxydes avec celui de l'acide sulfurique pour dégager de l'oxygène.

Tous les procédés que nous venons de décrire consistent dans l'emploi de corps oxydants ou de mélanges oxydants ; il nous en reste un du même genre à indiquer, c'est l'usage du chlore qui est aussi, comme on sait, un oxydant en présence de l'eau, parce qu'il tend à se combiner avec l'hydrogène et à dégager l'oxygène.

Mais il y a un moyen chimique de dépolariation qui est absolument différent de ceux précédemment indiqués et qui est peut-être le plus employé ; il consiste dans l'emploi de sels, comme le sulfate de cuivre, qui se décomposent sous l'influence du courant, déposent leur métal et fixent de l'hydrogène. Il résulte de cet arrangement que la pile dépose sur l'électrode négative un métal, du cuivre par exemple, au lieu d'hydrogène gazeux ; si l'électrode était de cuivre au début, on voit que sa surface ne change pas par le dépôt de métal et que, par conséquent, il n'y a pas de polarisation.

Nous examinerons avec détail tous ces moyens de dépolariation, en indiquant les principales applications qui en ont été faites, suivant la méthode que nous avons suivie en traitant des piles à un seul liquide.

CHAPITRE PREMIER

PILE DANIELL

Description. — Force électromotrice. — Résistance. — Des vases poreux. — Actions locales. — Travail perdu. — Sels grimpants. — Pile à ballon. — Pile Daniell à disposition renversée. — Pile dite à auge, modèle anglais. — Signe représentatif conventionnel de la pile. — Pile de Muirhead. — Pile de M. Carré. — Pile de Siemens et Halske. — Pile de Varlay. — Pile Minotto. — Pile Trouvé à papier buvard. — Recharge de l'élément. — Pile militaire. — Pile médicale. — Résistance des éléments.

Nous comprenons dans une première série toutes les piles dans lesquelles la dépolarisation s'opère par l'emploi d'un sel.

Pour faciliter notre exposition nous devons diviser cette série en plusieurs catégories, celle des sulfates, celle des chlorures, etc...; à vrai dire, les deux que nous venons de citer sont les seules qui aient jusqu'ici de l'importance.

DESCRIPTION

Comme nous ne tenons aucun compte de l'ordre chronologique des découvertes, nous ne décrirons pas la pile en question sous la forme que l'inventeur lui donna en 1836 (1); nous la présenterons sous sa forme la plus répandue au moins en France. La figure 21 montre trois éléments associés en tension. On voit dans chacun d'eux le vase de

(1) *Philosophical Transactions*, 1836, p. 106.

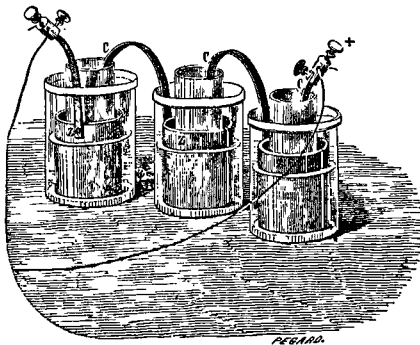
verre extérieur, un cylindre de zinc creux et mince *z*, un vase de porcelaine poreuse et une lame de cuivre *c*.

Les deux liquides, solution saturée de sulfate de cuivre à l'intérieur du vase poreux et acide sulfurique étendu dans le vase extérieur, sont séparés et cependant tenus en communication par les pores du vase de porcelaine.

L'électrode cuivre plonge dans le sulfate et le zinc dans l'eau acidulée.

On voit que cette pile ne diffère de celle de Volta que par l'addition du sulfate de cuivre au voisinage de l'électrode cuivre. Le zinc se dissout en s'oxydant et formant du sulfate de zinc ; l'hydrogène produit par cette réaction, au lieu de se dégager sur l'électrode négative, se substitue dans le sul-

Fig. 21.



fate de cuivre à une quantité équivalente de cuivre qui se dépose sur l'électrode. Ce dépôt ne modifiant pas chimiquement la surface de l'électrode, on comprend qu'il ne s'y produise rien de comparable à la polarisation.

En d'autres termes, l'addition du sulfate de cuivre suffit à dépolariser complètement l'électrode négative ou conductrice.

. Telle est, dans sa simplicité, la combinaison due à Daniell, qui est encore la plus parfaite qu'on ait imaginée.

On comprend que si la pile fonctionne quelque temps tout l'acide sulfurique de la cellule extérieure est converti en sulfate de zinc ; l'action ne se continue pas moins et presque sans changement de force électromotrice ; l'action chimique qui se produit alors se réduit à la substitution

du zinc au cuivre dans le sulfate de cuivre, et à la transformation progressive du sulfate de cuivre en sulfate de zinc. Dans la pratique générale, on ne charge pas la pile avec de l'acide sulfurique étendu d'eau; on ne met même pas de sulfate de zinc dans la cellule extérieure, on y met de l'eau pure. Au début l'action est plus faible, la résistance intérieure de l'élément est plus grande; mais le sulfate de cuivre qui traverse la cloison poreuse se transforme en sulfate de zinc par l'action du zinc, et l'eau pure se trouve bientôt contenir une certaine proportion de sel qui augmente sa conductibilité. Cette première période dure plus ou moins suivant les cas; mais un moyen très-efficace de l'abrégier consiste à fermer le circuit de la pile avec un conducteur fort court et sans résistance; l'action chimique est rendue ainsi plus active et, au bout d'une heure ou deux, on peut considérer la pile comme arrivée à son fonctionnement normal.

Force électromotrice. Puisque cette pile ne se polarise pas, sa force électromotrice doit être invariable; en réalité les deux expressions sont synonymes. L'expérience montre que la force électromotrice de la pile Daniell est en effet très-constante.

Dans la pratique courante on peut la prendre pour unité et lui comparer les autres.

L'association britannique (British Association) a adopté une unité qui diffère très-peu de celle-là et à laquelle on a donné le nom de *Volt* en souvenir de Volta. L'élément dont la force électromotrice est précisément égale au Volt est peu différent de celui de Daniell: c'est un couple à cuivre plongeant dans une solution de nitrate de cuivre, et zinc amalgamé plongeant dans de l'acide sulfurique étendu de douze fois son poids d'eau.

La force électromotrice de l'élément Daniell est, avon-nous dit, très-invariable. Elle varie peu avec la température: M. Sabine a trouvé que si elle est égale à 1,000 à 18 degrés centigrades, elle ne s'élève qu'à 1,015 quand la température est portée jusqu'à 100°. Elle varie peu avec l'acidité du liquide: si elle est égale à 1,079 avec de l'acide étendu de quatre fois son poids d'eau, elle ne descend qu'à 0,978 avec de l'acide étendu de douze fois son poids d'eau (Latimer Clark and Sabine). Elle varie peu avec la richesse de la solution de sulfate de cuivre: M. Jules Regnaud a donné les chiffres suivants qui se rapportent à un élément sans acide sulfurique, et chargé avec des solutions de sulfate de zinc et de sulfate de cuivre:

Solution saturée de sulfate de cuivre	175
La même, étendue de deux fois son volume d'eau.	175
La même, étendue de dix fois son volume d'eau.	174
La même, étendue de cinquante fois son volume d'eau.	172

Ces chiffres ne sont pas exprimés en Volts, mais en unités thermo-électriques ; cette unité est égale à la force électromotrice d'un couple bismuth-cuivre dont les soudures sont à 0° et à 100°.

La force électromotrice de l'élément Daniell à acide sulfurique et solution saturée de sulfate de cuivre est égale à 179 unités thermo-électriques. On voit donc, comme nous l'avons dit plus haut, que la substitution du sulfate de zinc à l'acide sulfurique étendu ne change pas notablement la force électromotrice.

Elle ne varie pas avec la richesse de la solution de sulfate de zinc : M. Jules Regnaud a constaté qu'il n'y a pas de changement appréciable quand la solution, d'abord concentrée, est étendue de 100 fois son volume d'eau. Elle ne varie pas avec l'épaisseur et la nature du vase poreux : M. J. Regnaud a essayé diverses natures de cloisons poreuses, baudruche, terre de pipe et porcelaine dégourdie d'épaisseurs variées, tubes de bois de poirier, palissandre, ébène et buis.

Résistance. — Il faut reconnaître cependant que l'état et la force d'une pile sont toujours variables ; car si, au début, la solution de sulfate de zinc est trop pauvre, elle devient de plus en plus concentrée et sa conductibilité change constamment ; les chiffres suivants montrent qu'elle atteint un maximum et décroît ensuite :

	Pouvoir conducteur.
Solution concentrée de sulfate de zinc (1), poids spécifique 1,441.	5.77
La même, étendue d'un volume d'eau.	7.13
La même, étendue de trois volumes d'eau	5.43

D'autre part la conductibilité des liquides est variable avec la température ; celle d'une solution de sulfate de zinc est maximum à 14°.

Si la nature du liquide change dans la cellule extérieure, elle change aussi dans la cellule intérieure, c'est-à-dire dans le vase poreux. En effet la solution de sul-

(1) *Annales de Chimie et Physique*, 1846, t. XVII, p. 254.

fate de cuivre s'appauvrit graduellement, et sa conductibilité change avec sa concentration et avec la température. On peut, à la vérité, ajouter quelques cristaux de sulfate de cuivre ou vitriol bleu dans le vase poreux pour entretenir la dissolution. La dissolution étant d'autant plus lourde qu'elle est plus concentrée, on avait l'habitude autrefois, pour la maintenir à saturation dans toute la hauteur du vase, de soutenir les cristaux à la partie supérieure par un petit diaphragme de cuivre soudé à la lame de cuivre; mais, depuis, on a abandonné cette précaution dans la pratique et on se borne à jeter quelques cristaux au fond du vase. Cette suppression est sans inconvénient parce que la pile ne perd aucune de ses qualités quand la solution cesse d'être saturée. On y gagne même que la consommation de sulfate est moins active. Il faut reconnaître cependant que la dissolution saturée de sulfate de cuivre est plus conductrice que lorsqu'on l'étend d'eau, comme le montre le tableau suivant emprunté au mémoire de M. Ed. Becquerel (1) :

	Pouvoir conducteur.
Sulfate de cuivre. Solution saturée, poids spécifique 1,171	5.42
La même, étendue de son volume d'eau	3.47
La première, étendue de trois volumes d'eau	2.08

On doit donc admettre que la résistance de la pile augmente par l'emploi d'une solution non concentrée; mais il n'est pas certain que le sulfate de zinc qui se mêle au sulfate de cuivre ne relève pas la conductibilité du liquide; nous regardons cela comme très-vraisemblable.

L'endosmose produit une légère dénivellation et élève le niveau du liquide extérieur un peu au-dessus du liquide extérieur; enfin l'évaporation fait graduellement baisser les deux niveaux et augmente la richesse des dissolutions.

Toutes ces raisons, et d'autres que nous indiquerons bientôt, font que la résistance des éléments Daniell est constamment variable; chaque fois qu'on la mesure, on la trouve différente.

On constate d'ailleurs que l'intensité du courant d'une pile Daniell est assez variable d'un jour ou d'une heure à l'autre, et puisque la force électromotrice ne change pas, il faut bien admettre que c'est sa résistance qui varie.

(1) Ed. Becquerel, *Annales de Chimie et Physique*, 1846, t. XVII, p. 254.

Il y a donc peu d'intérêt à donner des chiffres relatifs à la résistance des éléments, chiffres qui ne peuvent être que grossièrement approchés et qui, d'ailleurs, ne sont applicables qu'à des dimensions bien déterminées des électrodes et des vases, et à des niveaux choisis des liquides.

En général, on emploie des éléments plus grands pour les circuits locaux, et des éléments plus petits pour les lignes télégraphiques, parce que les premiers sont moins résistants que les seconds; cette différence tient à ce que l'étendue des électrodes plongées est plus grande pour les grands éléments, tandis que leur distance est presque la même.

A la vérité, si l'on ne considérait les choses qu'au point de vue physique, il y aurait toujours avantage à employer de grands éléments; mais, dans la pratique, on est obligé de tenir compte d'autres considérations. Il faut songer à la commodité et surtout à l'économie d'achat et d'entretien. Les grands éléments sont plus encombrants et plus exposés à des accidents; mais surtout ils sont plus chers à acquérir et à entretenir de sulfate de cuivre et de zinc métallique.

Par conséquent, on est amené à employer les éléments les moins grands possible, et il est nécessaire de bien comprendre comment les piles résistantes ont peu d'inconvénients dans les circuits longs, et comment les grands éléments sont préférables dans les circuits courts: nous devons donc y insister.

Si, dans un circuit très-long, de 3,000 unités de résistance, par exemple, avec un appareil récepteur de 1,000 unités, on emploie une pile de 25 éléments de 10 unités chacun; la résistance totale de la pile sera de 250 unités, et celle du circuit total de 4,250. La résistance de la pile est, comme on voit, une petite fraction de celle du circuit total: par suite, la substitution d'éléments plus petits, eussent-ils une résistance deux fois plus grande que les premiers, ne changerait pas beaucoup la résistance du circuit, ni, par suite, l'intensité du courant. Mais si, au contraire, nous considérons un circuit court de 2 unités avec un appareil d'une résistance de 3 unités, servi par une pile de 5 éléments; si d'ailleurs ces éléments ont chacun 10 unités de résistance, on aura, pour la pile entière, 50 unités, et pour le circuit entier 55 unités de résistance. On voit que la résistance de la pile est l'élément le plus important et qu'en le diminuant de moitié par la substitution d'éléments plus grands, on réduirait à 30 unités la résistance du circuit, et, par suite, on doublerait presque l'intensité du courant. Suivons d'ailleurs cette idée; l'intensité du

courant étant beaucoup plus grande avec les 5 nouveaux éléments de 5 unités de résistance chacun, on pourra réduire leur nombre par exemple à 3; et alors la résistance de la pile sera 15, celle du circuit 20, et finalement l'intensité du courant ($\frac{3}{20}$ ou $\frac{1}{6}$) est encore plus grande que celle qu'on avait au commencement ($\frac{5}{55}$ ou $\frac{1}{11}$). Ainsi, pour un circuit court, on est amené à employer des éléments plus grands, sauf à en diminuer le nombre.

Nous aurons occasion de revenir sur cette question capitale.

Des vases poreux. Les cloisons poreuses qui séparent les liquides dans les piles constantes sont en général formées de porcelaine poreuse; on peut cependant employer aussi du bois, du charbon, de la vessie ou baudruche, de la toile à voile, du papier parcheminé, de la pâte de papier, de la terre de pipe et, en général, toute matière poreuse sur laquelle les liquides employés soient sans action chimique.

M. Becquerel, qui a le premier fait une pile à deux liquides, en 1829, employait du kaolin ou de l'argile exempte de carbonate de chaux, et humectée de liquide. Cette argile était mise au fond d'un tube de verre ouvert à son extrémité inférieure de trous suffisants pour la communication des liquides, mais assez petits pour retenir l'argile: ce tube contenait l'un des liquides et l'une des électrodes; il était placé dans un autre vase contenant l'autre liquide et l'autre électrode.

Daniell employait, dans ses premiers essais, un fragment d'intestin de bœuf soutenu extérieurement par un tube de cuivre percé de trous qui constituait l'électrode négative de son élément. Cette cloison membraneuse présentait d'assez grands avantages; sa forme cylindrique était excellente et a été très-généralement adoptée; elle était très-poreuse et peu résistante électriquement. On l'a abandonnée parce qu'elle était trop poreuse et trop fragile.

On est arrivé enfin aux vases poreux proprement dits, de terre ou de porcelaine poreuse; c'est de ces diaphragmes que nous parlerons ici; nous parlerons du papier parcheminé, de la pâte de papier, etc., en décrivant les piles dans lesquelles ils sont employés.

Nous avons expliqué comment, dans l'action régulière et théorique de l'élément Daniell il se dépose du cuivre sur l'électrode cuivre. Dans la pratique, on trouve qu'il s'en

dépose également à la surface interne du vase poreux, et dans les pores mêmes qui finissent par s'obstruer; au bout d'un certain temps, le vase cesse d'être assez poreux et doit être remplacé. C'est là un inconvénient véritable de la pile Daniell sous cette forme; mais c'est un inconvénient dont il ne faut pas s'exagérer l'importance, car les vases poreux sont très-peu coûteux et peuvent être remplacés à peu de frais.

Dans le service télégraphique, un vase poreux peut servir de six mois à un an; les marchands de vieux métaux achètent ces vases de porcelaine souvent très-chargés de cuivre et savent en tirer parti.

Ces dépôts de cuivre dans l'intérieur du vase poreux présentent souvent une particularité intéressante; ils s'étalent sur les surfaces avec un aspect arborescent; c'est une cristallisation lente dont la vue fait penser au développement d'une fougère. On connaît d'ailleurs d'autres exemples de ces formes cristallines dérivant vers les formes végétales; il y en a de classiques sous les noms d'arbre de Saturne (plomb) et d'arbre de Diane (argent).

Il arrive souvent aussi que le dépôt de cuivre s'accumule sur certains points de la surface interne et présente une structure cristalline proprement dite; on voit quelquefois des cristaux atteignant des dimensions de 2 ou 3 millimètres.

On peut facilement s'expliquer ces dépôts dans les pores et à la surface du vase poreux, ils résultent d'une action électro-chimique analogue à celle que nous avons montrée au début de cet ouvrage dans l'expérience de De la Rive sur le zinc ordinaire du commerce, comparé au zinc chimiquement pur. La pâte de la porcelaine contient diverses particules hétérogènes, parcelles de métal ou de charbon, qui produisent des actions locales et la décomposition du sulfate de cuivre; il est probable qu'au commencement ce dépôt est fort lent et qu'il devient d'autant plus rapide qu'il s'est déjà produit plus abondamment.

Ces dépôts de cuivre dans l'épaisseur de la paroi poreuse ont, d'ailleurs, une autre propriété que nous ne devons pas oublier; ils diminuent la résistance intérieure de l'élément. C'est un fait que des expériences répétées nous ont prouvé et que chacun peut vérifier facilement (1). Il nous semble que l'explication en est facile: la paroi poreuse

(1) Il suffit de mesurer la résistance de deux éléments bien semblables, dans l'un desquels le vase poreux est neuf, tandis que dans l'autre il est vieux et notablement chargé de cuivre. La différence est fort grande; nous avons trouvé pour résistance 34 et 14.

présente une grande résistance électrique parce que la section totale des canaux remplis de liquide est fort petite ; quand une partie de cette section est remplacée par du cuivre, métal très-bon conducteur, il doit arriver que la résistance totale soit réduite d'autant (1).

On est porté à croire que le choix du vase poreux influe beaucoup sur l'intensité du courant en changeant la résistance intérieure de l'élément ; il résulte cependant d'expériences de M. Gaugain (2) que des vases dont la porosité est très-différente peuvent ne changer que très-peu la résistance des éléments. On doit donc conclure que les vases peu poreux doivent être préférés dans toutes les piles qui doivent faire un service continu et prolongé ; mais il faut avoir soin de les plonger dans l'eau avant de monter la pile, ou mieux monter la pile plusieurs heures avant de s'en servir pour laisser aux liquides le temps de pénétrer les pores et de se mettre en contact l'un avec l'autre.

Les vases très-poreux ont d'ailleurs l'inconvénient de laisser les liquides se mélanger trop facilement ; il en résulte une action directe du zinc sur le sulfate de cuivre et un dépôt de cuivre sur le zinc, défaut grave inhérent à la pile Daniell et sur lequel nous allons nous étendre maintenant.

Actions locales. Travail perdu. Le sulfate de cuivre qui traverse la cloison poreuse se trouve au contact du zinc ; il est décomposé par une action électro-chimique locale ; du cuivre pulvérulent se dépose sur le zinc en une boue noire non susceptible d'être utilisée (3).

Cette action ne concourt pas à la production du courant ; elle a lieu surtout dans les éléments à vases très-poreux comme on le comprend aisément ; mais elle se produit dans tous les éléments Daniell quels qu'ils soient, comme on le verra par la suite.

C'est une dépense en pure perte, et un inconvénient grave de la pile que nous étudions actuellement.

Cet inconvénient serait peu marqué si le courant circulait d'une manière continue ; mais, dans la plupart des applications les piles, et notamment les piles Daniell, sont utilisées seulement d'une manière intermittente et souvent avec de longs intervalles de repos. Beaucoup des piles

(1) Il faut noter que le cuivre ne donne pas lieu à une polarisation d'électrodes dans ces circonstances, autrement les choses se passeraient tout à fait à l'inverse.

(2) *Annales télégraphiques*, janvier-février, 1876.

(3) On lit dans quelques ouvrages que cette poudre, brune ou noire, est de l'oxyde de cuivre ; c'est là une erreur. Il est facile de s'en rendre compte en la traitant par un acide faible, comme l'acide acétique.

télégraphiques, ou employées aux services domestiques, ne fonctionnent que quelques minutes par jour ; on peut donc dire qu'elles sont presque toujours en circuit ouvert ; dans ces conditions, le défaut dont nous parlons est à son maximum.

Il va sans dire, que si, au contraire, les éléments sont employés d'une manière très-active, comme dans un poste télégraphique très-important, ou dans un service de pendules électriques, le même défaut est beaucoup moins grave ; le sulfate de cuivre et le zinc consommés le sont beaucoup plus utilement.

Mais même dans le cas exceptionnel où un élément Daniell fournit un courant constant, il y a une certaine quantité de sulfate de cuivre qui traverse le vase poreux, se décompose au contact du zinc et dépose sur sa surface du cuivre pulvérulent.

Pour nous résumer sur ce point, nous dirons qu'un élément Daniell ordinaire consomme presque autant de sulfate de cuivre et de zinc quand son circuit est ouvert et quand il ne fait aucun travail utile, que dans le cas où le circuit est fermé et où il fonctionne réellement comme producteur d'électricité.

Ce défaut est à peu près le seul qu'on puisse trouver à la pile Daniell ; mais il est assez grave pour qu'on ait été amené à lui préférer, dans beaucoup de cas des piles, comme celle de Leclanché, qui cependant ne réalisent pas à beaucoup près aussi exactement les conditions d'une pile constante.

La pile Daniell peut présenter ce défaut à un degré plus ou moins grand, suivant que le vase poreux est plus ou moins poreux ; il est moindre si l'on emploie des vases poreux plus épais ou plus cuits. Parmi les modifications à la pile Daniell que nous décrirons bientôt, quelques-unes présentent justement l'avantage de réduire beaucoup l'effet nuisible dont nous nous occupons ici.

On peut remarquer d'ailleurs que les vases poreux en se chargeant de cuivre deviennent moins poreux et par là améliorent la pile, au moins pendant un certain temps ; mais il va sans dire que, quand la porosité est trop réduite, la pile ne fonctionne plus et qu'elle ne donnerait plus aucun courant si les pores de la cloison étaient complètement obstrués.

Enfin la consommation en pure perte de sulfate de zinc est moindre quand la solution du sulfate est moins concentrée ; et, comme la réduction de la concentration ne diminue pas la force électromotrice et n'augmente pas la résistance notablement, on voit qu'il y a grand intérêt,

comme nous l'avons dit plus haut, à ne pas employer de solution saturée de sulfate de cuivre.

Il importe de remarquer que le dépôt de cuivre sur le zinc n'amène pas de changement dans la force électromotrice de l'élément ; ce qui confirme encore une fois ce que nous avons dit d'une manière générale de sa constance dans l'élément Daniell.

Dans quelques modèles de piles Daniell, on a eu la précaution de suspendre le zinc et d'éviter qu'il repose sur le fond du vase de verre ; on évite ainsi les actions locales qui résultent du contact du zinc et des débris qui s'accumulent toujours au fond. On remarque dans les piles ordinaires que les zincs sont plus usés à la partie inférieure que vers le haut ; cela tient pour une part à l'action locale de ces détritiques qui touchent le zinc et qu'il est donc sage d'écartier.

Sels grimpants. — La pile Daniell a encore un petit défaut que nous devons noter : quand le liquide du vase extérieur commence à se saturer de sulfate de zinc, il se forme des *sels grimpants* qui montent le long des parois du vase extérieur et même du vase poreux ; ce sel dépasse même le bord du vase de verre et redescend à l'extérieur, si l'on ne donne pas à la pile les soins nécessaires de propreté. Le mécanisme de cette formation est facile à comprendre. Au début, soit par une secousse, soit autrement, un peu de liquide se trouve amené en couche mince sur la paroi du vase. L'évaporation fait disparaître l'eau et laisse des cristaux. Tout aussitôt l'action capillaire s'exerce soit entre le cristal et la paroi, soit à côté du cristal, une petite quantité de solution s'élève ainsi au-dessus du niveau général du liquide. L'évaporation agit alors sur cette petite portion de la solution et agit dans des conditions très-favorables à cause de la minceur de la couche. Un nouveau dépôt de cristal en résulte et l'action se continue de proche en proche, dans le sens horizontal et dans le sens vertical.

La formation des sels grimpants, aussi longtemps qu'ils ne dépassent pas le bord supérieur du vase de verre et qu'ils ne vont pas établir de communications normales entre les éléments, n'est pas défavorable ; on pourrait même dire qu'elle est avantageuse puisqu'elle réduit la concentration de la solution de sulfate de zinc. Nous avons précédemment montré, par des chiffres, que la solution saturée est moins conductrice que la même étendue d'un volume d'eau. D'ailleurs, quand la solution est saturée elle devient incapable de dissoudre le sel qui se forme par l'action de la pile, et

la pire chose qui puisse arriver, c'est le dépôt de sulfate de zinc cristallisé sur le zinc ou sur le vase poreux dans sa partie baignée, car il supprime l'action chimique ou le contact des liquides.

On voit donc qu'il y a intérêt à enlever les sels grimpants et à ne pas les remettre dans le vase de verre, mais à les rejeter tout à fait de la pile.

On a proposé, pour empêcher la production des sels grimpants, de répandre sur les liquides une légère couche d'huile qui supprime toute évaporation; ce moyen n'a guère été employé à cause de la malpropreté qu'il amène inévitablement; on voit d'ailleurs que la concentration marche alors très-rapidement, ce qui est nuisible à la conductibilité comme nous venons de l'expliquer.

On peut également empêcher les sels grimpants de déborder le vase de verre en barbouillant la partie supérieure avec une matière grasse quelconque (de la paraffine par exemple); cette précaution n'a que des avantages sans inconvénients.

Les sels grimpants de sulfate de zinc sont faciles à détacher sur la paroi des verres soit avec les doigts, soit avec un chiffon; mais sur la paroi des vases poreux, ils tiennent beaucoup plus énergiquement et il est difficile de les enlever en frottant. Aussi a-t-on soin de faire émailler la partie supérieure qui dépasse le liquide; sur cette surface les sels grimpants se détachent aussi facilement que sur le verre.

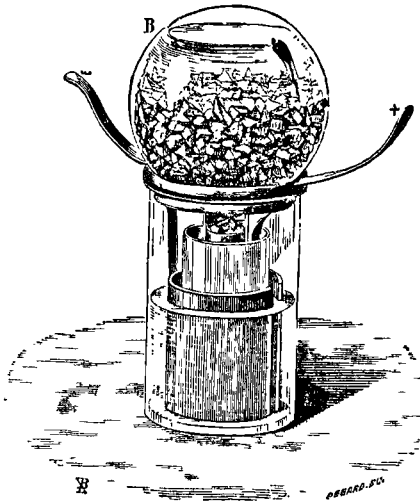
PILE A BALLON

On a employé pendant quelques années en France, et on emploie encore dans quelques pays une disposition de la pile Daniell représentée par la figure 22, et qui a l'avantage de dispenser de tous soins pendant une période de six mois ou davantage. Le ballon renversé qui surmonte l'élément contient un kilogramme de sulfate de cuivre en cristaux et est rempli en outre d'eau; il est fermé par un bouchon de liège traversé par un tube de verre ou mieux de gutta-percha; ce tube descend jusqu'au liquide contenu dans le vase poreux. La solution de sulfate de cuivre étant d'autant plus dense qu'elle est plus concentrée, on voit que la partie de ce liquide qui est dans le vase poreux est constamment tenue à saturation, car, à mesure qu'elle s'appauvrit, elle est remplacée par la solution saturée qui descend du ballon.

Le vase de verre lui-même est clos par un couvercle de bois qui supporte le ballon ; il résulte de là que l'évaporation est réduite à fort peu de chose, que par conséquent les sels grimpants se forment peu ou point et que le liquide se conserve :

Une pile à ballon a fonctionné à la gare du chemin de fer d'Orléans, à Paris, pendant plus d'un an sans qu'on y ait touché en aucune façon ; cet appareil remplissait d'une manière très-satisfaisante les conditions de la pratique. Cependant on l'a remplacé soit par la pile Callaud, soit par celle de Leclanché, qui sont encore plus économiques.

Fig. 32.



La raison de cette infériorité par rapport à la pile Callaud paraît être dans la saturation continuellement entretenue de la dissolution de sel de cuivre, dont nous avons indiqué plus haut l'inconvénient.

PILE DANIELL

à disposition renversée.

Pendant longtemps, on a disposé la pile Daniell à l'inverse de ce que nous avons dit dans ce qui précède ; le zinc

au lieu d'être à l'extérieur du vase poreux était à l'intérieur. On employait un gros cylindre de zinc plein comme électrode soluble ; le cuivre était placé autour du vase poreux et servait en même temps d'électrode conductrice et de vase pour contenir le liquide. Indépendamment du cylindre extérieur de cuivre, on en mettait un autre très-voisin du vase poreux afin de diminuer la résistance de l'élément ; ce cylindre intérieur était percé de trous pour faciliter la circulation du liquide (solution de sulfate de cuivre). Enfin on mettait des cristaux de sulfate de cuivre entre les deux cylindres de cuivre pour entretenir la dissolution saturée pendant longtemps, malgré la consommation de la pile.

Cette disposition paraît, à première vue, bien supérieure à celle qui a été décrite précédemment ; elle supprime le vase de verre et par suite les accidents qui résultent de sa fragilité. Cependant elle a été abandonnée dans la pratique pour la combinaison décrite précédemment. Nous allons en donner les raisons :

1° La pile à vase de cuivre est beaucoup plus coûteuse de premier achat, à cause de la grande quantité de cuivre rouge qui entre dans sa composition, et aussi de la grande quantité de sulfate de cuivre dont on la charge au début ;

2° Il peut arriver que le vase de cuivre se perce et que le liquide se mette à fuir ; il suffit pour cela que le métal présente quelques impuretés et qu'il se produise une de ces actions électro-chimiques locales dont nous avons parlé plusieurs fois ;

3° Le zinc est employé sous forme de zinc fondu, ce qui est nuisible parce que la fonte présente le plus souvent des cavités intérieures dans lesquelles le liquide pénètre et dans lesquelles se produisent des actions locales qui rongent le métal sans effet utile ;

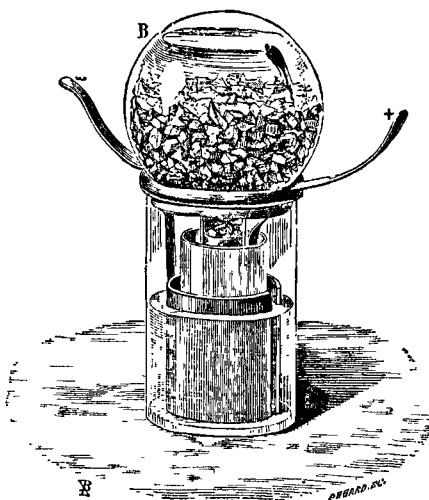
4° Le zinc emplit presque complètement le vase poreux et laisse peu de place au liquide, qui se sature bientôt de sulfate de zinc et devient impropre à en dissoudre davantage ; d'où résulte un trouble grave dans le fonctionnement de la pile.

On doit reconnaître que Daniell avait dès l'abord senti cette difficulté, et qu'il avait proposé une disposition accessoire pour renouveler l'eau destinée à dissoudre le sulfate de zinc ; mais cette addition compliquait l'appareil et augmentait son prix. A la vérité, on améliorerait sensiblement l'élément sans le compliquer en remplaçant le zinc massif, par un cylindre de zinc creux formé d'une plaque recourbée assez mince ; on augmenterait ainsi beaucoup la quantité d'eau dans laquelle baigne le zinc.

Le vase de verre lui-même est clos par un couvercle de bois qui supporte le ballon ; il résulte de là que l'évaporation est réduite à fort peu de chose, que par conséquent les sels grimpants se forment peu ou point et que le liquide se conserve.

Une pile à ballon a fonctionné à la gare du chemin de fer d'Orléans, à Paris, pendant plus d'un an sans qu'on y ait touché en aucune façon ; cet appareil remplissait d'une manière très-satisfaisante les conditions de la pratique. Cependant on l'a remplacé soit par la pile Callaud, soit par celle de Leclanché, qui sont encore plus économiques.

Fig. 32.



La raison de cette infériorité par rapport à la pile Callaud paraît être dans la saturation continuellement entretenue de la dissolution de sel de cuivre, dont nous avons indiqué plus haut l'inconvénient.

PILE DANIELL

à disposition renversée.

Pendant longtemps, on a disposé la pile Daniell à l'inverse de ce que nous avons dit dans ce qui précède ; le zinc

au lieu d'être à l'extérieur du vase poreux était à l'intérieur. On employait un gros cylindre de zinc plein comme électrode soluble ; le cuivre était placé autour du vase poreux et servait en même temps d'électrode conductrice et de vase pour contenir le liquide. Indépendamment du cylindre extérieur de cuivre, on en mettait un autre très-voisin du vase poreux afin de diminuer la résistance de l'élément ; ce cylindre intérieur était percé de trous pour faciliter la circulation du liquide (solution de sulfate de cuivre). Enfin on mettait des cristaux de sulfate de cuivre entre les deux cylindres de cuivre pour entretenir la dissolution saturée pendant longtemps, malgré la consommation de la pile.

Cette disposition paraît, à première vue, bien supérieure à celle qui a été décrite précédemment ; elle supprime le vase de verre et par suite les accidents qui résultent de sa fragilité. Cependant elle a été abandonnée dans la pratique pour la combinaison décrite précédemment. Nous allons en donner les raisons :

1^o La pile à vase de cuivre est beaucoup plus coûteuse de premier achat, à cause de la grande quantité de cuivre rouge qui entre dans sa composition, et aussi de la grande quantité de sulfate de cuivre dont on la charge au début ;

2^o Il peut arriver que le vase de cuivre se perce et que le liquide se mette à fuir ; il suffit pour cela que le métal présente quelques impuretés et qu'il se produise une de ces actions électro-chimiques locales dont nous avons parlé plusieurs fois ;

3^o Le zinc est employé sous forme de zinc fondu, ce qui est nuisible parce que la fonte présente le plus souvent des cavités intérieures dans lesquelles le liquide pénètre et dans lesquelles se produisent des actions locales qui rongent le métal sans effet utile ;

4^o Le zinc emplit presque complètement le vase poreux et laisse peu de place au liquide, qui se sature bientôt de sulfate de zinc et devient impropre à en dissoudre davantage ; d'où résulte un trouble grave dans le fonctionnement de la pile.

On doit reconnaître que Daniell avait dès l'abord senti cette difficulté, et qu'il avait proposé une disposition accessoire pour renouveler l'eau destinée à dissoudre le sulfate de zinc ; mais cette addition compliquait l'appareil et augmentait son prix. A la vérité, on améliorerait sensiblement l'élément sans le compliquer en remplaçant le zinc massif, par un cylindre de zinc creux formé d'une plaque recourbée assez mince ; on augmenterait ainsi beaucoup la quantité d'eau dans laquelle baigne le zinc.

Avant de quitter le sujet qui nous occupe, il convient de remarquer que l'élément à cuivre extérieur présente cette particularité d'une surface considérable de l'électrode négative par rapport à l'électrode soluble. Nous avons dit à propos de la pile Wollaston, que cette condition était favorable pour les piles à un seul liquide; nous devons noter qu'il n'en est pas de même pour les piles à deux liquides ou du moins pour la pile Daniell. Puisque la dépolarisation de l'électrode négative est complète, il n'y a aucun avantage à augmenter sa surface; et les considérations qui guident dans le choix des électrodes sont tout autres et sont suffisamment indiquées dans ce que nous venons de dire.

Les personnes qui s'intéressent à l'histoire du progrès des appareils trouveront des détails sur les premières piles de Daniell dans un ouvrage excellent de ce physicien, *Daniell's Introduction to Chemical Philosophy*, 2^e édition. Londres 1843, ou encore dans le *Traité d'électricité de De la Rive*.

PILE DANIELL.

dite à auge, modèle anglais.

La pile représentée par la figure 23 a été longtemps employée presque exclusivement en Angleterre pour le service télégraphique, et y est encore très-répondue.

Une boîte en bois de teck est divisée en dix compartiments par des plaques d'ardoises; chacun d'eux est divisé en deux cellules par une plaque de porcelaine poreuse blanche. On met à cheval sur chaque ardoise une lame de cuivre qui supporte d'un côté une plaque de cuivre et de l'autre un zinc fondu; dans la dernière cellule à droite est un zinc soudé à une lame de cuivre serrée sous un bouton et qui représente le pôle négatif de la pile. Dans la dernière cellule à gauche est une plaque de cuivre qui aboutit également à un bouton et sert de pôle positif à la pile.

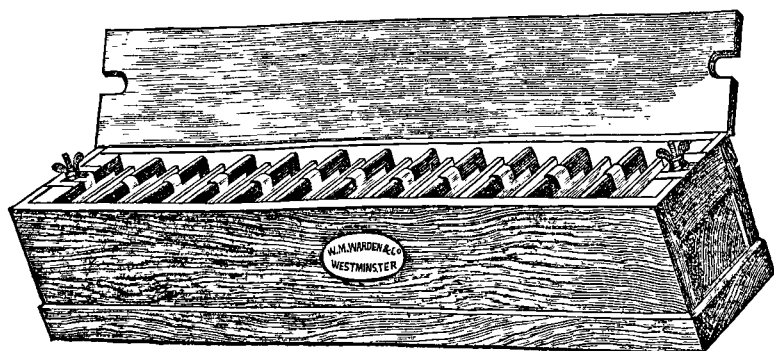
Dans les cellules à électrode cuivre, on met de la dissolution de sulfate de cuivre, et par surcroît quelques cristaux; dans les autres, on met de l'eau pure ou du sulfate de zinc en solution très-étendue.

Cette disposition présente de grands avantages; elle dispense des vases de verre qui sont sujets à se casser, quelquefois même sans cause apparente; la boîte de bois, bien enduite de glu marine intérieurement, est très-étanche, et les liquides ne fuient jamais; cette boîte, très-solide, est

d'un transport facile quand elle n'est pas chargée de liquide. Les électrodes de zinc et de cuivre de chaque élément sont à une distance bien régulière et ne viennent pas toucher la cloison poreuse, pour peu qu'on prenne de soin dans le montage (ces dernières conditions sont difficilement remplies avec les éléments cylindriques tels qu'on les emploie en France). La boîte étant fermée par un couvercle de bois, l'évaporation des liquides est extrêmement lente. Enfin, de toutes les formes connues, c'est la moins encombrante.

Nous critiquerions seulement l'emploi du zinc fondu ; mais ses inconvénients ne paraissent pas avoir été sentis en Angleterre, peut-être parce qu'on n'en a jamais employé d'autre. Cependant nous voyons qu'on a reconnu l'avantage

Fig. 23.



que présentent les zincs fondus dans un moule fermé sur les zincs simplement coulés dans une lingotière (1).

Cette pile est appelée en Angleterre *trough battery*, pile à auge. Les dimensions habituelles des électrodes sont : pour le cuivre, un carré de 7 cent. de côté ; pour le zinc, un rectangle de 9 cent. sur 5. La pile peut fonctionner un mois sans qu'on ait à ouvrir la boîte.

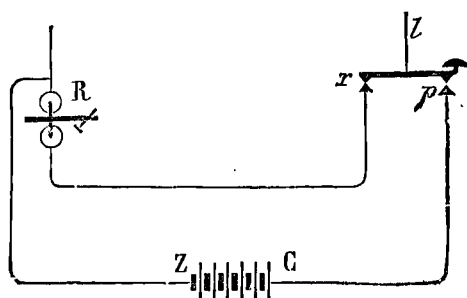
Une pile de 10 éléments coûte 26 fr. 25 et l'entretien revient à 10 francs par an, soit un franc par an et par élément ; ce sont là des chiffres fort satisfaisants.

(1) Sivewright, *Journal of the Society of Telegraph Engineers*, vol. IV, p. 128.

SIGNE REPRÉSENTATIF CONVENTIONNEL DE LA PILE

Dans les ouvrages anglais, on représente généralement les piles par une figure conventionnelle qui, originellement, représentait la pile Daniell à auge ou la pile à sable dont nous avons parlé dans la première partie. La figure 24 montre

Fig. 24.



cette représentation de la pile ; chaque couple est indiqué par deux traits ; l'un plus épais et plus court, c'est le zinc ; l'autre plus long et plus étroit, c'est le cuivre. Les signes + et - marquent les pôles de la pile.

PILE DE MUIRHEAD

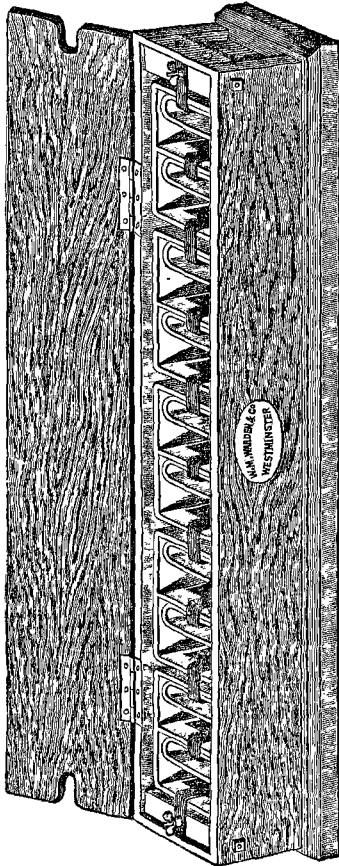
Cette pile est encore une de celles qui sont le plus employées en Angleterre ; il y a 20,000 éléments de ceux que nous allons décrire au bureau central des télégraphes du Gouvernement anglais, à Londres.

Le vase extérieur est de forme carrée et de porcelaine blanche ; on y place un vase poreux de terre rouge dans lequel se logent l'électrode cuivre et le sulfate ; à l'extérieur du vase poreux se place l'électrode de zinc dans l'eau avec le sulfate de zinc. Les électrodes de cette pile ne diffèrent pas de celles de la pile précédente.

Pour une raison d'économie, ces éléments sont réunis deux

par deux, c'est-à-dire que chaque vase extérieur de porcelaine contient deux compartiments et deux éléments complets. Cette disposition présente une condition favorable qui se rencontre également dans les éléments cylindriques

Fig. 25.



français que nous avons décrits en premier lieu ; la cellule, destinée à recevoir le sulfate de zinc et à le dissoudre, a un volume assez considérable.

La figure 25 représente plusieurs éléments de ce genre réunis dans une boîte suivant l'usage anglais.

PILE DE M. CARRÉ

Cette pile ne diffère que fort peu de la pile Daniell française à vase poreux, que nous avons décrite en commençant. M. Carré remplaçait simplement le vase poreux ordinaire, par un vase de papier parcheminé. La résistance de cette cloison poreuse était fort petite; c'était là le but qu'avait en vue son auteur. Toute la pile était disposée en vue d'obtenir une diminution de la résistance; les cylindres de zinc avaient 55 cent. de haut sur 11 cent. de diamètre.

C'est avec une pile de 60 éléments ainsi disposés que M. Carré a fait de la lumière électrique; et c'est une chose que nous croyons intéressant de mentionner parce que c'est la seule fois que la pile Daniell ait été essayée à cet usage. Les essais ont été faits à la Sorbonne, au laboratoire de M. Jamin.

A vrai dire la pile de M. Carré n'était propre qu'à faire de la lumière électrique, ou à servir à des expériences analogues, c'est-à-dire à fournir un courant continu, d'une très-grande intensité et pendant une durée de quelques heures. La fragilité de la cloison poreuse rendait la pile impropre à des emplois de longue durée; elle a sans doute empêché cette pile si heureusement combinée de se répandre. Nous sommes porté à croire que cette disposition, malgré l'inconvénient unique que nous signalons, mérite d'être reprise par les personnes qui font de la lumière électrique à la pile, dans les endroits où le matériel est à poste fixe et où par conséquent on peut prendre toute espèce de précautions. On éviterait ainsi l'incommodité des vapeurs acides qui sont tout à fait dangereuses à respirer et on réduirait notablement la dépense; nous reviendrons sur ce sujet quand nous parlerons de la pile Bunsen.

M. Carré a pu faire fonctionner sa pile pendant 200 heures de suite sans affaiblissement sensible en ayant soin de remplacer toutes les 24 heures par de l'eau pure, une partie du sulfate de zinc qui baigne l'électrode (1).

PILE DE SIEMENS ET HALSKE

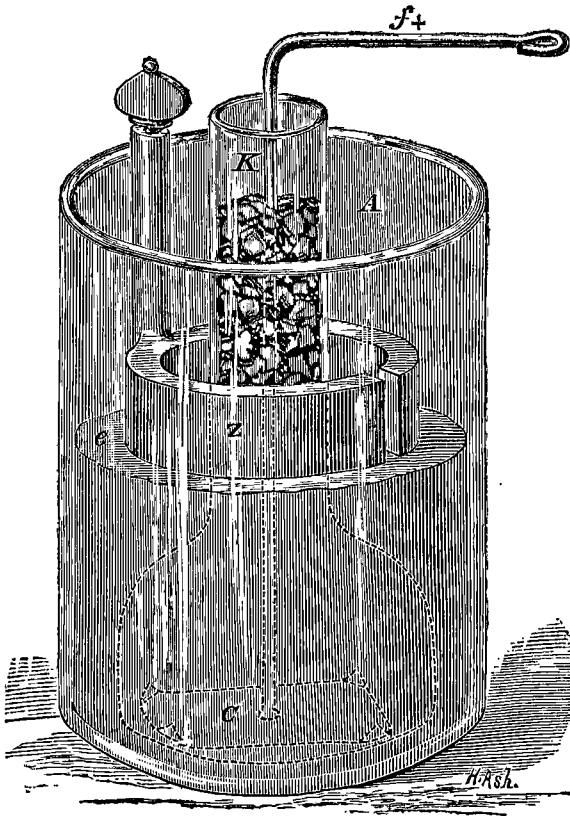
La pile de MM. Siemens et Halske de Berlin est une pile Daniell à cloison poreuse comme celles qui précèdent.

(1) *Bulletin de la Société d'encouragement*, rapport de M. Jamin, juin 1868.

Elle est très-employée surtout en Allemagne et en Russie. La figure 26 ci-jointe qui la représente, nous a été obligeamment prêtée par MM. Siemens de Londres.

Le cuivre *c* est à la partie inférieure du vase de verre ; le diaphragme présente la forme d'une cloche. On remarque

Fig. 26.



notamment la cheminée centrale dans laquelle est maintenu un tube de verre par lequel passe le fil de cuivre qui aboutit à l'électrode cuivre, le rhéophore positif de l'élément.

Le vase poreux soutient une masse de pâte de papier

traité à l'acide sulfurique qui augmente l'épaisseur de la cloison poreuse.

Le zinc z placé à la partie supérieure de l'élément est un cylindre très-épais; il est fondu dans un moule et présente un appendice vertical dans lequel se trouve saisie une tige de cuivre assez forte surmontée d'une rondelle et d'un bouton. Ce bouton qui se visse sur la tige est employé à serrer le rhéophore positif de l'élément suivant.

MM. Siemens et Halske ont varié plusieurs fois les dispositions du détail de cet élément; au début (voir *Annales Télégraphiques* 1859, novembre-décembre) il n'y avait pas de vase de porcelaine poreuse, la pâte de papier était seule. Mais les caractères généraux de cet élément sont restés les mêmes; la très-grande épaisseur du vase poreux supprime presque complètement la diffusion du sulfate de cuivre et, par suite, l'action chimique en pure perte et la consommation inutile de zinc et de sulfate de cuivre. Par contre, la résistance intérieure des éléments est considérable, de telle sorte qu'ils ne peuvent pas être employés comme pile locale.

PILE DE VARLEY

Un des électriciens les plus ingénieux de l'Angleterre, M. Cromwell Varley, a proposé un moyen de supprimer complètement le transport du sulfate de cuivre au travers de la cloison poreuse, que MM. Siemens et Halske n'ont fait que diminuer et ralentir. Ce moyen consiste dans la substitution d'oxyde de zinc à la pâte de papier de l'élément précédent. On comprend que le sulfate de cuivre qui pénètre dans la masse d'oxyde de zinc forme du sulfate de zinc et dépose de l'oxyde de cuivre en poudre noire.

Cette idée originale n'a peut-être jamais été réalisée en dehors du laboratoire de M. Varley; mais elle mérite d'être rapportée ici, car elle montre au lecteur quelle infinie variété de ressources présente la chimie aux personnes qui savent chercher.

Il va sans dire que cette cloison poreuse se détruit avec le temps; il paraît en outre qu'elle est très-résistante. Ce sont là des inconvénients pour la pratique courante; mais ils pourraient n'être que fort peu importants dans des expériences de laboratoire qui exigeraient d'ailleurs une pile aussi parfaite que possible.

PILE MINOTTO

Feu M. Minotto (de Venise) a disposé une pile qui est très-employée en Italie; c'est une pile Daniell à sable. Le cuivre est formé d'un disque rond de cuivre placé au fond du vase de verre et rattaché à un fil de cuivre recouvert de gutta-percha qui s'élève verticalement et sert de rhéophore; quelquefois on remplace le disque par un fil enroulé en spirale plate. Sur cette électrode on met une certaine quantité de sulfate de cuivre en cristaux, une couche assez épaisse de sable de rivière, et enfin le zinc sous forme d'un disque plat assez épais qui baigne dans l'eau.

Nous voyons, dans un ouvrage récent (*Telegraphy by MM. Prece and Sivewright*, London, 1876), que la pile Minotto est employée dans toute l'Inde anglaise. On a soin de séparer les cristaux de sulfate de cuivre, par un morceau de toile ou de papier buvard, du sable, qui se place au-dessus. On préfère la sciure de bois au sable quand on en a sous la main.

Enfin on emploie des zincs, non pas plats, mais d'une forme bombée par dessous, sans doute pour permettre le dégagement des bulles de gaz qui se forment quelquefois dans la pile Daniell.

MM. Prece et Sivewright ajoutent que cette pile fait un excellent service, qu'elle dure environ 18 à 20 mois sur les lignes importantes et jusqu'à 32 mois sur les lignes à faible trafic.

PILE TROUVÉ A PAPIER BUVARD

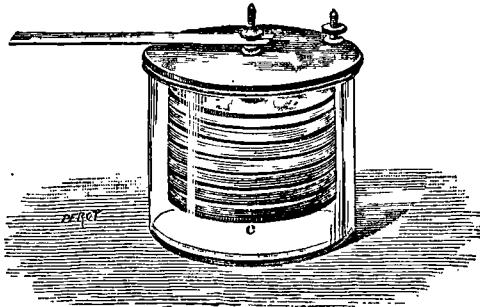
La pile de M. Trouvé est la plus récente et l'une des plus heureuses parmi les modifications de la pile Daniell.

La figure 27 représente un élément séparé; à la partie inférieure est un disque de cuivre, à la partie supérieure un disque de zinc et entre deux une assez grande épaisseur de disques de papier buvard. La moitié inférieure de ce papier a été trempée dans une solution concentrée de sulfate de cuivre, la moitié inférieure dans du sulfate de zinc. Nous avons donc là tous les éléments d'une pile Daniell au sens général du mot. Il va sans dire que, si cet appareil est absolument sec, il est aussi absolument inerte. Pour en faire une source d'électricité ou pour parler simplement

un élément voltaïque, il faut y ajouter de l'eau ; mais il suffit d'y mettre la quantité d'eau que le papier peut absorber. De cette manière il n'y a pas de liquide libre et M. Trouvé a pu appeler sa pile *pile humide* pour la distinguer des piles à liquides proprement dites.

Revenons à la description de l'élément ; les deux électrodes et le papier sont maintenus par une tige de cuivre centrale isolée par un tube d'ébonite qui dépasse le zinc et s'élève même au-dessus d'une plaque d'ardoise ou d'ébonite qui couronne l'élément. Cette plaque sert de couvercle au vase de verre dont les bords sont rodés avec soin pour prévenir toute évaporation. La tige de cuivre centrale est surmontée enfin d'un bouton qui se visse et qui sert à établir la communication avec l'élément suivant ou avec le

Fig. 27.



circuit ; le pôle négatif est un fil de cuivre soudé à la partie supérieure de l'électrode de zinc.

Plusieurs avantages de cette pile sont faciles à apercevoir. Tant qu'elle est sèche elle ne peut s'user en aucune façon quoique chargée ; or, pour la sécher, il n'y a qu'à exposer les éléments pendant quelques heures dans un courant d'air ou au soleil. Si l'on veut s'en servir, il suffit de mouiller les éléments ; si les éléments sont séparés les uns des autres et pareils à celui de la figure, il faut les présenter sous le robinet d'une fontaine coulant lentement, et répéter cette opération une seconde fois à quelques minutes d'intervalle pour donner à la première eau le temps d'aller jusqu'au centre des disques ; on peut d'ailleurs admettre que l'élément est suffisamment humide quand, en pressant le cuivre et le zinc entre le pouce et l'index, on fait suinter

des gouttes d'eau à la surface du papier. Quand plusieurs éléments sont réunis ensemble sur un même couvercle, comme c'est le cas pour la pile militaire ou la pile médicale que nous allons faire connaître, on les trempe dans des cuvettes spéciales et on les laisse dans l'eau une demiminute environ, parce qu'il ne serait pas commode ou même pas possible, de présenter successivement tous les éléments sous le robinet dont nous avons parlé plus haut. Quelle que soit d'ailleurs la méthode suivie pour mouiller les éléments, et dont le choix n'a pas grande importance, une fois cette opération faite, on les met dans leur vase de verre ou dans leur boîte d'ébonite, et ils y peuvent rester plusieurs mois, toujours prêts à fonctionner ou même fonctionnant continuellement et fournissant un courant d'une étonnante régularité.

Cette régularité constitue un nouvel avantage de la pile Trouvé, sur laquelle nous devons insister avant de parler des applications qui en ont été faites. Les liquides des piles ordinaires ont une mobilité qui n'est entravée que fort peu par le vase poreux; aussi se mélangent-ils, comme nous l'avons expliqué plusieurs fois, ce qui a pour conséquence d'amener des actions locales qui troublent le fonctionnement normal de la pile et occasionnent une dépense inutile.

Dans la disposition de M. Trouvé la mobilité du liquide est presque supprimée, par conséquent le mélange du sulfate de cuivre et du sulfate de zinc se fait extrêmement peu et les actions dites locales (c'est-à-dire la réduction du sulfate de cuivre à la surface du zinc) sont réduites presque à rien. De là résultent une économie évidente des matières consommées par l'élément et aussi d'autres conséquences intéressantes : les liquides gardant leurs positions respectives presque sans se mêler, la résistance ne varie que fort lentement, et par suite l'intensité du courant a une grande constance.

Nous avons souvent fait l'expérience suivante avec une pile Daniell à vase poreux : le circuit étant fermé le soir sur un galvanomètre convenable, on retrouvait le matin, c'est-à-dire douze heures plus tard la déviation rigoureusement la même; mais, si l'on ouvrait le circuit seulement une minute et qu'on le refermât, l'on trouvait une déviation notablement différente. Si on fait la même expérience avec la pile Trouvé, on trouve après la rupture momentanée du courant la même intensité qu'avant. Cette différence dans les résultats montre bien, à notre avis, que la résistance est variable par sauts brusques dans l'élément

Daniell ordinaire et au contraire peu et lentement variable dans la disposition de M. Trouvé.

Nous avons beaucoup insisté sur la constance de la force électromotrice de la pile Daniell en général; sous la forme que lui a donnée M. Trouvé il nous paraît qu'elle réunit, à ce mérite capital, celui fort important d'une résistance très-peu variable.

Recharge de l'élément. — Quand l'élément a fonctionné plusieurs mois, plus ou moins, suivant le travail qu'on lui a fait faire, le sulfate de cuivre est usé et converti en sulfate de zinc; il faut pour lui rendre son énergie première le recharger; cette opération se fait de la manière suivante:

Il faut d'abord dissoudre dans de l'eau pure le sulfate de zinc qui a pris, dans la partie inférieure des disques de papier, la place du sulfate de cuivre, et pour cela, il faut tremper les éléments dans des cuvettes *ad hoc* qui ne contiennent d'eau que jusqu'à un niveau voulu et marqué par un repère; car il ne faut pas dissoudre le sulfate de zinc qui est dans la partie supérieure. Il faut ensuite mettre dans la même cuvette et jusqu'au même niveau une dissolution saturée et chaude de sulfate de cuivre et y plonger les éléments par leur partie inférieure pendant 3 à 4 minutes. Ce temps écoulé, le sulfate a pénétré dans le papier depuis la périphérie jusqu'au centre et la pile est rechargée.

Il convient alors de la laisser sécher et, le moment venu de s'en servir, on la mouille comme nous avons dit en commençant.

Pile militaire. — L'une des applications que M. Trouvé a faites de cette pile a été à un télégraphe militaire très-portatif et qui donne de très-bons résultats. Il y suffit d'une pile de 9 éléments représentée par la figure 28 et partagée en trois boîtes de trois éléments chacune. Ces boîtes sont en ébonite ou caoutchouc durci; le couvercle d'ardoise porte les trois éléments comme dans l'élément unique figure 27; les trois boîtes sont superposées dans un ordre voulu, déterminé par un numérotage, et enfermées dans une boîte de chêne. Cette boîte extérieure se porte en bandoulière avec une courroie comme celle représentée dans la figure ou sur un crochet porté à dos avec le câble destiné à relier les deux stations télégraphiques.

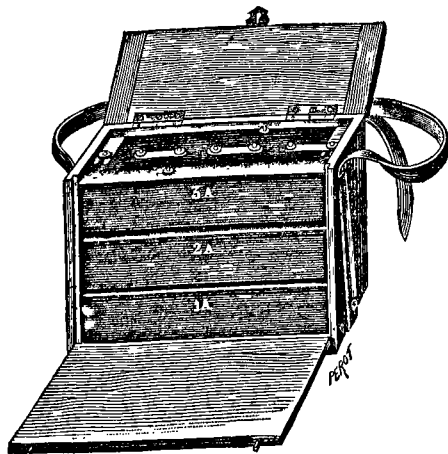
Ces éléments militaires ont un diamètre de 65 $\frac{m}{m}$ et une épaisseur de 30 $\frac{m}{m}$.

Pile médicale. — Pour l'application thérapeutique du cou-

rant continu, M. Trouvé a disposé une pile composée de très-petits éléments; leur diamètre est environ celui d'un sou français, leur épaisseur est de 3 centimètres, c'est-à-dire relativement fort grande. Il en résulte que leur résistance est considérable. Ces éléments sont réunis par 40, 60 ou 80 à la fois sur une seule plaque d'ébonite qui se place au-dessus d'une boîte de bois bien étanche. Cette boîte se ferme par un couvercle creux, dans lequel se logent les attaches des éléments qui permettent de faire usage de tout ou de partie de la pile.

Ces éléments ont une longue durée, parce qu'ils contiennent une quantité assez grande de sulfate de cuivre, vu

Fig. 28.



leur grande épaisseur et la nature du travail qu'ils accomplissent dans des circuits d'une très-grande résistance.

Ils présentent pour l'usage médical un avantage important par leur grande résistance intérieure; la quantité d'électricité qui circule est, par suite, fort petite, et la décomposition électro-chimique des tissus aux points de contact des conducteurs avec le corps du patient est insensible.

Résistance des éléments Trouvé. — Le plus grand modèle qui se soit encore fait a 9 cent. de diamètre, et 55 millimètres d'épaisseur totale. Il va sans dire qu'à épaisseur égale, la résistance de cet élément est inversement propor-

tionnelle à la section des disques électrodes. La forme régulière de ces éléments se prête beaucoup mieux que celle des piles ordinaires à liquides à des calculs exacts, et nous sommes porté à croire que, lorsque l'élément Trouvé sera plus connu, il sera employé de préférence à tous les autres pour les expériences de mesure.

En modifiant le diamètre des disques et l'épaisseur du papier qui les sépare, on dispose à son gré de la résistance des éléments, et on peut la calculer assez exactement à l'avance.

CHAPITRE II

PILE DANIELL SANS VASE POREUX

Pile Callaud. — Montage et entretien. — Actions locales et travail perdu. — Résistance de l'élément. — Emploi de la pile sans vase poreux. — Pile Trouvé-Callaud. — Pile Meidinger. — Pile Meidinger à bocal renversé. — Imitations de la pile Meidinger. — Piles de Kruger, — de M. Cuche, — de sir William Thomson. — Force électromotrice de la pile Daniell sans vase poreux.

Plusieurs personnes ont eu à peu près en même temps l'idée de supprimer le vase poreux et de séparer les liquides par leur différence de densité : nous citerons notamment M. Callaud, en France, M. Meidinger, en Allemagne. Il paraît que M. Varley (Cromwell) a pris un brevet assez longtemps avant ses compétiteurs.

Pile Callaud. — Cet appareil a été beaucoup amélioré depuis sa première apparition ; il a été amené à sa simplicité actuelle par M. Bernier, qui l'a fait adopter par le chemin de fer d'Orléans. Voici cette forme simplifiée, fig. 29, et les dimensions de l'élément grand modèle de l'administration des lignes télégraphiques :

Dans un vase de verre de 20 cent. de haut, est placé, à la partie supérieure, un cylindre de zinc de 5 cent. de haut ; il est supporté par trois crochets de cuivre rivés ou soudés qui appuient sur le bord du verre. L'électrode de cuivre est formée d'une bande de cuivre mince, roulé en un cylindre de 3 cent. de haut, et 4 de diamètre, qui est placé au centre et au fond du vase ; une tige de cuivre, rivée à ce ruban de cuivre, s'élève verticalement jusqu'au-dessus du bord du

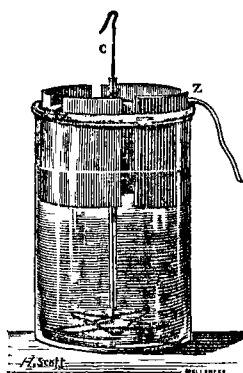
vase; elle est ensuite recourbée deux fois et est soudée au zinc de l'élément suivant. Cette tige est chauffée, dans sa partie verticale qui traverse le liquide, d'un tuyau de gutta-percha; sans cette précaution, la tige de cuivre se couperait souvent à la ligne de séparation des deux liquides (1).

La solution de sulfate de cuivre est au fond et y reste parce qu'elle est plus lourde que celle du sulfate de zinc qui se forme au-dessus.

Les dimensions des éléments du petit modèle employé par le chemin de fer d'Orléans sont les suivantes :

	Hauteur.	Diamètre.
Vase de verre	150 ^m / _m	110 ^m / _m
Zinc	45 ^m / _m	90 ^m / _m
Cuivre	24 ^m / _m	40 ^m / _m

Fig. 29.



Montage et entretien. — Les zincs étant mis en place, on verse de l'eau jusqu'à ce que son niveau arrive à un centimètre au-dessous du bord supérieur du zinc. Au lieu d'eau pure il vaut mieux faire usage d'eau additionnée d'un dixième de solution saturée de sulfate de zinc, qu'on a généralement sous la main, puisqu'on vient de démonter la pile et qu'on la remonte.

(1) C'est là un fait d'expérience sur lequel, par conséquent, il ne peut y avoir de doute. Il est probable qu'il s'explique par une action locale, un couple qui se forme entre les deux liquides et la tige de cuivre. On verra, en effet, dans la suite de cet ouvrage qu'un courant peut prendre naissance dans ces conditions; il en résulte naturellement la dissolution du cuivre dans l'un des liquides.

En général, quand on verse la solution de sulfate de zinc dans l'eau pure, on la voit se troubler. Cela tient à ce que l'eau pure, surtout l'eau de puits contient en dissolution une petite quantité de carbonate de chaux; l'addition du sulfate de zinc entraîne une action réciproque : du carbonate de zinc se forme et du sulfate de chaux se précipite; mais ce précipité étant en quantité fort petite, reste longtemps en suspension, et donne au liquide entier pendant les premiers moments, une teinte opaline. A la longue le sulfate de chaux tombe au fond du vase; il ne trouble d'ailleurs dans aucun cas l'action de la pile.

L'addition du sulfate de cuivre se fait au moyen d'un siphon, formé d'un tube de caoutchouc terminé par deux appendices d'ébonite. On amène avec ce siphon la dissolution préparée à l'avance, au fond du verre, et on y en ajoute, jusqu'à ce que le niveau de l'eau soit remonté à un demi-centimètre au-dessous du bord du zinc. Le sulfate de cuivre, ainsi ajouté, ne se maintient pas concentré au fond du vase; il se mêle à la partie inférieure du reste du liquide, et, par suite, c'est dans une solution étendue et non saturée que baigne l'électrode de cuivre.

Nous l'avons déjà dit à propos de la pile à vase poreux, la saturation du liquide ne présente aucun avantage, et rend les actions locales plus actives.

La quantité de sulfate mise comme nous venons de le dire est suffisante pour un mois; on reconnaît d'ailleurs que la dissolution est trop affaiblie à la décoloration de la tranche inférieure du liquide.

Quand on rajoute du sulfate de cuivre dissous, il convient d'enlever au préalable un demi-centimètre d'eau à la partie supérieure, à moins que l'évaporation n'ait fait baisser le niveau; si même le niveau a beaucoup baissé, il sera bon de rajouter de l'eau *pure* pour diminuer la concentration du sulfate de zinc.

On recommande de démonter la pile tous les trois mois (1); mais, si elle est convenablement entretenue de mois en mois, on peut la laisser un an sans la nettoyer à fond.

Quand le renouvellement est nécessaire, il convient de gratter à vif les zincs pour les débarrasser des dépôts qui se forment à leur surface; il faut laver les verres, et renouveler les liquides comme nous l'avons dit en commençant.

Nous ajouterons que 26 piles de 18 éléments chacune, réparties dans autant de stations, et entretenues par des

(1) Instruction pour les agents. Chemin de fer d'Orléans, juillet 1871.

personnes différentes, ont entraîné une dépense de 72 centimes par an et par élément. Ce résultat, constaté sur une période de trois ans, a la valeur d'un renseignement pratique.

Actions locales et travail perdu. — La pile Daniell, sans vase poreux, n'est pas affranchie du défaut capital que nous avons signalé, qui consiste dans des actions chimiques locales qui se produisent sans concourir à la production de l'électricité, ou même sans que le circuit de la pile soit fermé.

Les deux liquides superposés se diffuseraient avec une extrême lenteur, sans des causes que nous allons examiner. Quand on regarde avec soin un élément sans vase poreux, on voit qu'il y a une formation de bulles de gaz au contact du zinc et même à la surface de l'électrode cuivre, que ces bulles de gaz se dégagent de temps à autre et produisent une agitation dans le liquide. On voit même qu'un double courant se produit, d'ascension d'un côté et de descente de l'autre, qui amène un mélange fort lent des liquides. Nous reviendrons, sur ces bulles de gaz et les causes qui les produisent; il nous suffit, pour le moment, de constater le mouvement qu'elles produisent dans le liquide. De ce mouvement résulte qu'une petite quantité de sulfate de cuivre monte à la partie supérieure; ce sel se décompose à la surface du zinc, du cuivre se dépose et une quantité équivalente de zinc se dissout. Le cuivre s'attache plutôt à la partie inférieure du zinc et se dispose souvent en grappes ou stalactites qui pendent au-dessous du zinc; plus ces grappes sont longues et descendent bas et plus leur croissance devient rapide, si elles atteignent le niveau du sulfate placé au fond du vase, l'épuisement marche très-rapidement.

Il y a donc intérêt à détacher ces grappes autant que possible quand on visite les éléments en frappant de petits coups secs sur les zincs; il est utile aussi de placer le zinc dans une position bien horizontale, car, s'il était penché, les grappes se formeraient rapidement du côté le plus bas.

Résistance de l'élément Callaud. — L'administration des lignes télégraphiques emploie deux modèles, dont l'un est beaucoup plus grand que l'autre; mais l'écartement des électrodes compense la différence de dimensions et les deux modèles ont sensiblement la même résistance.

M. Gaugain (1) qui a fait cette observation indique que la

(1) Examen comparatif des piles usitées dans la télégraphie. *Annales télégraphiques*, 1875 et 1876.

résistance varie depuis 37 unités au début, quand l'eau contient très-peu de sulfate de zinc jusqu'à 5 1/2 unités après 23 jours de fonction, c'est-à-dire quand il s'est formé du sulfate de zinc en quantité notable. Ces chiffres viennent à l'appui de ce que nous avons dit précédemment de la pile Daniell à vase poreux ; la résistance des éléments est très-variable, et on ne peut, même pour des piles d'une dimension bien déterminée, donner de chiffres exacts ; on ne peut qu'assigner des limites très-éloignées entre lesquelles la résistance varie et indiquer une valeur moyenne grossièrement appréciée. Quoi qu'il en soit, l'élément Callaud en pleine fonction doit être considéré comme faiblement résistant et propre aussi bien aux circuits locaux, qu'aux circuits longs et résistants.

La pile sans vase poreux a été essayée en Angleterre ; mais on a renoncé à son emploi, comme nous l'apprend M. Sivewright (*Journal of the Society of Telegraph Engineers*, vol. IV, n° XI). On lui reproche qu'un repos complet lui est nécessaire. Cet inconvénient ne doit pas être exagéré ; au chemin de fer d'Orléans on place les piles dans des boîtes à roulettes qui sont sous la table en temps ordinaire et qu'on tire au milieu de la pièce chaque fois qu'on veut examiner ou recharger les éléments ; ce mouvement n'a aucune influence sensible sur le fonctionnement de la pile.

Par contre, elle a été adoptée avec une légère modification par l'administration italienne, comme en témoigne une lettre de M. D'Amico, directeur général, en date du 19 avril 1875 (*Journal of the Society of Telegraph Engineers*, vol. IV, page 227). La modification consiste en ceci : le vase de verre, au lieu d'être tout droit comme les verres ordinaires, est étranglé à la moitié de sa hauteur, ce qui le divise en deux parties ; le zinc est posé sur le bord de l'étranglement, ce qui dispense des agrafes de cuivre que nous employons en France. Le grand diamètre du vase est de 10 centimètres ; le diamètre à l'étranglement est de 5 centimètres seulement. Il nous paraît résulter de là une augmentation de la résistance intérieure de la pile, sans aucun avantage pour balancer cet inconvénient.

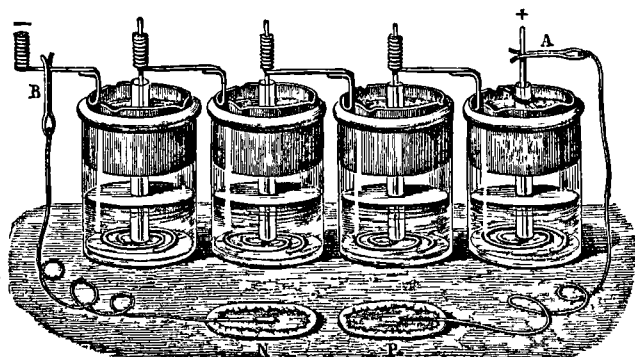
La pile italienne a des dimensions un peu moindres que le grand modèle français et, telle qu'elle est, elle donne depuis plusieurs années grande satisfaction « aussi bien par sa construction que par l'économie et la facilité de son entretien. »

En outre, la pile Callaud est employée sur une grande échelle aux Etats-Unis à peu près sous la forme en usage en France. M. Jones, de la Western Union Telegraph Company, écrit le 1^{er} juillet 1874 à un journal spécial améri-

cain : « La dépense mensuelle d'entretien de 600 éléments « Callaud, composant 3 piles destinées à desservir 10 cir-
« cuits est d'environ 30 dollars » (150 francs, soit 25 cen-
times par élément et par mois, ou 3 francs par an).

Indépendamment de la pile Callaud, on emploie aux Etats-
Unis une modification à laquelle a donné son nom M. Lock-
wood ; elle présente cette particularité que l'électrode
cuivre est composée de deux spirales plates réunies par un
fil vertical central ; l'une des spirales est placée au fond
du vase, l'autre au-dessus du sulfate de cuivre. Cette dis-
position a certainement pour avantage unique de diminuer
la résistance de la pile. On pourra consulter utilement sur
ce sujet l'intéressant mémoire de M. Sivewright (*Journal*

Fig. 30.



of the *Society of Telegraph Engineers*, vol. IV, page 141
et suiv.). M. Lockwood emploie du sulfate de cuivre en
cristaux, au lieu de dissolution non saturée. Nous croyons
qu'il augmente ainsi très-inutilement la dépense de la pile
et les actions locales ; nous avons donné les raisons de
cette opinion et nous n'y revenons pas.

PILE TROUVÉ-CALLAUD

M. Trouvé a disposé une pile Daniell sans vase poreux,
qui présente l'avantage d'un bon marché vraiment extraordi-
naire. Cette pile a été réalisée surtout en vue de l'appli-
cation thérapeutique du courant continu qui se pratique

aujourd'hui dans beaucoup d'hôpitaux et chez beaucoup de médecins. Mais elle pourrait être employée à d'autres usages. Le vase de verre n'a que douze centimètres de haut et sept de diamètre. Le zinc est retenu sur le bord du verre par trois saillies ou plis faits avec une pince. Le cuivre est formé par une spirale de fil de cuivre plate qui se relève verticalement au milieu du vase; cette partie verticale est protégée par un petit tube de verre. La liaison des éléments a lieu au moyen d'un petit boudin qui termine le fil de cuivre soudé au zinc et dans lequel s'engage le fil de cuivre qui constitue le rhéophore de l'élément suivant.

Cette pile représentée par la figure 30 ne diffère pas notablement de celle du chemin de fer d'Orléans; mais elle est très-réussie dans sa simplicité, et, grâce à ses dimensions, elle peut être fournie au prix étonnant de 60 centimes l'élément.

PILE MEIDINGER

Cette pile est une des plus employées en Allemagne. On l'a essayée en France et même à notre connaissance en Espagne; elle y a donné de bons résultats et cependant on l'a abandonnée pour les raisons suivantes :

Son prix d'achat est supérieur à celui des piles Daniell ordinaires et Callaud; sa résistance intérieure est plus grande aussi et l'espace qu'elle occupe est plus considérable.

La pile Meidinger (fig. 31) se compose d'un grand vase de verre *A*, au fond duquel est placé, bien au milieu, un gobelet *d*. Dans ce dernier est le pôle cuivre formé d'une lame cuivre enroulée en cylindre et aussi mince qu'on veut; un gros fil de cuivre *y* est attaché, qui monte verticalement et qui est protégé par une gaine de gutta-percha *g*; c'est le rhéophore positif de l'élément. Le cylindre de zinc *Z* est soutenu à la partie supérieure du grand vase extérieur comme le montre la figure; il descend un peu au-dessous du niveau du bord supérieur du cuivre. Les deux vases sont remplis de liquide. Un tube de verre *h* percé à sa partie inférieure de trous est placé au centre de l'élément et sa partie inférieure est dans le gobelet du milieu; on emplit ce tube central de cristaux de sulfate de cuivre. Le sulfate de zinc qui se forme, étant plus léger, reste au-dessus du sulfate de cuivre dissous. Au début, pour augmenter la conductibilité, on met dans l'eau du sulfate

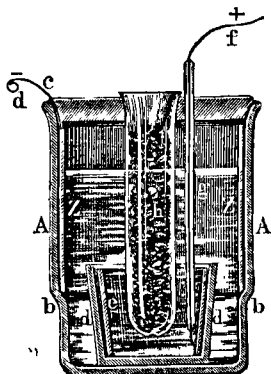
de magnésie dont la solution est assez conductrice et moins dense que celle du sulfate de cuivre.

Les avantages que présente cette pile sont les suivants :

1° Elle contient un grand volume d'eau pour dissoudre le sulfate de zinc qui se forme, et c'est là une condition essentielle pour qu'une pile dure longtemps sans exiger de soins. Nous verrons, en effet, plus loin, que, quand la solution de sulfate de zinc approche de la saturation, elle devient plus dense que celle de cuivre et que, par suite, l'ordre des superpositions peut finir par être troublé.

2° Les dépôts de cuivre, qui se forment à la surface du zinc et peuvent être suspendus en grappes à son bord inférieur, tombent en dehors du gobelet central et ne sont pas

Fig. 31.



mêlés à la solution de sulfate de cuivre, ce qui contribue à tenir la pile en bon état de propreté. On a vu d'ailleurs (à propos de la pile Callaud) que, quand ces grappes arrivent à toucher la solution de sel de cuivre, l'action dite locale se précipite et prend une intensité fort dommageable ; cet inconvénient est évité ici.

3° Le couvercle qui ferme l'élément et qui est nécessaire pour soutenir le tube (réservoir de sulfate de cuivre) empêche presque complètement l'évaporation.

4° La première inspection fait connaître si la pile est épuisée de sulfate de cuivre, et la force électromotrice se conserve jusqu'à la disparition du dernier cristal, tandis que la résistance va plutôt en diminuant.

En dernier lieu M. Meidinger a remplacé dans sa pile le

cuivre par du plomb ; cela ne change rien à la nature de l'action chimique car l'électrode proprement dite est bientôt recouverte de cuivre galvanoplastique. Le fil de cuivre qui sert de rhéophore est également remplacé par une bande de plomb qui n'a même pas besoin d'être protégée par une couverture de gutta-percha, car le plomb n'est pas attaqué par les liquides qui entrent dans la composition de la pile.

La substitution du plomb au cuivre fait réaliser une petite économie ; mais nous ne voyons pas qu'elle ait d'autre avantage.

Nous nous sommes déjà expliqué sur l'inconvénient qu'il y a à maintenir le sulfate de cuivre à saturation ; nous trouvons une confirmation de notre opinion dans le fait suivant. L'administration de Berlin prescrit de ne recharger les éléments qu'après la disparition du dernier cristal de la charge précédente et de ne pas mettre de trop grandes quantités de sulfate de cuivre (1). Une commission nommée par cette administration a observé également que le coefficient économique diminue quand on charge trop ou trop souvent les éléments.

D'après nous il aurait fallu conclure à la suppression complète des cristaux ; nous verrons bientôt que la commission a conclu tout à fait à l'opposé : elle a préféré, paraît-il, sacrifier l'économie de matériel et imposer des soins moins constants au personnel des stations.

Le rapport du Dr Dehms, membre de la commission, indique pour l'élément Meidinger des résistances variant de 4 à 9 unités Siemens, suivant les modèles.

PILE MEIDINGER A BOCAL RENVERSÉ

Au lieu du tube réservoir de la pile Meidinger ordinaire, on peut mettre un gros réservoir analogue au ballon de la *pile Daniell à ballon française*. L'administration badoise employait depuis longtemps, paraît-il, un élément de ce genre ; le rapport de la Commission de Berlin que nous avons déjà cité a recommandé (fin 1869) l'adoption d'un modèle presque identique à celui de Bade. Elle l'a recom-

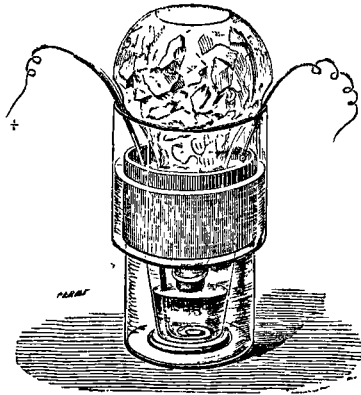
(1) Compte rendu des expériences faites par les ordres de l'administration de l'Allemagne du Nord sur les piles télégraphiques. *Journal télégraphique international* (Berne), vol. I, p. 75. Dr Dehms rapporteur.

mandé du moins pour les petites stations, et cela, pour plusieurs raisons dont nous rapporterons les principales.

1° Les petites stations (dans l'Allemagne du Nord) fonctionnent à courant continu ou pour employer l'expression allemande, à courant au repos; la consommation des piles y est donc considérable, et, si l'on veut épargner aux employés l'obligation de renouveler fréquemment les éléments, on doit adopter une pile contenant une grande quantité de matière. Le ballon ou réservoir de l'élément préconisé par M. Dehms contient un kilog. de sel de cuivre.

2° La disparition de la charge de sulfate de cuivre est ici

Fig. 32.



plus évidente que dans le modèle sans réservoir et ne peut échapper à l'examen le plus rapide.

3° Dans les petites stations on a rarement à faire fonctionner la pile simultanément sur plusieurs lignes, et, dès lors, sa résistance assez considérable (10 unités Siemens en moyenne pour l'élément recommandé) présente peu d'inconvénients.

La figure 32 représente une forme employée en Autriche au service des signaux de chemins de fer et sans doute aussi à d'autres services télégraphiques.

Sous ses deux formes, la pile Meidinger est très-employée en Russie, presque à l'exclusion de toute autre dans le service télégraphique de l'Etat et des chemins de fer.

On admet que la durée réglementaire des éléments est d'un an ; dans certains cas, on passe jusqu'à quatorze mois sans avoir à y toucher ; mais, dans les stations où le service est très-actif, il faut tous les quatre mois ou tous les six mois renouveler le sulfate de cuivre.

IMITATIONS DE LA PILE MEIDINGER

La pile de M. Davis (de Baltimore) qui est une de celles en usage aux Etats-Unis, ne diffère en rien que nous puissions apercevoir, de la pile Meidinger ; elle a cependant été brevetée en Amérique, à une époque postérieure à l'expiration des brevets de M. Meidinger.

PILE DE KRUGER

Nous trouvons dans la 5^{me} édition du livre de M. Schellen (1) la description d'une pile qu'il indique comme ayant des avantages sur les autres piles sans vase poreux. Le zinc est disposé comme dans la pile Callaud ; mais le cuivre est disposé en un cylindre creux placé verticalement au centre du vase et ayant la même hauteur que lui. Ce cylindre est formé par l'enroulement d'une feuille mince de cuivre ; on lui fait un pied en le coupant longitudinalement à la partie inférieure sur six lignes et en écartant les trois pattes ainsi réalisées qui maintiennent le cuivre au milieu du zinc et du verre. D'ailleurs des chevilles de bois enfoncées dans le zinc en trois points servent également à maintenir l'écartement régulier des deux électrodes.

Si l'on veut ajouter du sulfate de cuivre en cristaux, on les met dans le cylindre de cuivre, et la solution qui se fait reste au fond du vase.

Cette disposition coûte moins que celle de Meidinger ; elle donne aussi une pile beaucoup moins résistante. A cet égard elle est préférable à celle de Callaud, mais elle coûte davantage.

Il est remarquable que la portion du cuivre qui ne plonge pas dans la solution du sulfate de cuivre contribue à diminuer la résistance de l'élément, quoiqu'elle ne prenne pas part à l'action chimique régulière de la pile ; c'est là du

(1) *Der Elektromagnetische Telegraph*, Dr Schellen.

moins ce qui est probable, mais il serait intéressant de le contrôler directement.

Nous savons de bonne source que cette pile présente un grave inconvénient ; le cuivre se ronge vers le niveau de séparation des deux liquides et s'effondre au bout d'un certain temps. On se rappelle que nous avons déjà parlé, à propos de la pile Callaud, de la nécessité de recouvrir de gutta-percha le fil de cuivre qui traverse les liquides et qui sert de rhéophore.

Il résulte de là que la pile de M. Kruger ne peut pas être un véritable outil pour la pratique, mais elle peut être utile dans les laboratoires, quand on veut une pile de faible résistance.

PILE DE M. CUCHE

M. Cuhe, directeur du télégraphe à Saint-Brieuc, voulant diminuer la résistance des éléments Callaud a été amené à les modifier d'une manière heureuse.

Il emploie des verres qui n'ont que 7 à 8 centimètres de haut ; les cuivres sont des cylindres qui ont toute la hauteur du verre et placés extérieurement ; les zincs sont placés au centre et formés d'un petit manchon cylindrique placé verticalement et à la partie supérieure.

Quand la pile est montée, on remplit les vases d'eau et on dépose au fond de chacun 30 grammes environ de sulfate de cuivre. (Voir *les Annales télégraphiques*. Juillet-Août 1875.)

M. Cuhe n'a pas indiqué les mesures qu'il a pu prendre ; mais on juge bien que sa disposition diminue la résistance, comme celle de M. Kruger.

Il est probable aussi que ces éléments sont d'un prix minime.

PILE DE SIR WILLIAM THOMSON

Cet illustre physicien a étudié une disposition très-originale de la pile Daniell sans vase poreux. Les éléments sont superposés les uns aux autres comme dans la pile à colonne de Volta, et dans une pile à sulfate de plomb proposée antérieurement par M. Marié Davy.

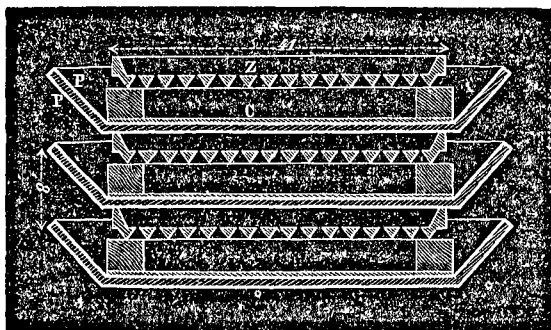
Ces éléments (fig. 33) sont formés de plateaux de bois doublés, sur toute leur surface intérieure, d'une feuille de plomb qui leur donne l'étanchéité ; au fond du plateau est

une feuille de cuivre qui constitue l'électrode négative. Aux quatre coins de ces plateaux carrés, on met des blocs de bois qui supportent l'électrode zinc. Cette dernière a la forme singulière d'une grille ou d'un gril dont les barreaux sont rapprochés, mais laissent entre eux un espace pour la circulation du liquide; les pieds de ce gril renversé sont tournés vers le haut et servent à porter l'élément supérieur.

Dans certains cas, on a entouré ce zinc d'un papier parchemin qui constitue alors un vase poreux et prévient le mélange des liquides, mais qui n'est pas absolument indispensable.

La communication entre un élément et le suivant est obtenue très-simplement par leur superposition, et très-

Fig. 33.



sûrement à cause de leur poids qui presse le fond de plomb de chaque plateau sur les quatre coins du zinc placé au-dessous.

Il faut avoir soin, quand on monte ces éléments, de faire en sorte qu'ils soient bien horizontaux; pour cela, il n'y a qu'à y verser du liquide, et à voir s'il est répandu également au fond.

L'avantage unique de cette forme est la très-faible résistance qu'elle donne aux éléments; on l'emploie comme pile locale dans l'exploitation des télégraphes sous-marins où fonctionne l'appareil de sir William Thomson, connu sous le nom de *Siphon Recorder*. Nous savons également qu'on l'emploie en Russie dans les laboratoires, et qu'on a fait de la lumière électrique avec une pile de ce genre.

On la connaît malheureusement peu en France, et nous croyons avoir construit tout récemment la première qui y ait été essayée.

On recommande de charger la pile avec une solution de sulfate de zinc de densité 1,10 et on ajoute le sulfate de cuivre en petits cristaux placés aussi régulièrement que possible tout autour du plateau et au fond.

On ne peut guère empiler plus de 8 à 10 éléments en une seule colonne; on réunit ensuite ces séries les unes aux autres par des conducteurs très-gros.

Si la pile sert à des expériences délicates ou à faire travailler le Siphon Recorder, il faut la surveiller constamment, enlever quotidiennement un peu de solution de sulfate de zinc et la remplacer par de l'eau pure. Il faut tâcher de maintenir la densité du liquide entre 1,30 et 1,10, et, pour cela, il faut le mesurer de temps à autre avec un pèse-sel.

La description que nous avons sous les yeux (J.-A. Ewing, Edinburgh, 1870) invite les personnes qui emploient la pile à ne jamais laisser la pile à circuit ouvert, pour éviter le dépôt de cuivre sur le zinc; il vaut mieux, quand on cesse d'utiliser la pile, la mettre en court circuit pour qu'elle épuise rapidement le sulfate de cuivre qu'elle contient.

Il y a intérêt à mesurer de temps à autre la force électromotrice de chacune des séries et de chacun des éléments séparément, et, quand on en rencontre un qui ait beaucoup perdu, par suite d'un dépôt de cuivre sur le zinc, il faut ou l'enlever tout à fait ou le mettre en court circuit pour supprimer la résistance inutile qu'il introduit dans le circuit.

Sir William Thomson a même combiné sa pile d'une manière inverse en se basant sur ce que le sulfate de zinc saturé a une densité 1,44, tandis que la dissolution de sulfate de cuivre a au maximum de saturation une densité maximum de 1,18; le sel de zinc était au-dessous et le sel de cuivre au-dessus, au contraire de ce qui se fait dans toutes les piles précédentes. Nous n'avons pas pu nous procurer les notes qu'a publiées sans doute l'éminent auteur sur ce sujet; nous ne savons donc pas quels motifs l'avaient conduit à préférer cette disposition renversée. Nous savons seulement (1) qu'elle n'est pas commode pour la pratique, et qu'elle présente le défaut suivant: du cuivre réduit tombe sur le zinc et finit par le couvrir entièrement. Il est fort possible d'ailleurs que cette combinaison inverse ait des avantages notables pour certains cas spéciaux.

(1) Voir Preece and Sivewright. — *Telegraphy* 1876.

Le principe de cette pile renversée mérite de fixer l'attention. On voit que si, dans les piles ordinaires sans vase poreux, on laisse la solution de sulfate de zinc arriver à saturation ou s'en approcher, les deux liquides cessent d'être séparés par leur différence de densité dans le sens voulu et se mélangent: d'où il résulte que la pile fonctionne mal et fait un travail perdu considérable.

Nous voyons encore une fois ici l'avantage d'un volume notable d'eau pour dissoudre le sulfate de zinc.

FORCE ÉLECTROMOTRICE DE LA PILE DANIELL SANS VASE POREUX

Il semble *à priori* que la force électromotrice de la pile Daniell doive être exactement la même, avec ou sans vase poreux; on peut voir cependant que tous les expérimentateurs qui ont pris des mesures donnent des chiffres un peu supérieurs pour la pile sans vase poreux (1). On pourrait croire que ces différences tiennent à des erreurs d'observation; mais nous nous sommes assuré par une comparaison directe faite par opposition que la force électromotrice des éléments sans vase poreux est la même pour des modèles très-différents l'un de l'autre et qu'elle est plus grande que celle d'un élément à vase poreux.

Il y a là une singularité qu'il paraît difficile d'expliquer sans admettre une faible polarisation sur les faces du vase poreux.

Il faut sans doute la rapprocher de cet autre fait que nous avons bien constaté: la force électromotrice d'un élément Daniell à vase poreux est très-inférieure à sa valeur normale au moment où l'on vient de monter l'élément et où l'imbibition du vase poreux n'est pas encore complète; la différence peut être du tiers de la valeur normale.

(1) Gaugain, *Annales télégraphiques*.

On la connaît malheureusement peu en France, et nous croyons avoir construit tout récemment la première qui y ait été essayée.

On recommande de charger la pile avec une solution de sulfate de zinc de densité 1,10 et on ajoute le sulfate de cuivre en petits cristaux placés aussi régulièrement que possible tout autour du plateau et au fond.

On ne peut guère empiler plus de 8 à 10 éléments en une seule colonne; on réunit ensuite ces séries les unes aux autres par des conducteurs très-gros.

Si la pile sert à des expériences délicates ou à faire travailler le Siphon Recorder, il faut la surveiller constamment, enlever quotidiennement un peu de solution de sulfate de zinc et la remplacer par de l'eau pure. Il faut tâcher de maintenir la densité du liquide entre 1,30 et 1,10, et, pour cela, il faut le mesurer de temps à autre avec un pèse-sel.

La description que nous avons sous les yeux (J.-A. Ewing, Edinburgh, 1870) invite les personnes qui emploient la pile à ne jamais laisser la pile à circuit ouvert, pour éviter le dépôt de cuivre sur le zinc; il vaut mieux, quand on cesse d'utiliser la pile, la mettre en court circuit pour qu'elle épuise rapidement le sulfate de cuivre qu'elle contient.

Il y a intérêt à mesurer de temps à autre la force électromotrice de chacune des séries et de chacun des éléments séparément, et, quand on en rencontre un qui ait beaucoup perdu, par suite d'un dépôt de cuivre sur le zinc, il faut ou l'enlever tout à fait ou le mettre en court circuit pour supprimer la résistance inutile qu'il introduit dans le circuit.

Sir William Thomson a même combiné sa pile d'une manière inverse en se basant sur ce que le sulfate de zinc saturé a une densité 1,44, tandis que la dissolution de sulfate de cuivre a au maximum de saturation une densité maximum de 1,18; le sel de zinc était au-dessous et le sel de cuivre au-dessus, au contraire de ce qui se fait dans toutes les piles précédentes. Nous n'avons pas pu nous procurer les notes qu'a publiées sans doute l'éminent auteur sur ce sujet; nous ne savons donc pas quels motifs l'avaient conduit à préférer cette disposition renversée. Nous savons seulement (1) qu'elle n'est pas commode pour la pratique, et qu'elle présente le défaut suivant: du cuivre réduit tombe sur le zinc et finit par le couvrir entièrement. Il est fort possible d'ailleurs que cette combinaison inverse ait des avantages notables pour certains cas spéciaux.

(1) Voir Preece and Sivewright. — *Telegraphy* 1876.

Le principe de cette pile renversée mérite de fixer l'attention. On voit que si, dans les piles ordinaires sans vase poreux, on laisse la solution de sulfate de zinc arriver à saturation ou s'en approcher, les deux liquides cessent d'être séparés par leur différence de densité dans le sens voulu et se mélangent: d'où il résulte que la pile fonctionne mal et fait un travail perdu considérable.

Nous voyons encore une fois ici l'avantage d'un volume notable d'eau pour dissoudre le sulfate de zinc.

FORCE ÉLECTROMOTRICE DE LA PILE DANIELL SANS VASE POREUX

Il semble *à priori* que la force électromotrice de la pile Daniell doive être exactement la même, avec ou sans vase poreux; on peut voir cependant que tous les expérimentateurs qui ont pris des mesures donnent des chiffres un peu supérieurs pour la pile sans vase poreux (1). On pourrait croire que ces différences tiennent à des erreurs d'observation; mais nous nous sommes assuré par une comparaison directe faite par opposition que la force électromotrice des éléments sans vase poreux est la même pour des modèles très-différents l'un de l'autre et qu'elle est plus grande que celle d'un élément à vase poreux.

Il y a là une singularité qu'il paraît difficile d'expliquer sans admettre une faible polarisation sur les faces du vase poreux.

Il faut sans doute la rapprocher de cet autre fait que nous avons bien constaté: la force électromotrice d'un élément Daniell à vase poreux est très-inférieure à sa valeur normale au moment où l'on vient de monter l'élément et où l'imbibition du vase poreux n'est pas encore complète; la différence peut être du tiers de la valeur normale.

(1) Gaugain, *Annales télégraphiques*.

CHAPITRE III

OBSERVATIONS GÉNÉRALES SUR LES PILES DANIELL

Amalgamation du zinc de la pile Daniell. — Galvanoplastie. — Anomalies dans l'action chimique dans les piles Daniell.

AMALGAMATION DU ZINC DE LA PILE DANIELL

Nous avons, dès le commencement de cet ouvrage, montré les avantages du zinc amalgamé sur le zinc du commerce quand on le plonge dans l'acide sulfurique étendu.

Quand donc on monte la pile Daniell avec de l'acide sulfurique étendu, il y a intérêt à amalgamer le zinc; mais le plus souvent aujourd'hui on supprime l'acide, comme nous l'avons dit, et on le remplace par du sulfate de zinc.

On croit généralement que, même dans ce cas, il y aurait avantage à amalgamer le zinc; nous nous sommes rendu compte que, tout au contraire, l'addition de mercure est plutôt nuisible qu'utile.

Nous avons monté plusieurs éléments réunis en tension et passant par les mêmes alternatives de repos et d'action; l'un d'eux avait un zinc amalgamé. On a constaté, au bout de quinze jours, que l'action locale avait été plus grande sur le zinc amalgamé que sur les autres, c'est-à-dire que le dépôt sur la surface du zinc et au fond du vase, était plus abondant dans l'élément amalgamé.

Pour contrôler ce résultat, nous avons fait l'expérience suivante, imitée de celle de De la Rive. Nous avons mis une plaque de zinc bien amalgamé dans une solution de sulfate de cuivre, l'attaque a été immédiate et très-rapide; en vingt minutes tout le sulfate de cuivre était décomposé.

Ces expériences n'ont d'ailleurs d'autre intérêt que de justifier les habitudes contractées partout où l'on emploie la pile Daniell sans acide sulfurique libre, c'est-à-dire dans la télégraphie électrique et les applications analogues.

Les expériences de M. Jules Regnaud (2) donnent les chiffres suivants pour les forces électromotrices des piles en question.

Zinc pur. Sulfate de zinc. Sulfate de cuivre. Cuivre. 175
Zinc amalgamé. Acide sulfurique-monohydraté, 1 vol.

Eau, 10 vol. Sulfate de cuivre. Cuivre. 179

Il est donc clair que l'emploi du zinc amalgamé dans l'eau acidulée entraîne une légère augmentation de la force électromotrice; mais cette supériorité de moins de 2 1/2 pour 100, a bien peu d'intérêt pour la pratique.

GALVANOPLASTIE

L'étude de l'élément Daniell a conduit à la création d'une industrie aujourd'hui fort importante, celle de la galvanoplastie. Elle a pour objet de reproduire en cuivre des pièces artistiques ou mécaniques, médailles, clichés typographiques, bas-reliefs, statuettes, etc., etc.

M. Jacobi, en Russie, et M. Spencer, en Angleterre, ayant remarqué que le cuivre qui se dépose sur l'électrode cuivre est tellement fin qu'il reproduit les plus légères inégalités de la surface de cette électrode, songèrent à utiliser ce mode de moulage, et montrèrent son utilité pratique.

L'extrême facilité du procédé le rendit accessible à quantité de personnes, et l'emploi s'en est étendu et varié à l'infini.

Nous ne songeons pas à entrer dans le détail de ces procédés, nous voulons dire seulement que la méthode la plus simple pour déposer du cuivre galvanoplastique, consiste à monter un grand élément Daniell à vase poreux. Dans la cellule intérieure est le zinc amalgamé plongeant dans une eau fortement acidulée. Dans la cellule extérieure, beaucoup plus grande, est une solution saturée de sulfate de cuivre, et des électrodes formées par des pièces de gutta-percha moulées sur le modèle (médaille ou gravure

(2) Les chiffres de M. Regnaud ne se rapportent pas à l'unité anglaise ou de la British Association; on ferait la conversion facilement: on la trouvera faite dans les tableaux à la fin de l'ouvrage.

sur bois). La portion de surface de ces moules de gutta-percha, qui est à recouvrir de cuivre, est rendue conductrice par de la plombagine en poudre impalpable étendue au moyen de brosses. Un conducteur extérieur réunit le zinc à l'électrode négative; le dépôt commence aussitôt et se fait d'abord très-lentement sur la plombagine, puis un peu plus vite sur la couche de cuivre déposée la première.

Toutes les figures qui illustrent le présent ouvrage ont été gravées sur bois, puis moulées en gutta-percha, et enfin reproduites en cuivre, comme nous venons de l'expliquer; c'est avec ces *clichés galvanoplastiques* que l'impression a été faite, et c'est la méthode universellement suivie.

On voit que la pile qui produit ce dépôt industriel est une pile d'un seul élément, et que c'est dans l'élément lui-même que le dépôt se fait.

Il est impossible d'imaginer un procédé plus simple; mais il n'est pas aussi économique qu'on le croirait à première vue, puisque, pour extraire un poids donné de cuivre du sulfate, et le déposer sur le moule, il faut consommer en outre un poids équivalent de zinc et d'acide sulfurique, sans compter le mercure nécessairement perdu dans les manipulations.

ANOMALIES DANS L'ACTION CHIMIQUE DANS LES PILES DANIELL

Nous avons dit en commençant que l'action chimique dans la pile Daniell se bornait à la dissolution du zinc, à la substitution de l'hydrogène au cuivre dans le sulfate, et au dépôt du cuivre sur l'électrode conductrice. C'est bien là en effet l'action théorique et l'action principale qui a lieu dans la pile; mais elle n'est pas la seule; nous avons montré, dans ce qui précède, qu'il y a des actions locales dans le voisinage du zinc et dépôt de cuivre sur le zinc.

Mais ce n'est pas encore tout; si l'on examine de très-près une pile Daniell (et la pile Callaud se prête très-bien à cet examen, parce qu'on voit tout au travers), on voit qu'il y a une formation continue de bulles de gaz à la surface du zinc et même sur l'électrode cuivre.

En ce qui concerne le zinc voici l'explication bien simple du dégagement de l'hydrogène:

Le zinc se trouve plongé dans du sulfate de zinc. Le zinc n'étant pas pur, il se constitue à sa surface des couples voltaïques par suite desquels le sulfate de zinc est décomposé et de l'hydrogène dégagé.

Pour l'électrode cuivre l'explication est analogue :

Les différentes parties de cette électrode plongent dans des parties du liquide inégalement saturées de sulfate de cuivre, ou même, dans des parties qui contiennent du sulfate de zinc, il se constitue un couple entre les deux liquides et l'électrode unique. Nous reviendrons, à la fin de cet ouvrage, sur les piles à électrodes identiques et nous leverons les doutes qui peuvent rester ici dans l'esprit du lecteur.

Le dégagement de l'hydrogène est beaucoup moindre sur le cuivre que sur le zinc, sans doute parce que les couples locaux qui s'y produisent ont beaucoup moins de force électromotrice.

Quoi qu'il en soit de ces explications, le fait du dégagement de l'hydrogène dans les piles Daniell n'est pas douteux ; on voit de grosses bulles gazeuses attachées à la surface du zinc et dans un calme parfait ; la nuit, par exemple, on les entend de temps à autre se dégager et crépiter à la surface.

Les actions anormales dont nous venons de parler ne sont pas les seules qui prennent naissance dans la pile Daniell ; mais ce sont les plus importantes.

CHAPITRE IV

PILES DÉRIVÉES DE LA PILE DANIELL

Introduction. — Pile à sulfate de mercure. — Affaiblissement de la pile à mercure. — Pile à sulfate de mercure sans vase poreux. — Pile à renversement de M. Trouvé. — Pile de Gaiffe. — Pile à sulfate de plomb. — Affaiblissement de la pile à sulfate de plomb. — Piles à sels divers (du type Daniell).

En remplaçant dans la pile Daniell le cuivre par un autre métal et le sulfate de cuivre par le sulfate de ce métal, on peut composer des piles présentant des qualités analogues à celle qui leur sert de type.

Plusieurs d'entre elles présentent un grand intérêt, même pratique, et nous mentionnerons d'abord rapidement deux de ces piles qui n'ont été employées qu'à des études de laboratoire et qui ne peuvent pas servir dans la pratique industrielle.

La pile au cadmium est dans ce cas : zinc, sulfate de zinc, sulfate de cadmium, cadmium. Sa force électromotrice est de 0,31 c'est-à-dire qu'elle est égale à 31 centièmes de l'unité, ou, parlant en chiffres ronds, un tiers de la pile Daniell ; tel est du moins le chiffre calculé d'après les travaux de M. Jules Regnaud.

La pile à l'aluminium est encore plus faible ; zinc, sulfate de zinc, sulfate d'alumine, aluminium. Sa force électromotrice est 0,2 soit un cinquième de celle de Daniell.

Les tableaux placés à la fin de cet ouvrage feront connaître d'autres combinaisons, sur lesquelles il est sans intérêt d'insister ici.

Nous ne voyons pas que personne ait essayé la pile zinc,

sulfate de zinc, sulfate de fer, fer; il serait intéressant de l'étudier.

Les piles que nous allons étudier maintenant sont bien aussi du type Daniell, mais elles présentent cette particularité que le sel dépolarisant est presque insoluble; il en résulte certaines particularités intéressantes à étudier.

PILE A SULFATE DE MERCURE DE MARIÉ DAVY

De toutes les piles réalisées sur le type de la pile Daniell, la plus intéressante de beaucoup est celle qu'a proposée M. Marié Davy. Elle a été très-employée et elle l'est encore dans beaucoup de cas.

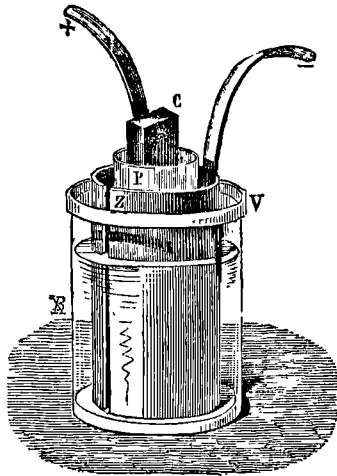
Substituons, dans la pile Daniell, au sulfate de cuivre le sulfate de mercure et au cuivre le charbon, et voilà la nouvelle pile réalisée. A vrai dire, si l'on était resté exactement dans le cadre du modèle, on aurait remplacé le cuivre par du mercure; mais la nature liquide de ce métal et son prix élevé lui ont fait préférer une électrode de charbon. D'ailleurs l'action de la pile produisant la réduction du sulfate et le dépôt du mercure métallique sur l'électrode négative ou conductrice, la différence s'efface avec le temps et on a en réalité une électrode de mercure dans lequel baigne une tige de charbon.

M. Gaugain s'est assuré que la force électromotrice de la pile ne change pas par la suppression du charbon et l'emploi du mercure seul, pourvu qu'il soit pur.

La figure 34 représente la forme qu'a donnée M. Marié Davy à son élément. Le zinc est un cylindre creux placé dans le vase de verre à l'entour du vase poreux; celui-ci contient l'électrode de charbon entouré d'une pâte liquide de sulfate de mercure. Le charbon est couronné à sa partie supérieure d'un dépôt électro-chimique de cuivre sur lequel est soudée une lame de même métal reliée au zinc de l'élément suivant. On peut également mettre aux charbons un chapeau de plomb, fondu dans un moule comme nous l'avons expliqué dans la première partie de cet ouvrage; sur ce plomb se soude également une lame de cuivre qui, par son autre extrémité, est soudée au zinc de l'élément suivant. Dans les deux cas, nous croyons qu'il est bon de tremper au préalable la tête du charbon dans un bain de paraffine pour en boucher les pores de telle sorte qu'aucun liquide ne puisse s'élever par capillarité et venir attaquer le plomb ou le cuivre.

L'action chimique, dans cette pile, est tout à fait analogue à celle de la pile Daniell ; le sulfate de mercure se réduit, une quantité équivalente de sulfate de zinc se forme, le zinc se dissout et du mercure métallique se dépose dans le vase poreux, soit à la surface même de l'électrode de charbon, soit dans la masse de sulfate de mercure. En général, dans le service télégraphique français, on emploie du sulfate d'oxydure de mercure $\text{SO}^3\text{Hg}^2\text{O}$, et, par conséquent, on met en liberté deux équivalents de mercure pour un de zinc qu'on dissout. Les cahiers des charges de l'administration française exigent que ce sel contienne 3 pour 100 d'acide libre, ce

Fig. 34.



qui a pour unique résultat, croyons-nous, de donner un peu plus de force à l'élément au moment où on le monte, et avant la formation du sulfate de zinc.

Mais il y a d'autres sulfates de mercure qui peuvent également être employés.

Le sulfate de protoxyde HgOSO^3 est fréquemment employé pour les piles médicales. Ce sel présente une particularité singulière ; au contact de l'eau, il se décompose en deux sels, l'un basique et très-peu soluble qu'on appelle turbith minéral ; l'autre acide, très-soluble qui n'a pas été analysé exactement, que nous sachions. Le turbith minéral

est une matière jaune qui a pour formule $3(\text{HgO})\text{SO}^3$; c'est donc un sel tribasique.

On peut monter des piles Marié Davy avec le sulfate de protoxyde monobasique HgOSO^3 , et même avec le sulfate tribasique seul $3(\text{HgO})\text{SO}^3$, et nous nous sommes assuré que ces deux piles ont très-sensiblement la même force électromotrice que celle dans laquelle on emploie le sulfate d'oxydure Hg^2OSO^3 .

On dit que ce dernier sel doit être préféré aux autres, parce que le turbith minéral encrasse les vases poreux à cause de sa très-faible solubilité: mais, en admettant que cela soit, les deux sels de protoxyde pourront être employés dans les piles sans vase poreux dont nous parlerons plus loin.

La pile Marié Davy présente les avantages suivants :

1° Elle a une force électromotrice très-supérieure à celle de la pile Daniell; elle est représentée par 1,5.

2° La faible solubilité du sulfate de mercure a pour effet de ne produire qu'une diffusion très-lente dans le liquide extérieur; il en résulte que les actions locales et le travail perdu ne sont pas aussi importants que dans la pile Daniell.

3° Le mercure qui se dépose sur le zinc par action locale et sans production corrélatrice d'électricité, amalgame le zinc, ou entretient son amalgamation, ce qui est utile pour empêcher l'action en pure perte de l'acide sulfurique, si on l'emploie dans la cellule extérieure.

Les défauts de la pile Marié Davy sont les suivants :

Le sulfate de mercure est un poison assez violent, le prix de ce sel est élevé et très-variable, comme le prix du mercure lui-même ;

Enfin, la pile est sujette à s'affaiblir dans certaines conditions, comme nous allons l'exposer en détail.

AFFAIBLISSEMENT DE LA PILE A SULFATE DE MERCURE

Quand la pile Marié Davy est employée pour un service télégraphique, ou pour un service intermittent, on n'aperçoit aucune variation de la force électromotrice, et la pile peut être regardée comme constante. Mais, si l'on ferme le circuit d'une manière continue, ou si les intervalles d'ouverture sont trop courts, on observe une diminution de l'intensité. Cette diminution tient à plusieurs causes qui ont été étudiées avec beaucoup de soin par M. Gaugain (1); nous

(1) *Annales télégraphiques*, Mars-Avril, 1876.

commencerons par parler de l'une d'elles que nous n'avons pas encore rencontrée dans cette étude.

Le caractère spécial que présente la pile Marié Davy, si nous la comparons à celle de Daniell, est l'insolubilité du sel mercuriel. Il faut pourtant noter que le sulfate de mercure est non pas insoluble, mais très-peu soluble, et l'on aurait grand tort d'appeler pile à un seul liquide celle que nous étudions présentement. Il y a en réalité deux liquides, la solution de sulfate de zinc et celle de sulfate de mercure. Nous avons fait, en 1860, l'expérience suivante : on préparait une solution de sulfate de mercure ; on la filtrait pour être bien sûr de ne pas avoir en suspension quelques traces de sel non dissous ; puis on montait une pile de zinc, sulfate de zinc dissous, sulfate de mercure dissous, charbon. Cette pile avait exactement la même force électromotrice qu'une pile ordinaire de Marié Davy contenant 100 gr. (ou davantage) de pâte de sel de mercure. La comparaison avait lieu par opposition, avec un galvanomètre très-sensible : aucun doute n'était donc possible.

Mais, si cette pile à solution filtrée de sulfate de mercure était appelée à fournir un courant, on la voyait s'affaiblir très-rapidement, ce qu'on comprend aisément. La très-petite quantité de sel mercuriel dissous s'épuisait rapidement, et la dépolarisation cessait de se produire ; dès lors on n'avait plus qu'une pile à un seul liquide, qui se polarisait rapidement.

C'est là en réalité ce qui arrive pour toutes les piles à sel dépolarisant peu soluble, quand elles produisent une quantité un peu grande d'électricité. Si, en effet, la consommation de sel mercuriel dissous est plus rapide que la dissolution de ce sel dans le liquide, il arrive que la dissolution s'appauvrit et finit par ne plus agir, de telle sorte que la pile n'est plus à deux liquides, mais à un seul et elle s'affaiblit par polarisation.

Nous venons d'étudier la première période de l'action de la pile ; nous allons examiner maintenant la seconde. Une fois la pile réduite à un seul liquide, elle est sujette à se polariser. Cette polarisation, suivie de très-près par M. Gaugain, se trouve sujette aux règles que nous avons indiquées dans la première partie de cet ouvrage ; elle dépend de l'intensité du courant et prend une valeur beaucoup plus grande quand l'élément considéré est polarisé par le courant fourni par d'autres éléments montés en tension avec lui ; elle dépend des dimensions du couple et de celles de l'électrode polarisée ; elle dépend du temps que dure l'expérience et de la résistance du circuit.

Ce phénomène est celui que nous avons déjà étudié plusieurs fois jusqu'ici. Mais M. Gaugain a observé une troisième période, qu'on observe aussi dans d'autres piles. Quand un élément est polarisé très-fortement, il finit par arriver à une force nulle et alors commence à se produire l'électrolyse du sulfate de zinc. Ce sel se décompose, du zinc se dépose sur le charbon, et, y trouvant du mercure, forme avec lui un amalgame de zinc qui est d'abord positif, mais qui devient bientôt négatif par rapport au zinc quand la quantité dissoute dans le mercure devient un peu notable. Dès lors, on a un élément zinc-amalgame de zinc, qui a des pôles contraires de ceux de l'élément originaire. En d'autres termes dans cette troisième période l'élément change de sens. Nous avons signalé précédemment un fait analogue comme s'étant produit pour la pile suisse à eau salée, et il est probable que la cause en est la même. Maintenant, il faut bien dire que ce renversement de pôles et ces polarisations à outrance ne se produisent pas dans la pratique normale de la télégraphie, parce que les éléments n'y sont employés que d'une manière intermittente et qu'ils ont le temps dans les intervalles de repos de se dépolariser.

Il va sans dire que l'appauvrissement de la solution de sulfate de mercure se fait d'autant plus vite que les éléments sont plus petits et contiennent moins de sel mercuriel; aussi recommande-t-on d'employer plutôt des éléments de 12 centimètres de haut; mais cela entraîne à une dépense assez grande de premier achat, et, en général, on adopte des éléments de huit centimètres qui suffisent parfaitement pour une station télégraphique peu chargée de travail.

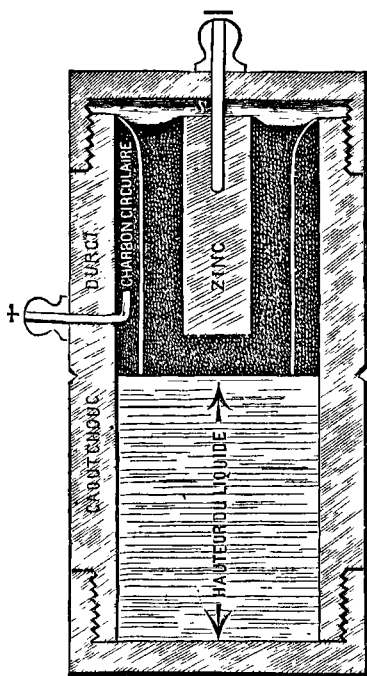
M. Gaugain recommande également d'avoir soin de maintenir le niveau des liquides sensiblement le même dans les éléments associés en tension, parce que si, dans l'un d'eux, ce niveau baisse notablement, tout se passe comme si cet élément devenait plus petit, et, comme nous venons de le dire, ce couple s'épuisera rapidement de sel mercuriel dissous et se polarisera.

PILE A SULFATE DE MERCURE SANS VASE POREUX

M. Gaugain a proposé de disposer les éléments à sulfate de mercure précisément sur le modèle de la pile Callaud. M. Beauflis a suivi la même idée et a, paraît-il, pleinement réussi en ajoutant dans la masse pâteuse de sel mercuriel des fragments de charbon de cornue concassés (volume à

volume). Ce charbon produit une sorte de drainage dans le sel et l'empêche de se tasser d'une manière qui rend, dans les piles ordinaires, la dissolution plus lente qu'il ne convient. Une pile de ce genre fonctionne avec succès depuis plusieurs mois au bureau central de l'administration française des télégraphes (2).

Fig. 35.



Nous croyons que, dans des piles de ce genre, on pourrait avantageusement employer le turbith minéral qui est moins coûteux que les autres sulfates mercuriels.

(2) Voir (*Annales télégraphiques*, Mars-Avril 1876) le mémoire de M. Lagarde sur l'emploi du charbon de cornue dans les piles. Il paraît que l'emploi du charbon concassé est favorable non-seulement dans la pile Marié-Davy à vase poreux, mais encore dans d'autres, celle à chlorure de fer et peut-être même celle de Daniell.

PILE A RENVERSEMENT DE M. TROUVÉ

M. Trouvé a disposé en vue d'applications médicales et autres un élément qui présente des avantages incontestables pour certains usages.

Cet élément est représenté en vraie grandeur par la figure 35; le vase extérieur est un cylindre de caoutchouc durci ou ébonite, fermé à ses deux extrémités par des bouchons à vis d'ébonite également. On voit, à la partie supérieure, le zinc qui est un petit cylindre fixé au centre et auquel s'attache un fil qui traverse la paroi et constitue le rhéophore négatif de l'élément. Le charbon est cylindrique, creux et placé autour du zinc. Le liquide formé d'eau et de sulfate de protoxyde de mercure SO^3HgO n'atteint pas le niveau du zinc, quand l'élément est placé debout comme le montre la figure; mais, si on le renverse ou si simplement on le couche sur le flanc, le liquide arrive au contact des électrodes et le courant commence à passer.

L'élément est, comme on voit, fermé très-hermétiquement et on n'a pas à craindre que le liquide fuie ou se répande.

Ce petit appareil est très-commode pour une foule d'usages; Il entre dans la composition d'appareils d'induction voltaïque. Il est employé pour l'explorateur électrique et divers autres appareils médicaux du même inventeur.

Fig. 36.



PILE DE GAIFFE

M. Gaiffe emploie la pile au sulfate de mercure pour ses appareils à induction voltaïque. Deux éléments sont réunis ensemble comme le montre la figure 36. Chaque élément est contenu dans une petite cuvette distincte d'ébonite, au fond de laquelle est une plaque de charbon; sur le charbon on met un peu d'eau et de sulfate de protoxyde de mercure; dans ce liquide vient baigner une petite plaque de zinc amalgamé, qu'on saisit par un petit bouton placé en

son centre. Le zinc repose sur de petits fils de platine saisis dans le moulage de l'ébonite et qui servent à établir la communication avec le charbon de l'élément suivant.

Ces piles peuvent fonctionner une heure environ ; au bout de ce temps il faudrait renouveler le sulfate. En général, d'ailleurs, on refait ce liquide chaque fois qu'on emploie l'appareil à induction et on jette l'eau et le sulfate jaune qui y reste.

PILE A SULFATE DE PLOMB

La pile à sulfate de plomb est tout à fait du même type que celle à sulfate de mercure ; c'est une pile genre Daniell à sel dépolarisateur presque insoluble : zinc, sulfate de zinc, sulfate de plomb, plomb.

Le bas prix du sulfate de plomb a conduit beaucoup de personnes à employer cette pile, mais on a fini par l'abandonner pour les raisons que nous dirons plus loin.

M. Becquerel a le premier fait usage de cette combinaison ; son électrode conductrice était ou du plomb, ou une tige de charbon, une lame de cuivre ou de fer-blanc.

M. Marié Davy, en 1860 (1), proposa une nouvelle forme qui a été abandonnée, mais qui mérite d'être mentionnée, parce qu'elle est heureusement imitée de la pile à colonne de Volta et qu'elle a été imitée à son tour dans la pile Daniell sans vase poreux de Sir William Thomson.

Les éléments de M. Marié Davy se composaient de plats en fer battu étamé, munis de tiges de fer étamé, horizontales et équidistantes. Sur le fond du plat, à l'extérieur, était soudé un disque de zinc de toute la largeur de ce fond. Dans chaque plat était mise une couche de sulfate de plomb, de quelques millimètres d'épaisseur, noyée dans de l'eau pure ou additionnée d'un peu de sulfate de zinc.

Les plats sont superposés les uns aux autres de manière que le zinc de chacun plonge dans le liquide du plat inférieur. Mais il est bon de tenir les éléments successifs à distance au moyen de supports de bois verticaux auxquels s'accrochent, à des distances régulières, les tiges des plats en fer battu.

Une pile de quarante éléments de ce genre forme une colonne de un mètre environ de hauteur.

Cette forme n'a pas été conservée ; la pile s'affaiblissait

(1) Comptes rendus de l'Académie des Sciences. *Annales télégraphiques*, 1860. Tome III.

rapidement et nous sommes porté à croire que son défaut principal était dans la trop petite quantité d'eau qu'elle contenait.

M. Edmond Becquerel a ramené la pile à sulfate de plomb à la forme habituelle des éléments à vase poreux. Il a formé une masse solide cylindrique de sulfate de plomb autour d'une tige centrale de plomb de 6 à 7 millimètres de diamètre. La consistance peut être donnée à cette masse en la mélangeant avec du chlorure de sodium (100 grammes de sulfate de plomb desséché et broyé et 20 grammes de sel marin) et en la gâchant avec une solution saturée de sel marin (50 centim. cubes). On peut également mettre autour du cylindre préalablement moulé une couche de plâtre qui fait fonction de vase poreux.

Enfin on peut employer des vases poreux ordinaires dans lesquels on met le sulfate et une lame de plomb métallique.

L'un des défauts de cette pile comparée à celle de Daniell, c'est que sa force électromotrice est près de moitié moindre ; sa résistance d'autre part est assez grande : d'où il résulte qu'il faut, pour obtenir la même intensité, un nombre double au moins d'éléments au sulfate de plomb. Par ces motifs, il semble qu'elle soit assez impropre au service des sonnettes domestiques, puisque ces appareils sont placés dans des circuits courts et peu résistants et que leurs électro-aimants eux-mêmes ont peu de résistance : il arrive que la résistance intérieure de la pile est supérieure à celle du circuit extérieur, ce qui est défavorable. Cependant c'est à cet usage que les piles en question ont été employées et on doit croire qu'elles jouaient convenablement leur rôle.

Il semble que l'économie résultant de l'emploi d'un sel peu coûteux devait être balancée par la nécessité d'employer un nombre assez grand d'éléments et par le coût d'un nombre double de verres, de zincs et de vases poreux. Cette considération a sans doute fini par frapper ; car, si nous sommes bien informé, les piles à sulfate de plomb sont graduellement abandonnées.

AFFAIBLISSEMENT DE LA PILE A SULFATE DE PLOMB

Il arrive à la pile en question précisément ce qui arrive à celle de Marié Davy ; le sulfate de plomb n'agit qu'à la condition d'être dissous ; mais cette dissolution est lente et, si la consommation d'électricité est active et par suite celle de sulfate de plomb dissous, la solution s'appauvrit, et la pile cesse d'être dépolarisée ; en d'autres termes elle s'affaiblit.

Il est probable que, si l'on faisait agir un courant assez énergique sur la pile ainsi polarisée, on arriverait à électrolyser le sulfate de zinc et à déposer du zinc sur le plomb, comme nous avons vu qu'il était arrivé dans la pile Marié Davy au cours des expériences de M. Gaugain. Cette observation est d'ailleurs sans intérêt pour la pratique, et nous ne la présentons que pour appuyer encore sur la grande similitude de la pile à sel de plomb et de celle à sel mercuriel.

Si l'on revenait à la pile à sulfate de plomb nous croyons qu'on aurait avantage à employer l'artifice indiqué par M. Beaufils pour la pile Marié Davy, c'est-à-dire à mettre des morceaux de charbon de cornue dans la masse de sulfate de plomb. On faciliterait ainsi la dissolution de ce sel qui est la condition de la dépolarisation, et, en outre, on donnerait une plus grande conductibilité à la masse qui remplit le vase poreux.

PILES A SELS DIVERS (DU TYPE DANIELL)

En substituant, dans la pile Daniell, aux sulfates de cuivre et de zinc les azotates correspondants, ou les acétates, ou les chlorures, on constitue des piles qui sont des nouvelles modifications de la pile-type.

Aucune de ces piles n'a d'intérêt pratique à cause du prix élevé des matières.

M. Jules Regnauld (1) a mesuré avec beaucoup de soin les forces électromotrices de plusieurs piles et la comparaison des chiffres qu'il a obtenus mérite de fixer l'attention.

Zinc pur.	Cuivre.	Force électromotrice.
Sulfate de zinc	Sulfate de cuivre...	175
Azotate —	Azotate —	160
Acétate —	Acétate —	175
Chlorure —	Chlorure —	175

L'égalité de ces nombres est un fait intéressant; mais on ne peut pas conclure du particulier au général et voir là une loi de la physique; d'autres mesures de M. Regnauld montrent que cette égalité ne se rencontre pas dans toutes les séries analogues de piles.

(1) *Annales de Chimie et Physique*, t. XLIV, p. 453.

CHAPITRE V

PILES A ACIDES

Pile de Grove. — Détails pratiques. — Pile de Bunsen. — Modèle français. — Amalgamation. — Montage de la pile. — Chargement de la pile. — Démontage de la pile. — Composition des liquides. — Modèle allemand. — Modèle Faure. — Force électromotrice et résistance des piles à acide nitrique. — Pile de Maynooth. — Expériences de Daniell sur l'étendue et la place des électrodes. — Pile à acide chlorique. — Pile à acide chromique. — Piles à acides divers.

Nous avons indiqué au commencement de la seconde partie de cet ouvrage comment on peut dépolariiser l'électrode au moyen de substances riches en oxygène et faciles à décomposer, notamment les acides très-oxygénés. L'expérience que nous avons rapportée alors est due à M. Grove et l'a conduit à réaliser l'une des meilleures piles connues.

PILE DE GROVE

Pour être fidèle à notre méthode d'exposition, nous devons considérer la pile de Grove comme dérivée de la pile de Volta. Dans celle-ci le zinc est attaqué par l'acide sulfurique étendu, et l'hydrogène se dégage sur l'électrode conductrice, cuivre, platine ou charbon. Si, autour de cette électrode de platine, on met de l'acide nitrique, cet acide se décompose, abandonne de l'oxygène qui forme de l'eau avec l'hydrogène polarisant, et dégage du bioxyde d'azote; la pile ainsi modifiée se trouve être sans polarisation ou, autrement dite, constante. C'est la pile de Grove; elle date de 1839.

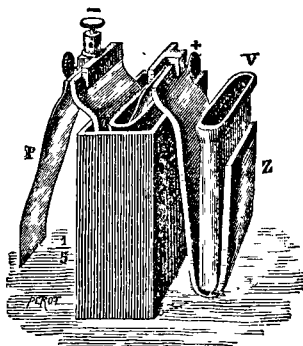
En réalité, ce qu'on appelle communément pile de Grove,

c'est celle dans laquelle l'électrode conductrice est de platine ; mais on comprend que l'idée de M. Grove est une idée générale et qu'il était facile de la modifier.

Cette pile est, sous sa forme habituelle, composée comme suit (figure 37) :

Un vase de porcelaine de forme carrée sert de récipient extérieur ; on y met un zinc bien amalgamé de la forme d'un U ; entre les deux lames de zinc ainsi jointes par leur partie inférieure, on place un vase poreux dans lequel se loge la lame de platine très-mince qui forme l'électrode conductrice ; de l'eau acidulée à l'acide sulfurique est mise avec le zinc dans la cellule extérieure ; de l'acide nitrique fumant est versé dans le vase poreux. La liaison des éléments se fait

Fig. 37.



au moyen de pinces qui pressent le bord supérieur du platine contre la partie saillante du zinc de l'élément voisin.

Telle est la forme des éléments de Grove employés aujourd'hui en Angleterre, et il est intéressant de la faire connaître parce qu'elle y est en usage à l'exclusion de la forme dite de Bunsen dont nous parlerons tout à l'heure et qui est exclusivement adoptée en France.

On emploie en Allemagne une autre disposition de la pile de Grove qui a été proposée par M. Poggendorff (1). Le vase poreux est cylindrique ; le platine est arrangé en S de manière à présenter une grande surface ; cette feuille de platine est portée sur un bouchon de porcelaine qu'elle traverse et

(1) Wiedemann, *Die Lehre vom Galvanismus und Elektro-magnetismus*. — Brunswick, 1874, 2^e édition, page 440.

qui ferme à peu près complètement le vase poreux. Cette disposition est représentée (fig. 38 et 38 bis). Nous n'y insisterons pas, parce que nous croyons qu'en Allemagne la pile de Grove est peu employée et qu'on lui préfère généralement, comme en France, la pile dite de Bunsen.

Autant que possible, en effet, nous cherchons à faire connaître les piles qui, dans un pays ou dans un autre, sont d'un usage répandu, plutôt que des combinaisons séduisantes, mais non consacrées par la pratique.

Fig. 38.

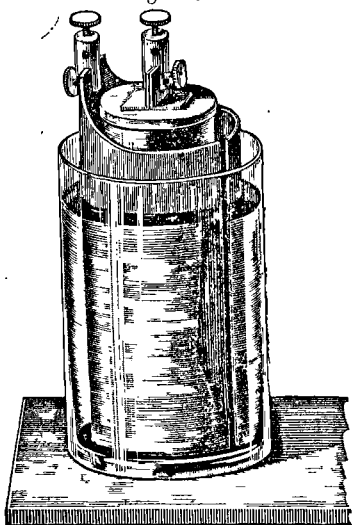
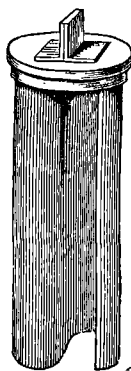


Fig. 38 bis.



ACTIONS CHIMIQUES DANS LA PILE DE GROVE

Nous avons dit que le zinc s'oxydait aux dépens de l'eau et formait du sulfate; que l'hydrogène de l'eau ainsi décomposée réduisait l'acide azotique AzO^3 et produisait du bioxyde d'azote AzO^4 . Ce dernier gaz, au contact de l'air, se transforme comme on sait en acide hypo-azotique AzO^4 reconnaissable à sa couleur et à ses propriétés suffocantes. Il est absolument certain que les piles de Grove sont productrices d'acide hypoazotique; dès lors il paraît certain que la décomposition de l'acide nitrique produit bien du bioxyde d'azote comme

nous l'avons dit plus haut, mais on ne peut pas conclure que cette forme de la décomposition se produise seule. Au contraire, il est probable qu'en même temps il se produit de l'acide azoteux AzO^3 . Cela paraît résulter de considérations théoriques dans le détail desquelles nous ne pouvons pas entrer, mais qu'on trouvera exposées avec une parfaite clarté dans le traité d'électricité de M. Gavarret, t. II, p. 446.

D'autres actions prennent naissance dans l'élément et on peut y constater la formation d'ammoniaque; si, en effet, une fois les liquides de la pile épuisés, on les met à part et qu'on les évapore, on observe que l'addition de chaux dans la liqueur concentrée produit un dégagement abondant de gaz ammoniac. Cela prouve que, si une portion de l'hydrogène s'est combinée à l'oxygène de l'acide nitrique pour faire de l'eau, une autre portion s'est combinée avec l'azote pour faire de l'ammoniaque (1).

On n'a malheureusement pas encore étudié complètement la pile au point de vue chimique et on ne sait pas au juste ce qui s'y passe. Pour tirer la question au clair, il faudrait recueillir les gaz qui sont dégagés par la pile, séparément pour chacune des deux cellules et analyser ensuite les gaz et les matières laissées dans le liquide.

DÉTAILS PRATIQUES

M. Wigner indique les dimensions suivantes pour les électrodes de platine : longueur 13 cent., largeur 5 1/2 cent.; nous croyons qu'en général, on en emploie de moins grandes en Angleterre.

Il ne faut pas employer du platine trop mince, on finit en effet par augmenter la résistance des éléments d'une manière nuisible aux résultats qu'on veut obtenir.

Il ne paraît pas y avoir d'inconvénient sérieux à faire toucher le vase poreux au zinc, et, d'autre part, il est très-important de diminuer autant que possible, la distance des électrodes et par suite la résistance des éléments.

La forme en U donnée au zinc n'est pas très-économique, parce qu'il se coupe toujours à la partie inférieure avant d'être usé en haut. M. Wigner a proposé de mettre du mercure au fond du vase de porcelaine et de mettre deux plaques de zinc, l'une à droite, l'autre à gauche du vase po-

(1) Daniell's, *Introduction to Chemical Philosophy*, 2^e édition, page 474.

reux, qui se trouvent reliées par le mercure du fond ; cette disposition, que nous avons déjà indiquée pour d'autres piles, permet d'user beaucoup plus complètement les zincs.

Nous donnerons des détails pratiques plus étendus en parlant de la pile Bunsen qui est employée en France à l'exclusion de celle de Grove.

PILE DE BUNSEN

Dès le début, M. Grove avait songé à substituer au platine du charbon de bois ou même du charbon de cornue, et quelques essais avaient été faits publiquement à Londres ; mais ils avaient été oubliés, quand M. Bunsen, en 1843, eut la même idée et réussit à la répandre.

Sans plus insister sur l'histoire de cette invention, nous décrirons d'abord la pile Bunsen telle qu'on l'emploie en France et ensuite la forme usitée en Allemagne et qui se rapproche de celle originairement proposée par M. Bunsen.

MODÈLE FRANÇAIS (Fig. 39).

Le vase extérieur est de grès vernissé ; il est ainsi plus solide qu'en verre, et cette considération est importante pour une pile qu'on a souvent à installer impromptu, à transporter à des distances plus ou moins grandes, etc. Pour les piles qui sont destinées à rester toujours dans un même laboratoire il n'y a aucun inconvénient à employer des vases de verre ; mais il n'y a pas non plus grand avantage de prix, et, en France du moins, on emploie presque toujours le grès vernissé. Il faut éviter la faïence qui est sujette à craqueler, parce que l'acide pénètre dans les fentes de l'émail, désagrège le corps du vase, le rend très fragile et finit par le traverser et le rendre perméable aux liquides.

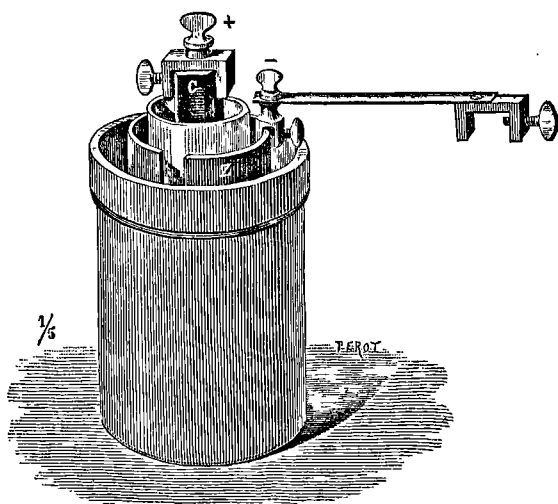
Le zinc est formé d'une feuille de zinc de quatre millimètres d'épaisseur enroulée en cylindre. Il doit être bien amalgamé ; grâce à cette précaution, on peut, dans certains cas, laisser les zincs vingt-quatre heures dans l'eau acidulée sans qu'ils s'y dissolvent sensiblement.

Quelques personnes soudent à ces zincs une lame de cuivre rouge qui constitue le rhéophore négatif de l'élément ; il faut avoir soin de river l'une à l'autre ces deux pièces au moyen d'un rivet de cuivre rouge, parce que,

sans cette précaution, le mercure finit par les détacher l'une de l'autre. Mais aucune de ces dispositions ne doit être recommandée; il faut employer des zincs un peu plus hauts que le vase de grès, et y attacher une pince qu'on serre avec une vis à tête plate; cette manière de procéder a les avantages suivants :

1° chaque fois qu'on monte la pile on nettoie avec du papier émeri double zéro la partie de la presse qui est en contact avec le zinc (et seulement celle-là), c'est une opéra-

Fig. 39.



tion très-vite faite et qui garantit à l'opérateur un bon contact dans les points par où passe le courant;

2° Quand les zincs commencent à s'user par leur partie inférieure, après un certain nombre de fois qu'on a fait fonctionner la pile, on peut les retourner et mettre en bas la partie qui avait été d'abord en dehors du liquide. De cette manière on arrive à user plus régulièrement et plus complètement les zincs, avant d'être obligé de les renouveler ;

3° Les zincs ainsi réduits à un cylindre sans aucune pièce y attachée, sont plus faciles à emballer et exigent des caisses de transport moins grandes.

Le vase poreux se place au milieu du zinc et doit avoir à peu près la même hauteur ; il doit être très-poreux et permettre une facile communication des liquides qu'il sépare.

Le charbon enfin est un prisme à base quadrangulaire, taillé dans du charbon de cornue ; il doit dépasser le vase poreux afin de donner prise à la pince qui, par son extrémité large, vient s'y attacher, tandis que l'extrémité étroite pince le zinc de l'élément suivant. Nous avons expliqué tout à l'heure les avantages de ces pinces ; nous répétons seulement ici que, chaque fois qu'on monte la pile, il faut nettoyer au papier émeri 00 les faces de cette pince qui touchent au charbon pour assurer un bon contact.

Avant les pinces, on était obligé d'employer divers moyens plus ou moins défectueux pour attacher le rhéophore au charbon : tantôt on enfonçait un bouchon de cuivre légèrement conique dans un trou pratiqué au centre du charbon ; tantôt on déposait du cuivre sur la tête du charbon et on soudait à ce cuivre galvanoplastique une bande de cuivre ; tantôt on employait quelques-uns des autres procédés que nous avons indiqués dans la première partie de cet ouvrage.

Tous présentaient des inconvénients plus ou moins marqués, et nous n'hésitons pas à dire qu'il faut les rejeter et adopter exclusivement les pinces à vis qui sont, depuis bien des années déjà, employées par les personnes qui font le plus et le mieux la lumière électrique. Nous insistons sur cette recommandation parce qu'il suffit d'un seul mauvais contact pour faire perdre une notable partie de son énergie à une pile de 50 à 60 éléments.

AMALGAMATION DES ZINCS

Nous avons déjà dit plus haut qu'il est nécessaire d'amalgamer les zincs ; si l'on néglige cette précaution avec des acides concentrés, la pile dégage des gaz chargés de vapeurs acides qui rendent la surveillance extrêmement pénible aux opérateurs et sont même nuisibles à la santé.

Nous avons également dit que l'amalgamation du zinc le rend plus électro-positif et que par suite elle augmente la force électromotrice des éléments ; c'est ce que l'inspection des tables à la fin du volume montre bien nettement.

Il est donc nécessaire de faire cette opération avec grand soin et la forme simple et régulière des zincs décrits plus haut s'y prête fort bien.

Pour qu'un zinc s'amalgame bien, il faut qu'il soit bien décapé ; voici comment nous conseillons de procéder :

Dans un seau ordinaire de bois on met de l'eau acidulée au douzième à une hauteur telle que les zincs qu'on y place debout passent un peu le niveau du liquide, afin qu'on puisse les prendre sans plonger les doigts dans l'acide. On met trois zincs à la fois dans le seau, afin que chacun reste dans l'eau à décaper le temps nécessaire à l'amalgamation des deux autres. On établit un roulement de la manière suivante : chaque fois qu'on enlève un zinc pour l'amalgamer, on le remplace dans le seau par un nouveau, afin qu'il y en ait toujours trois au décapage ; on a au préalable retourné les deux zincs qui étaient dans le seau pour que la partie laissée hors du liquide y baigne à son tour.

La cuvette à amalgamer proprement dite présente la forme d'une portion de cylindre ; elle est un peu plus longue que les zincs auxquels elle doit servir. Cette forme est la plus rationnelle, car c'est celle qui comporte l'emploi de la moindre quantité de mercure. On descend les zincs dans la cuvette, avec précaution, la fente tournée vers le bas, pour faciliter l'arrivée du mercure à l'intérieur du cylindre ; puis on le fait tourner une ou deux fois avec lenteur pour bien assurer l'amalgamation de la surface tout entière. Au moment de retirer le zinc de la cuvette on le penche légèrement pour faire écouler le mercure superflu ; on l'enlève ensuite en le tenant horizontalement et la fente en haut pour ne pas laisser tomber et perdre quelques gouttes de mercure qui pourraient autrement s'échapper de l'angle.

Enfin on place le zinc debout dans un baquet vide qui en peut contenir un grand nombre et au fond duquel on retrouve après coup, une certaine quantité de mercure qui a coulé de chacun des zincs.

La cuvette à amalgamer est en fonte de fer émaillée ; elle a ainsi à la fois toute la solidité et toute l'inaltérabilité nécessaires.

L'amalgamation des zincs doit être faite peu d'heures avant le moment de monter la pile, et refaite à nouveau chaque fois qu'on réemploie la pile, fût-ce à 12 heures d'intervalle.

Le décapage demande un peu plus de temps quand les zincs ne sont pas neufs, et quand ils sont couverts de couches salines assez adhérentes qui restent des opérations antérieures.

MONTAGE DE LA PILE

Cette opération demande à être faite avec beaucoup de méthode s'il s'agit d'une pile de 50 à 60 éléments comme il convient de l'employer pour la lumière électrique.

Il faut placer les vases de grès à une petite distance les uns des autres de manière qu'ils ne se touchent pas et que les pinces soient à bonne longueur pour établir la liaison ; il faut les mettre sur une seule ligne ou sur deux lignes, ou en cercle, si on dispose d'un emplacement suffisant ; il faut éviter autant que possible, de les mettre sur quatre rangées parce que le remplissage et la vidange sont plus difficiles. Il faut, si possible, placer les éléments sur une table recouverte de carreaux de faïence comme il y en a souvent dans les laboratoires, ou mieux encore sur des baguettes de verre (comme le recommande M. Wigner) ; au pis aller, on disposera les vases sur des planches en bois sec, et on évitera, si faire se peut, de les mettre sur le sol en plein air. On comprend, en effet, qu'il est utile de supprimer toutes les pertes ou communications anormales entre les éléments, comme il s'en produit si les vases sont humides, ou placés sur un sol humide, et s'ils se touchent les uns les autres. On a une preuve frappante de l'existence et de l'importance de ces pertes dans le fait suivant qui se produit toutes les fois que les précautions d'isolement indiquées plus haut n'ont pas été prises : on éprouve une sensation douloureuse en touchant un seul des pôles de la pile à cause du courant qui passe par le sol sur lequel on se tient.

Ces communications se produisent parce que les surfaces des vases et des supports se couvrent de vapeur d'eau et de vapeurs acides, qui se dégagent abondamment dans les éléments tant à cause de la température élevée à laquelle ils se maintiennent, qu'à cause de l'action chimique même qui s'y produit.

Les vases de grès une fois placés avec le soin que nous venons de dire, on y met les zincs, les vases poreux et les charbons qu'on a armés au préalable de leurs pinces respectives. On procède alors à l'attache des zincs qu'on serre dans les pinces, de manière à former une chaîne continue commençant par un charbon (pôle positif de la pile), et finissant par un zinc (pôle négatif de la pile).

Il faut placer les pinces en dehors par rapport à l'opérateur, pour qu'il ne soit pas gêné par elles dans le travail du versement des liquides.

La première et la dernière pince portent une borne à leur partie supérieure dans laquelle on serre les fils conducteurs qui aboutissent d'autre part aux appareils destinés à recevoir le courant.

La pile peut être ainsi montée sans inconvénient plusieurs heures avant le moment de s'en servir, puisqu'elle ne contient pas encore de liquides.

CHARGEMENT DE LA PILE

Si les vases poreux sont neufs, il est utile de charger les éléments une heure ou deux avant le moment d'employer la pile, afin que les vases poreux aient le temps de se laisser pénétrer par les liquides.

Si, au contraire, les vases poreux ont déjà servi, ils ont retenu dans leurs pores des liquides acides, et il suffit de charger la pile une demi-heure ou même un quart d'heure avant de la faire fonctionner, surtout si on a besoin de la faire travailler plus de trois ou quatre heures.

Il importe que le chargement des vases se fasse dans le moindre temps possible, pour que les premiers chargés ne soient pas dans des conditions notablement différentes des derniers ; aussi faut-il prendre ses dispositions à l'avance et employer les moyens les plus expéditifs pour verser les liquides.

Il faut préparer l'eau acidulée dans un grand baquet, de manière à avoir le même liquide dans tous les vases extérieurs ; on y verse trente-trois pots (1) d'eau pure et trois pots d'acide sulfurique du commerce à 66 degrés. On verse d'abord l'eau dans le baquet, et on y ajoute ensuite l'acide sulfurique lentement et en tournant de manière à rendre le mélange aussi homogène que possible ; ce mélange s'échauffe beaucoup, comme on sait ; si l'élévation de la température s'accuse comme trop forte, on arrête le versement de l'acide, et on agite le liquide du baquet avec un bâton de bois ou une baguette de verre, ou encore avec un des zincs amalgamés de la pile.

Ce mélange peut être préparé sans inconvénient plusieurs heures d'avance ; mais il n'y a pas d'inconvénient non plus à l'employer avant son refroidissement, il y aurait plutôt avantage ; il importe seulement qu'il soit bien homogène, ou autrement dit bien mélangé.

En général on puise le liquide dans le baquet avec une cruche, et on le verse dans un entonnoir qu'on tient à la main au-dessus des vases ; ce procédé est très-fatigant pour l'opérateur, et il lui faut une grande attention pour verser le liquide jusqu'à un même niveau dans chaque vase. Aussi croyons-nous devoir recommander l'emploi d'un siphon en caoutchouc dans le genre de celui que nous avons décrit à

(1) Nous parlons ici des pots de grès ou vases extérieurs des éléments qu'on a en grand nombre sous la main.

propos de la pile Callaud (1). Le tube de caoutchouc est terminé à une de ses extrémités par un bout de tube de verre ou d'ébonite qui peut être aplati au bout pour pénétrer plus facilement dans les vases entre le zinc et la paroi. A l'autre bout du tube de caoutchouc, il est à propos de placer une *embouchure* d'ébonite qui soutient une forte rondelle de plomb ; grâce à ce poids, l'embouchure descend au fond du réservoir dans lequel le siphon prend le liquide pour le remplissage des éléments. Pour que l'écoulement se fasse sans trop de lenteur, il faut que le réservoir soit à un niveau d'un mètre plus élevé environ que les éléments ; on tient le tube de caoutchouc à la main, tout près de son extrémité inférieure ; pour arrêter l'écoulement, on serre le tube entre les doigts ; pour obtenir l'écoulement, on n'a qu'à le desserrer. Ce système dispense d'un robinet, produit un arrêt instantané et permet de régler, à quelques millimètres près, le niveau du liquide dans les éléments.

On peut amorcer le siphon comme fait M. Bernier (entretien de la pile Callaud) :

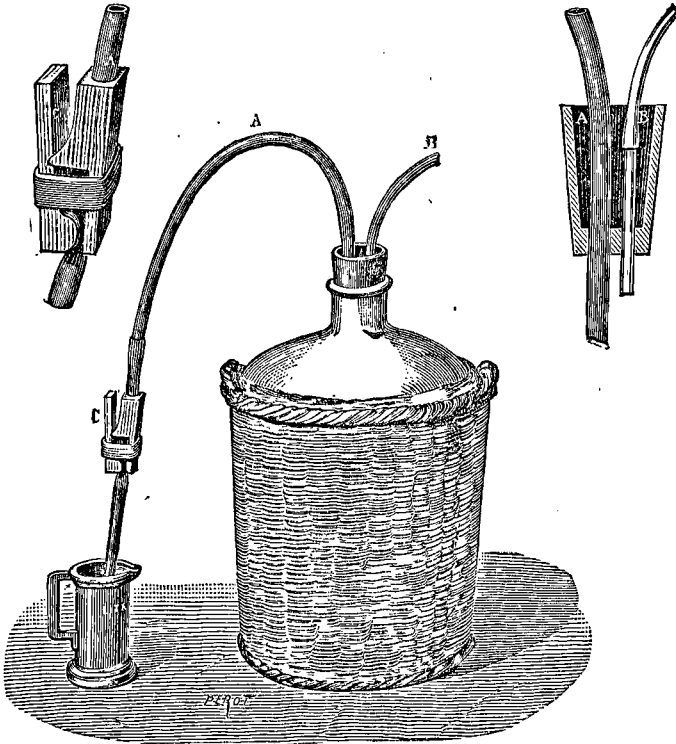
On tient à la main les deux extrémités du siphon qui pend au-dessous ; puis avec une carafe on verse de l'eau dans l'*embouchure*, jusqu'à ce qu'elle apparaisse aux deux extrémités ; le siphon une fois plein, on renverse l'embouchure dans le réservoir à eau acidulée, on laisse couler dans un vase quelconque une certaine quantité de liquide pour purger le siphon de l'eau pure qu'il contient, et, dès lors, tout est prêt pour le versement du liquide ; on transporte, comme nous l'avons dit, le bec du siphon successivement au-dessus de chaque vase de grès, on laisse couler jusqu'à ce que le niveau voulu soit atteint, et on arrête, à quelques gouttes près, quand le vase est suffisamment chargé, en pinçant le caoutchouc. L'opération terminée, il faut rincer le tube, autant que possible avec de l'eau contenant un peu d'ammoniaque, moyennant quoi il pourra servir longtemps.

Pour verser l'acide nitrique, on peut faire usage d'un entonnoir et d'une bouteille ; on peut également employer une *vase florentin* (vase de verre pourvu d'un bec extérieur partant du bas et très-semblable au bec d'une théière). On peut enfin employer le siphon en procédant comme nous l'avons dit pour l'eau acidulée ; mais, pour l'acide nitrique, nous recommanderions de préférence le mode d'amorçage

(1) L'idée du siphon paraît pour la première fois, croyons-nous, dans un mémoire de Georges Wigner, *Philosophical Magazine*, juin 1868, que nous avons traduit pour le *Journal des Télégraphes* (numéro du 15 juillet 1868).

indiqué par M. Wigner ; la quantité de liquide étant moindre, on le met dans un grand flacon bouché ; le bouchon est traversé par le tube du siphon qui va jusqu'au fond du liquide, et par un autre tube qui descend à peine et n'atteint pas le niveau supérieur de l'acide. En soufflant dans ce se-

Fig. 39 bis.



cond tube, on pousse le liquide dans le siphon, et on l'amorce.

Par l'emploi du siphon, une personne seule peut charger 50 à 60 éléments en 20 ou 25 minutes.

Il peut être utile d'employer avec le siphon une pince comme celles des pipettes de Mohr, qui serrent le tube de caoutchouc d'une manière permanente, de manière que la

pression des doigts est nécessaire pour laisser couler le liquide. Ce petit engin additionnel est particulièrement commode si, par suite d'un accident quelconque, on est obligé d'interrompre le chargement; il maintient, en effet, le siphon amorcé sans qu'on ait aucune précaution à prendre.

La figure 39 *bis* représente le vide-touries de M. Lufbery qui peut être employé avec avantage au chargement des piles. Le bouchon spécial représenté à part, en coupe, à droite de la figure, est un bouchon de caoutchouc très-conique et creux à l'intérieur; cette disposition particulière permet de le placer sur tous les goulots de touries malgré leur diamètre inégal et les imperfections de leur forme.

Ce bouchon est traversé par le tube A qui sert à la vidange et le tube B qui sert à amorcer le premier en soufflant sur la surface du liquide.

Le robinet qui termine le tube A et qui est représenté à part, à gauche de la figure, est fermé à ressort par la jarretière de caoutchouc qui l'entoure; on l'ouvre en pinçant entre les doigts à la partie supérieure en C. Il se referme de lui-même dès que la pression des doigts cesse de s'exercer.

Des appareils analogues sont employés dans tous les laboratoires dans lesquels on a des piles à monter; nous les considérons comme indispensables.

DÉMONTAGE DE LA PILE

Cette opération finale a une grande importance sur le succès au point de vue de l'économie. Il est clair qu'à partir du moment où la pile n'est plus utilisée, il y a intérêt à arrêter l'usure des zincs et des acides.

Il est d'autant plus nécessaire d'avoir une méthode très-arrêtée à l'avance pour faire cette opération, qu'elle se fait quelquefois à une heure avancée de la nuit, avec un éclairage défectueux et après une soirée assez fatigante.

Il faut avoir, tout préparé à l'avance, un baquet d'eau claire dans lequel on jette les zincs et les pinces à pile; si l'on a le temps, on peut enlever ensuite les zincs et les faire égoutter, mais il n'y a aucun inconvénient à les laisser passer la nuit dans l'eau, non plus qu'aux pinces.

Il faut ensuite enlever les charbons et les placer bien rangés dans une terrine *ad hoc*; il vaut mieux ne pas les passer dans l'eau, mais au contraire les laisser imbibés d'acides; ils n'en fonctionneront que mieux plus tard.

Il faut ensuite vider les vases poreux; on met un entonnoir

à la bouteille ou tourie destinée à recevoir l'acide et on verse le contenu des vases poreux dans l'entonnoir; c'est là la partie la plus pénible du travail, parce que des vapeurs très-abondantes se dégagent, qui provoquent une toux très-violente, si l'on ne prend pas de grandes précautions pour s'en tenir à l'écart.

Cela fait, la besogne urgente est terminée; car, s'il y a intérêt à conserver l'acide nitrique, il est à peu près impossible de garder et d'utiliser l'eau acidulée à l'acide sulfurique, qui peut rester une nuit ou même davantage, dans les vases de grès sans aucun inconvénient.

L'acide nitrique peut être utilisé, si la pile n'a fonctionné que trois heures ou environ. En le mélangeant avec de l'acide neuf, on peut l'employer encore une fois dans la même pile pour la même durée; mais il vaut mieux encore vendre cet acide à certains industriels qui l'utilisent comme mordant et qui n'ont pas besoin d'acide neuf.

Pour terminer, il faut encore jeter l'eau acidulée et vider complètement les vases, — sécher les zincs après les avoir fait bien égoutter, — sécher les pinces à pile en les mettant dans une boîte avec de la sciure de bois — et enfin vider les baquets et autres ustensiles qu'on a mis en œuvre.

Il est fort difficile, dans une opération aussi longue, et à moins d'en avoir une très-grande habitude, de ne pas se brûler le bout des doigts avec les acides; aussi doit-on recommander de faire usage de gants de caoutchouc pendant tout le travail.

Il est utile également d'avoir à sa portée un peu d'ammoniaque pour y plonger la main en cas d'accident ou pour en mettre sur une tache qu'on se serait faite à ses vêtements.

On voit, en somme, que l'emploi d'une grande pile de Bunsen ou de Grove entraîne un travail long et pénible, surtout s'il se fait impromptu dans un endroit nouveau, beaucoup moins s'il se fait dans un laboratoire *ad hoc* où l'on a tout sous la main de longue date, et où la même opération a déjà été faite souvent.

Quand on fait l'opération dans une chambre, il faut absolument prendre ses dispositions pour un entraînement rapide des vapeurs acides; sans cela il serait impossible d'achever le chargement et même de pénétrer dans la pièce.

Quelques personnes préfèrent faire usage d'un appareil respiratoire comme celui de M. Gallibert, au moyen duquel on peut séjourner dans un espace rempli de gaz dangereux sans aucune incommodité.

Pour que les zincs se conservent bien dans l'intervalle, souvent fort long des expériences, il faut les sécher soigneusement et les placer debout les uns au-dessus des autres, ne se touchant que par quelques points de contact. Quant aux vases poreux et aux charbons, il n'y a, comme nous l'avons dit, aucun avantage à les rincer, mais plutôt à les laisser imbibés des acides de la pile qui les rendront plus conducteurs dès le début, lors de leur emploi ultérieur.

COMPOSITION DES LIQUIDES

Nous avons dit d'une manière générale qu'on met de l'eau acidulée à l'acide sulfurique avec le zinc et de l'acide nitrique avec le charbon; mais chaque opérateur a son liquide à lui et quelques-unes de ces formules méritent d'être discutées.

Pour l'acide sulfurique, nous avons déjà dit, dans la première partie, que le mélange le plus conducteur est celui qui a pour densité 1,215 et qui se compose de 30 parties d'acide monohydraté et de 70 d'eau, et que nulle part on n'emploie cette liqueur trop concentrée. En général, on fait usage de liquides contenant de 8 à 12 parties en poids d'acide sulfurique pour 100 de mélange, et dont la conductibilité ne s'écarte pas beaucoup du maximum. En pratique les poids étant moins faciles à apprécier que les volumes, on est conduit à employer les mélanges suivants : 1 volume d'acide pour 6 d'eau (Wigner), ou 3 volumes d'acide à 66° pour 33 volumes d'eau, suivant les habitudes françaises.

La force électromotrice diminue (en même temps que la résistance augmente), quand la proportion d'eau augmente à partir de la densité 1,215, comme on le verra par le tableau des expériences de M. Poggendorff.

En général, on emploie dans les vases poreux de l'acide nitrique du commerce marquant 40° au pèse-acides; la force électromotrice de la pile diminue notablement avec la densité de l'acide nitrique.

Quelques personnes, M. Wigner (1) notamment, remplacent l'acide nitrique par un mélange de deux parties en poids d'acide nitrique (1,360 poids spécifique) et de cinq d'acide sulfurique (1,845 poids sp.) Il augmente la proportion d'acide nitrique jusqu'à 3 $\frac{1}{2}$ parties, si la pile doit fonctionner plus de quatre ou cinq heures.

Il est vrai que les expériences de M. Wigner ont toujours

(1) *Philosophical Magazine*. Juin 1868.

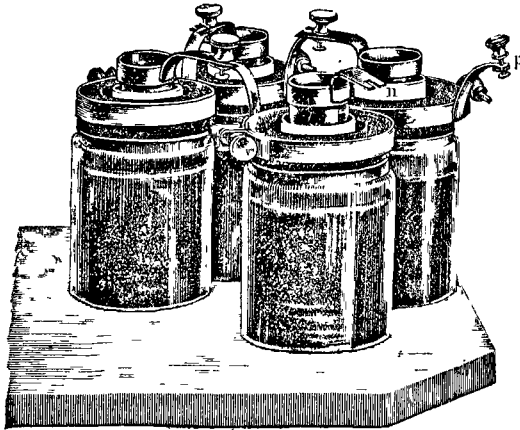
porté sur la pile de Grove, seule employée en Angleterre; mais il paraît certain que les résultats qu'il a obtenus le seraient également avec des piles à charbon.

L'économie qui résulte de l'emploi du mélange de Wigner est évidente, car l'acide sulfurique coûte beaucoup moins cher que le nitrique.

M. Leroux (1) a étudié cette question dès 1853 et il expose ainsi les faits qu'il a dégagés de ses expériences :

« On peut économiser très-notablement la dépense d'acide
« azotique dans la pile Bunsen en lui substituant de l'acide
« sulfurique concentré, auquel on a ajouté un ou deux
« vingtièmes d'acide azotique. L'acide sulfurique agit évi-

Fig. 40.



« demment comme déshydratant et amène l'acide nitrique à
« un état dans lequel sa décomposition est plus facile que
« lorsqu'il se trouve en présence d'une grande quantité
« d'eau.

« L'acide sulfurique pouvant déshydrater d'une manière
« convenable son volume environ d'acide azotique du com-
« merce, qu'on y ajoute successivement, on peut, avec son
« aide, utiliser presque complètement une quantité donnée
« d'acide nitrique, qui, employée seule, à la manière ordi-
« naire, devra être rejetée longtemps avant d'être épuisée
« complètement. »

(1) *Comptes rendus*, 1853, tome XXXVII, page 588.

MODÈLE ALLEMAND

A l'origine, M. Bunsen avait placé le charbon dans la cellule extérieure et lui avait donné la forme d'un cylindre creux dans lequel se plaçait le vase poreux. Le zinc amal-

Fig. 41.

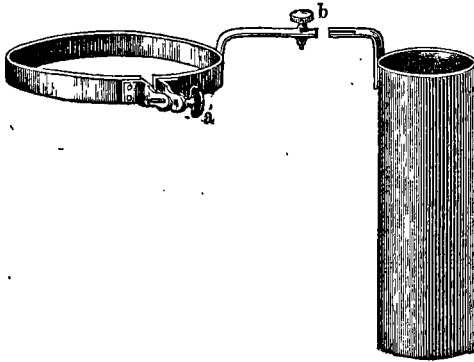
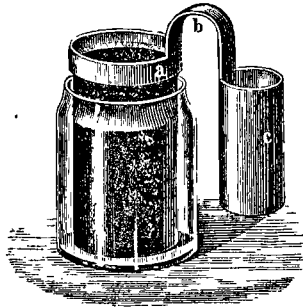


Fig. 42.



gamé était dans la cellule intérieure avec l'eau acidulée. Cette forme a été conservée en Allemagne et abandonnée en France.

Les figures 40, 41 et 42 copiées dans le grand ouvrage de Wiedemann représentent l'élément proprement dit de Bunsen, avec un zinc cylindrique creux (zinc laminé). Le

vase de verre est rétréci à l'embouchure pour que l'évaporation de l'acide nitrique, soit moins rapide.

Quelquefois, au cylindre de zinc creux, on substitue un cylindre plein de zinc fondu. M. Siemens, enfin, préfère un zinc également fondu dont la section est une croix.

Le zinc plein paraît avoir l'inconvénient de trop réduire l'espace occupé par l'acide sulfurique étendu et, par conséquent, la quantité de cet acide; les deux autres dispositions semblent préférables.

On peut se demander quelle est la meilleure, de la disposition employée en Allemagne ou de celle adoptée en France?

Le modèle allemand contient plus d'acide nitrique et cela peut avoir pour effet d'augmenter et de prolonger la constance de l'élément. A cela près nous croyons que le modèle français mérite la préférence; parce que, dans l'autre le charbon est plus coûteux, les attaches aussi plus coûteuses, le zinc moins commode à amalgamer à cause de la queue de cuivre qui y est soudée, et la dépense à faire en acide plus grande.

MODÈLE FAURE

Les ouvrages anglais signalent un modèle de pile à charbon dont la particularité principale mérite une mention. Le charbon proposé par Faure⁽²⁾ présente la forme d'une bouteille fermée par un bouchon de même substance. Ce charbon joue à la fois le rôle de vase poreux et d'électrode; l'acide nitrique est à l'intérieur, et les vapeurs qui s'en dégagent ont pour effet de pousser le liquide dans les pores du charbon où il produit la dépoliarisation. Cette forme doit avoir été rarement employée; nous ne l'avons jamais vue et aucun ouvrage, à notre connaissance, n'en a donné une description plus complète, ni une figure. Elle mériterait peut-être d'être étudiée, elle paraît devoir présenter des avantages d'économie et elle supprime les vapeurs d'acide nitrique qui rendent la pile Bunsen si gênante et on peut dire si dangereuse pour les hommes qui ont un grand nombre d'éléments à conduire.

⁽²⁾ *Electricity and Magnetism*. Fleming Jenkin. London, 1873. Page 227.

FORCE ÉLECTROMOTRICE ET RÉSISTANCE DES PILES A ACIDE
NITRIQUE

Tous les physiciens sont d'accord que la pile Bunsen a une force électromotrice un peu moindre que celle de Grove ; la différence est fort petite.

Quant à celle de Grove, elle varie avec la concentration des acides de 1.812 à 1.512, comme il résulte d'expériences de M. Poggendorff.

Quant à la résistance, elle est très-faible ; et, si l'on prend pour terme de comparaison une pile Daniell, on trouve que la résistance varie de 4 à 10 ohms, et, pour le Grove, elle est inférieure à $\frac{1}{4}$ d'ohm, du moins au début. Au bout de quelques heures, la résistance se trouve beaucoup augmentée ; mais, si les liquides n'ont plus la même composition, on ne peut plus considérer la pile comme pile de Grove. Nous l'avons d'ailleurs déjà dit plusieurs fois : la résistance des éléments est tellement variable qu'on ne peut donner à cet égard aucune indication précise. On peut seulement donner une idée générale de la valeur de cette résistance pour chaque type d'élément et remarquer, par exemple, que si l'on veut remplacer des couples de Bunsen par des Daniell, il est facile d'obtenir la même force électromotrice en doublant le nombre des éléments ; mais il est beaucoup plus difficile d'obtenir une résistance aussi faible. Il faut pour cela employer des électrodes d'une très-grande surface et les placer très-près l'une de l'autre. C'est là ce qu'a fait M. Carré, comme nous l'avons montré au chapitre II, il remplaçait trois éléments Bunsen par cinq Daniell.

PILE DE MAYNOOTH

On peut remplacer le charbon des piles Bunsen par du fer sans diminuer sensiblement la force électromotrice ; on peut composer la pile de la manière suivante :

Un pot de fonte de fer reçoit un vase poreux dans lequel on met le zinc amalgamé et l'acide sulfurique au dixième ; dans la cellule extérieure, on met de l'acide nitro-sulfurique, c'est-à-dire un mélange de trois parties en poids d'acide nitrique et une d'acide sulfurique. La fonte sert à la fois d'électrode négative ou conductrice et de vase extérieur pour la pile.

Les avantages de cette disposition sont évidents ; les personnes qui ont fait usage de cette pile en sont très-satisfaites, et nous ne savons absolument pas pourquoi on l'emploie aussi peu.

Le rôle du fer dans cette circonstance a donné lieu à des recherches nombreuses et intéressantes, dans le détail desquelles nous ne pouvons pas entrer ; on dit que le fer est constitué à l'état *passif* par le contact avec l'acide nitrique concentré.

EXPÉRIENCES DE DANIELL SUR L'ÉTENDUE ET LA PLACE DES ÉLECTRODES

Nous avons expliqué, à propos des piles à un seul liquide, l'intérêt qu'il y a à donner une plus grande surface à l'électrode conductrice qu'à l'autre. Les raisons que nous avons données ne s'appliquent pas aux piles complètement dépolarisées, comme celles de Daniell et de Grove ; mais nous pouvons même affirmer que, pour ces piles, il est tout à fait indifférent de développer l'une ou l'autre électrode et de réduire l'autre ; nous voulons dire que les raisons qui doivent guider dans la disposition à donner à la pile sont purement d'économie ou de commodité pratique, et que la force électromotrice est la même dans les deux cas.

Daniell (1) a fait à ce sujet des expériences qui sont très-concluantes ; il a construit deux éléments Grove de dimensions identiques : dans le premier, l'électrode soluble était formée d'un gros fil de zinc, le platine avait la forme d'un cylindre enveloppant le vase poreux, cylindrique également ; dans le second, les formes restant les mêmes, le platine était mis au centre et le zinc à l'extérieur. L'intensité mesurée se trouva sensiblement la même.

Cette expérience montre que non-seulement la force électromotrice, mais même la résistance étaient les mêmes dans les deux cas.

Daniell répéta cette expérience en diminuant le diamètre du cylindre extérieur sans changer sa hauteur et trouva la même intensité que dans le premier cas.

D'où cette conclusion très-curieuse : que la résistance intérieure de l'élément ne change pas quand ses parties, disposées concentriquement et l'électrode centrale étant réduite à un fil, le diamètre du cylindre, qui forme l'é-

(1) Daniell, ouvrage cité, n° 72'.

lectrode extérieure, change seul. La raison bien simple de ce fait qui peut surprendre au premier abord, c'est que, si la distance des électrodes augmente, la section moyenne du liquide augmente juste dans la même proportion.

Si l'on prend la peine d'y regarder de près, on verra que cette règle cesse d'être vraie quand l'électrode centrale a une dimension un peu grande; dans ce cas, qui est celui de la pratique, il y a toujours intérêt à rapprocher les deux électrodes, et, notamment, à augmenter la dimension de celle qui est à l'intérieur du vase poreux.

PILE A ACIDE CHLORIQUE

M. Félix Le Blanc a fait, dans une série d'expériences très-heureusement variées, l'essai d'une pile à l'acide chlorique. « Cet acide en dissolution, même étendue, dit-il, fournit des résultats relativement énergiques et qui s'accroissent avec le degré de concentration de l'acide. »

Quoique cette pile ne puisse jamais être utilisée dans la pratique, nous la signalons pour bien montrer qu'il est possible de faire des éléments sur le modèle de ceux de Grove ou de Bunsen.

PILE A ACIDE CHROMIQUE

On désigne sous ce nom, quelquefois, la pile dans laquelle le dépolarisant est un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, et que nous décrivons plus loin avec détails. Si l'on a jamais employé l'acide chromique libre, ce n'a été que dans des expériences scientifiques; on ne peut pas y songer pour les applications pratiques.

PILES A ACIDES DIVERS

M. Félix Le Blanc (1) a constaté que l'acide chlorhydrique n'a aucune qualité dépolarisante, ce que l'on comprend bien, puisque l'hydrogène est sans action sur cet acide.

Le même chimiste a constaté que l'eau régale (mélange d'acide nitrique et chlorhydrique) a, au contraire, une action très-marquée; ce que l'on comprend encore puisque l'eau régale est un oxydant très-énergique, très-propre à absorber l'hydrogène.

(1) *Comptes rendus*, tome LXXIII, page 904, 1871.

CHAPITRE VI

PILES A OXYDES

Pile au peroxyde de plomb. — Piles au peroxyde de manganèse. — Pile Leclanché. — Avantages. — Détails de construction et d'usage. — Pile renversée. — Pile modifiée par Tyer. — Pile à mélange aggloméré. — Pile de Clarke et Muirhead. — Force électromotrice et polarisation. — Action chimique. — Affaiblissement de la pile Leclanché. — Durée pratique.

Nous venons de voir que les acides oxygénés, placés autour de l'électrode conductrice, peuvent la dépolariiser en se décomposant et oxydant l'hydrogène pour former de l'eau.

On peut obtenir des résultats analogues en employant des oxydes, comme, notamment, le peroxyde de plomb et le bioxyde de manganèse.

Tout oxyde facile à décomposer, le bioxyde d'hydrogène, le bioxyde d'argent, l'oxyde de mercure donneraient beaucoup d'énergie aux piles dans la composition desquelles on les ferait entrer; mais l'instabilité du bioxyde d'hydrogène, comme le prix des autres, ne permettent pas d'employer ces substances en pratique.

PILE AU PEROXYDE DE PLOMB

M. De La Rive a construit, il y a trente ans environ, une pile dont la dépolariisation était obtenue par le peroxyde de plomb; il le mettait dans un vase poreux autour d'une lame de platine, et obtenait ainsi une pile d'une force électromotrice supérieure à celle de la pile Bunsen. Nous pensons

qu'une lame de plomb ou de charbon aurait valu tout autant qu'une lame de platine; elle aurait beaucoup moins coûté.

Nous ne savons pas malheureusement si la dépolarisation était complète; mais nous pensons qu'en employant du minium ordinaire et en le mélangeant avec des fragments de charbon, comme nous l'avons recommandé plusieurs fois dans ce qui précède, on arriverait à constituer une pile assez économique et très-satisfaisante.

Il faut remarquer cependant que, si l'on emploie en même temps de l'acide sulfurique avec le zinc, il se formera du sulfate de plomb, qui, à cause de son insolubilité, pourra gêner l'action ultérieure. Ceci nous amène à remarquer que les avantages d'une pile Daniell tiennent en partie à la solubilité très-grande des sels qui y prennent naissance (le sulfate de zinc); quoi qu'on fasse et à quelque point de vue qu'on se place, on est toujours conduit à prendre la pile à sulfate de cuivre de Daniell comme modèle.

PILES AU PEROXYDE DE MANGANÈSE

Dès la même époque, M. De La Rive (1) avait fait une pile analogue à la précédente en substituant le peroxyde de manganèse au peroxyde de plomb. Il avait trouvé que la pile ainsi réalisée était inférieure à la précédente.

Il est certain, en effet, que la pile au manganèse devait avoir une force électromotrice inférieure à celle au protoxyde de plomb et que la dépolarisation en était très-incomplète. Quoi qu'il en soit, cette pile était complètement oubliée quand M. Leclanché commença ses travaux qui aboutirent à la production d'une des piles les plus répandues aujourd'hui et l'une des meilleures qu'on puisse employer dans certains cas.

PILE LECLANCHÉ

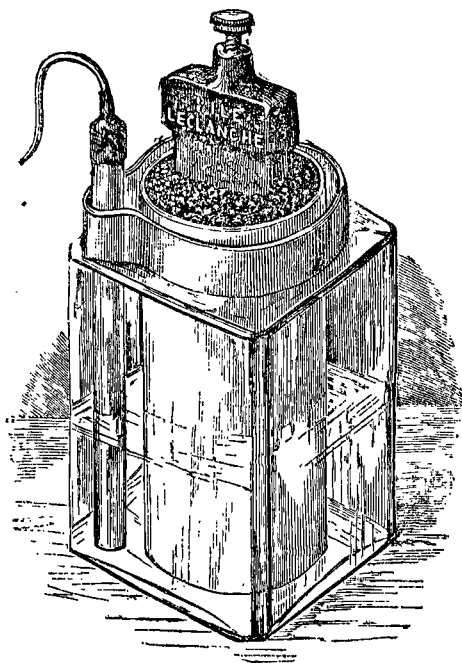
L'élément Leclanché est représenté par la figure 43. Le vase extérieur de verre est carré; cette forme présente l'avantage notable que, dans une boîte de grandeur moindre, on peut faire tenir un même nombre d'éléments contenant la même quantité de liquide; en d'autres termes, on réalise ainsi une pile moins encombrante. Ce vase présente un

(1) De La Rive, *Traité d'Électricité*, tome II, p. 260, Paris, 1856.

étranglement ou goulot qui est à peu près de même diamètre que le vase poreux ; d'où il résulte que le vase est presque bouché, ce qui diminue l'évaporation possible du liquide. Enfin cet étranglement présente un bec qui sert à faire entrer ou sortir le zinc et qui est commode aussi quand on veut vider le liquide contenu dans le vase.

L'électrode soluble est formée d'une simple tige ou crayon de zinc cylindrique d'un centimètre de diamètre ; à la partie

Fig. 43.



supérieure de ce bâton de zinc est percé un petit trou central dans lequel s'engage et se soude un fil de fer galvanisé, c'est-à-dire zingué. Ce rhéophore est à la fois flexible et solide ; on peut l'enrouler en spirale cylindrique ou, comme on dit, en boudin ; on lui donne ainsi une élasticité qui est souvent commode.

Le vase poreux a, comme nous l'avons dit, à peu près le diamètre du goulot du vase extérieur ; il contient en quan-

tités à peu près égales du peroxyde de manganèse et du charbon de cornue. Au centre de cette masse est une plaque de charbon surmontée d'une masse de plomb moulée dans une lingotière, comme nous l'avons expliqué dans de précédentes occasions ; un bouton de laiton se visse dans cette tête de métal, sous laquelle on serre le rhéophore négatif de l'élément suivant.

Dans le vase extérieur on met de l'eau jusqu'à moitié hauteur du vase poreux et du chlorhydrate d'ammoniaque ; le liquide pénètre au bout de peu de temps dans le vase poreux et dans la masse qu'il contient.

Le mélange de peroxyde et de charbon est recouvert de cire ou d'arcanson fondu, qui le maintient dans le transport. On ménage dans cette enveloppe un trou par où l'air peut s'échapper quand l'eau pénètre dans le vase poreux.

AVANTAGES DE LA PILE LECLANCHÉ

Cette pile présente des avantages importants que nous allons énumérer :

1° Le zinc n'est pas attaqué par le sel ammoniac ; il n'y a aucune action chimique dans la pile quand le circuit est ouvert ; en d'autres termes, il n'y a aucune dépense matérielle quand il n'y a pas de production de courant extérieur. Nous avons déjà parlé avec détail de cette question à propos des piles au sel ammoniac (à un seul liquide). Nous ne répéterons pas ce que nous avons dit alors ; nous dirons seulement qu'au point de vue pratique cette particularité constitue une supériorité incontestable de la pile Leclanché sur celle de Daniell.

On peut dire que la pile Leclanché est une machine à rendement théorique ; on trouverait difficilement une machine aussi parfaite (à ce point de vue) en dehors des appareils électriques.

2° Grâce à l'action dépolarisante du bioxyde de manganèse, la force électromotrice de l'élément est, au début, égale à 1,38 (le couple Daniell étant pris pour unité — nombre donné par M. Leclanché). En fait, un certain nombre d'éléments Daniell a pu toujours être remplacé, pour la télégraphie et les applications analogues, par un nombre moindre de couples au bioxyde de manganèse. M. Leclanché dit que 24 de ses éléments peuvent remplacer 40 Daniell ; au chemin de fer de l'Ouest, le rapport admis à l'époque du changement était de 17 à 24, bien peu différent de celui indiqué par l'inventeur.

3° La pile n'a qu'une résistance relativement faible ; cela

tient à ce que le bioxyde de manganèse est bon conducteur, à ce que le charbon l'est également et à ce que l'électrode conductrice a une masse considérable. Dans le modèle qui a des vases poreux de 14 centimètres de haut, la résistance est entre $5\frac{1}{2}$ et 6 unités.

A dimensions égales, la pile Leclanché a une moindre résistance que celle de Daniell, et c'est là encore une supériorité.

Il est évident que, si le zinc, au lieu d'être réduit à un bâton ou crayon d'un centimètre de diamètre, était formé d'une surface cylindrique enveloppant le vase poreux, suivant la disposition habituelle des piles, la résistance de l'élément serait encore moindre. On peut remarquer que, la consommation du zinc étant nulle, lorsque le circuit est ouvert, il n'y a pas grand inconvénient à augmenter la surface du zinc. Par conséquent, on aurait le moyen de réduire encore la résistance de l'élément Leclanché, s'il y avait à cela quelque intérêt particulier dans un cas déterminé.

Nous ferons connaître plus loin les raisons qui ont pu déterminer M. Leclanché dans le choix des dimensions à donner à l'électrode soluble.

4° La pile ne contient pas de substances vénéneuses, ne répand pas de vapeurs acides, ni d'odeur appréciable.

5° Les matières qui entrent dans sa composition sont d'un prix peu élevé.

6° La pile résiste à un froid très-intense sans geler et par conséquent sans cesser de fonctionner.

M. Lartigue (1) a fait l'expérience suivante : il a préparé un mélange réfrigérant dont la température s'est abaissée jusqu'à -25° ; il l'a placé autour d'un élément Leclanché dans lequel le thermomètre a fini par marquer -16° , sans que le mouvement d'une sonnerie trembleuse sur laquelle agissait le courant se soit ralenti d'une manière appréciable. L'élément a été agité ou laissé en repos et, dans l'un et l'autre cas, n'a marqué ni affaiblissement sensible (avec ce moyen sommaire de comparaison), ni tendance à geler.

Cette pile présente à ce point de vue encore un avantage notable sur la pile Daniell qui gèle en France dans les hivers un peu rigoureux ; l'expérience directe montre qu'une solution saturée, sulfate et cuivre, se congèle à -5° , une solution concentrée de sulfate de zinc à -7° .

Une publication récente de M. Leclanché (2) établit que la

(1) Expérience faite au service télégraphique du chemin de fer du Nord en décembre 1874.

(2) *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, 18 décembre 1876, vol. LXXXIII, page 1238.

résistance de son élément varie de 2, 3 unités à 4,22 en passant de la température de $+10^{\circ}$ à -18° , tandis que la pile Daniell passe de 8,35 unités à $+10^{\circ}$
à 12,58 — à 0°
et à 14,00 — à -4°

Si la température s'abaisse encore, à -6° , les liquides deviennent pâteux, et vers -20° la résistance atteint 200 unités.

Ce qui précède autorise à dire que la pile Leclanché ne gèlera jamais dans nos climats, et qu'elle devrait être préférée à toute autre dans les pays froids, dans le nord de la Russie, en Suède et en Norvège, au Canada, etc.

Ces avantages ont dans la pratique une importance très-grande; ils expliquent le succès de cette pile qui est l'une des plus employées aujourd'hui, dans les services télégraphiques, l'usage des sonneries domestiques et dans les applications analogues de l'électricité.

Ces éléments peuvent être préparés longtemps à l'avance et conservés indéfiniment en magasin, avant qu'on y mette le liquide, pour être employés d'une minute à l'autre.

Une fois montés, ils peuvent être laissés à eux-mêmes pendant de longues périodes de temps, sans qu'il y ait beaucoup d'évaporation, et sans qu'il y ait aucune consommation des substances y contenues. Leur forme les rend assez propres à être transportés et peut d'ailleurs être modifiée, comme on le verra, pour réaliser une pile complètement close. On est dispensé de tous soins d'entretien, du moins pendant des mois entiers, plus ou moins, bien entendu, suivant l'activité du travail qu'on a à faire.

L'élément fournit un courant plus intense que le couple de Daniell de même grandeur et presque aussi intense que le couple de Marié Davy.

Il faut seulement se garder d'employer cette pile aux usages auxquels elle n'est pas propre, c'est-à-dire dans tous les cas où l'on a besoin d'un courant continu et d'une quantité d'électricité considérable; nous reviendrons sur ce point.

DÉTAILS DE CONSTRUCTION ET D'USAGE

1^o Nous avons eu occasion de dire que le zinc fondu est d'un emploi désavantageux dans toutes les piles, que le zinc laminé valait mieux; nous ajouterons ici que le zinc tiré à la filière est encore meilleur parce qu'il est plus dense et que tous ses pores sont plus serrés. Avec le zinc laminé, on voit

souvent des écailles se détacher de l'électrode, ce qui dénote une attaque irrégulière du métal par les liquides. Le zinc tiré ne présente rien de semblable, sans doute parce qu'il est plus homogène.

Nous avons expliqué longuement pourquoi, dans les piles à un seul liquide, il convient, pour diminuer la polarisation, de donner beaucoup plus de surface à l'électrode conductrice qu'à l'électrode soluble; les mêmes raisons s'appliquent aux piles à dépolarisation incomplète, comme la pile Leclanché; on voit donc comment l'inventeur a été conduit à réduire à un simple bâton l'électrode de zinc. Nous reviendrons d'ailleurs sur la question de la dimension de l'électrode qui est assez délicate.

2° Voici en quels termes M. Leclanché recommandel'amalgamation du zinc :

« Dans cette espèce de pile, où il n'entre aucun acide, on « devrait théoriquement pouvoir employer les zincs non « amalgamés; mais, pendant que la pile fonctionne, l'attaque « du zinc détermine à sa surface une multitude d'aspérités « qui deviennent le siège de cristallisations salines lorsqu'il « y a des variations de température, tandis que, grâce à « l'amalgamation, on a constamment une surface dépourvue « de cristaux: ils tombent au fond du vase et ne diminuent « pas la surface conductrice du zinc. »

3° Il est important d'employer du sel ammoniac aussi pur que possible; celui purifié par sublimation est le meilleur, mais il est un peu cher. On peut en trouver de bon qui n'ait pas passé par cette épuration; il faut prendre garde qu'on le concentre quelquefois dans des cuves de plomb; il contient alors quelques centièmes de chlorure ou de sulfate de plomb. Cela suffit à faire perdre le principal avantage de la pile; il se fait bientôt un couple local (zinc-plomb) qui produit une usure constante et assez rapide du zinc et du sel ammoniac.

4° Il est convenable d'employer une dissolution concentrée; et il n'y a pas même d'inconvénient à mettre un petit excès de sel dans le vase; il se dissoudra au fur et à mesure de la consommation par l'action de la pile.

Il se forme par l'action de la pile des sels, notamment l'oxychlorure de zinc qui est plus soluble dans une solution saturée de sel ammoniac que dans une solution plus étendue; il y a donc intérêt à employer une solution saturée et à ne pas la laisser trop s'appauvrir; on comprend en effet que, si des cristaux d'oxychlorure s'attachent sur le zinc, sa surface active est réduite, et la résistance de la pile augmentée; la pile pourrait être ainsi amenée à n'avoir plus qu'une très-faible intensité. D'autre part, si l'on ajoute un grand excès

de sel ammoniac, on arrive au même résultat; ce sel cristallise sur la surface du zinc et la résistance de la pile devient considérable (1). Cette observation a une grande importance pratique, parce que les employés peu instruits sont portés à attribuer à la pile tous les défauts qui se produisent dans les bureaux télégraphiques, et dont ils ne démêlent pas la cause; ils croient que la pile est affaiblie, et croient lui rendre de l'énergie en ajoutant du sel ammoniac dans les éléments; en réalité, ils créent le défaut qu'ils prétendent corriger.

5° La qualité du bioxyde de manganèse est importante aussi; celui qui donne le meilleur résultat est le *manganèse aiguillé*, et spécialement celui qu'on tire de Giessen (Allemagne); « il est cristallisé, soyeux, et présente un éclat « graphitoïde très-marqué; s'il joint à ces caractères une « certaine dureté, il possédera le pouvoir conducteur le « plus considérable. Pour l'employer, on commence par « enlever la gangue, on le concasse en grains grossiers, on « tamise pour enlever la poudre et l'on y ajoute un volume « égal de charbon concassé. » Le mélange ainsi obtenu conduit bien l'électricité.

Le bioxyde de manganèse est désigné par les minéralogistes sous le nom de pyrolusite.

6° Il est très-important de ne pas employer le bioxyde de manganèse en poudre; M. Leclanché a fait des expériences desquelles il résulte que la polarisation serait environ cinq fois plus grande, toutes choses égales d'ailleurs, pour un élément monté avec de la poudre fine, que pour un élément construit suivant les indications précédentes avec des grains d'un certain volume.

La résistance de la poudre fine atteint 150 ou 200 unités; elle est plus considérable que celle du liquide qui humecte la masse; par suite l'hydrogène, au lieu de se répartir sur toute la masse, se rend directement sur la plaque de charbon et n'est pas absorbé. Au contraire, la résistance de la poudre grossière est entre 12 et 15 unités; elle est inférieure à celle du liquide de la pile, et, par conséquent, l'hydrogène est distribué et absorbé dans toute la masse. Cette ingénieuse explication, donnée par M. Leclanché, est admise par M. Gaugain, qui a vérifié la supériorité du mélange en grains grossiers sur la poudre fine.

7° Il ne faut mettre de liquide que jusqu'à moitié de la hauteur du vase poreux; l'inventeur dit que, plus la matière

(1) Il ne peut y avoir de doute sur cette manière d'expliquer les faits; car, si l'on gratte les zincs, on diminue la résistance et on ramène l'intensité à sa valeur nominale.

qu'il contient est sèche, meilleures sont les conditions de conductibilité et de fonctionnement.

On verra, par la suite, que c'est en suivant cet ordre d'idées qu'il est arrivé, dans ces derniers temps, à perfectionner encore sa pile.

8° Il y a avantage à employer des diaphragmes très-poreux, pour que l'action commence immédiatement après qu'on a versé le liquide dans l'élément.

La qualité des vases poreux a aussi une grande importance; il paraît que les vases de Wedgwood, qui sont excellents pour les autres piles, n'ont rien valu pour la pile Leclanché; on a eu en Angleterre (1) des ennuis sans nombre avec des vases poreux qui s'écaillaient et éclataient par la solidification du chlorure double de zinc et d'ammonium, comme les tuyaux de conduite éclataient par la gelée. Nous n'insisterons pas sur ce point parce qu'en France on n'a jamais eu d'embaras de ce genre, ni en Allemagne.

DIFFÉRENTES FORMES DE LA PILE LECLANCHÉ

PILE RENVERSÉE

On désigne, par ce nom abrégé, la pile dans laquelle le zinc occupe le centre, contenu dans un vase poreux, entouré du mélange de pyrolusite et de charbon. Cette disposition augmente la quantité de manganèse par rapport au sel ammoniac, et c'est là ce qui a conduit à l'essayer. Nul doute que la pile ainsi disposée ne soit plus lente à se polariser.

Mais le volume du liquide est beaucoup diminué par rapport à la forme originaire, ce qui est un inconvénient grave; car on est ainsi obligé de le renouveler assez souvent, et une grande partie des avantages de la pile disparaissent. Dans la pile ordinaire, il y a une quantité de manganèse correspondante à l'usure de deux zincs et de deux charges de sel ammoniac; dans la pile renversée il y en a peut-être pour répondre à six ou huit zincs et à vingt charges de sel ammoniac; c'est une disproportion évidente.

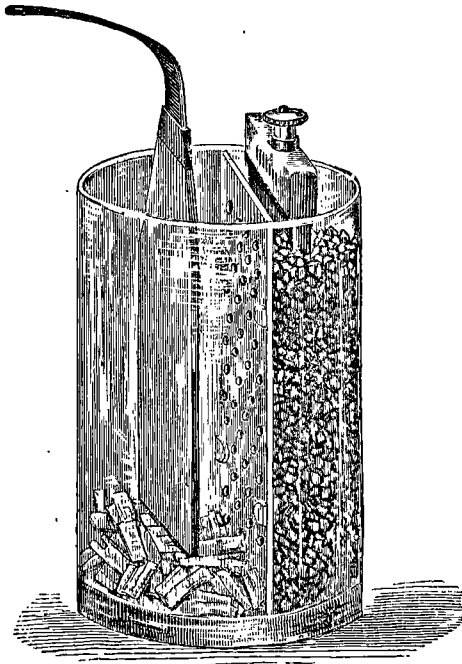
Par ces motifs, la pile dite renversée ne s'est pas répandue et ne doit être employée que dans des cas spéciaux.

(1) *Journal of Soc. of Telegraph, Engineers*, 1876, IV vol., p. 133. Mémoire de M. Sivewright.

PILE MODIFIÉE PAR M. TYER

M. Tyer nous a obligeamment communiqué la description de la disposition qu'il propose, et prêté la figure ci-jointe qui la représente (fig. 44). Le vase extérieur cylindrique est

Fig. 44.



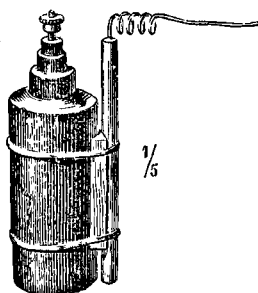
de porcelaine blanche. Une plaque de la même porcelaine le divise en deux compartiments inégaux ; cette plaque est mobile, elle est retenue par des saillies que présente à cet effet la surface intérieure du vase ; elle n'est pas poreuse, mais vernissée ; elle est percée de trous comme une écumoire ; elle est couverte d'une feuille de papier qui sert de cloison poreuse.

Dans le compartiment de moindre grandeur, on met le

mélange de peroxyde de manganèse et de charbon, avec une lame de charbon qui sert d'électrode conductrice ; dans l'autre on met une plaque de zinc avec la dissolution de sel ammoniac.

Nous avons vu que, plus le mélange dépolarisateur est sec, mieux la pile fonctionne ; dans la pile de M. Tyer, le liquide se répand également dans les deux cellules de l'élément, et mouille tout le manganèse ; c'est sans doute pour ce motif que cet élément s'est polarisé rapidement dans les expériences auxquelles nous l'avons soumis.

Fig. 4b.



PILE A MÉLANGE AGGLOMÉRÉ (1)

Le liquide étant moins conducteur que le bioxyde de manganèse mélangé au charbon, il est aisé de comprendre que la résistance de l'élément diminuera si l'électrode charbon est rigoureusement entourée du mélange en question plutôt que de liquide.

M. Leclanché s'est aperçu, en effet, que la conductibilité augmentait avec le tassement des matières contenues dans le vase poreux, c'est-à-dire avec la continuité de la matière solide et la diminution des espaces vides remplis par le liquide.

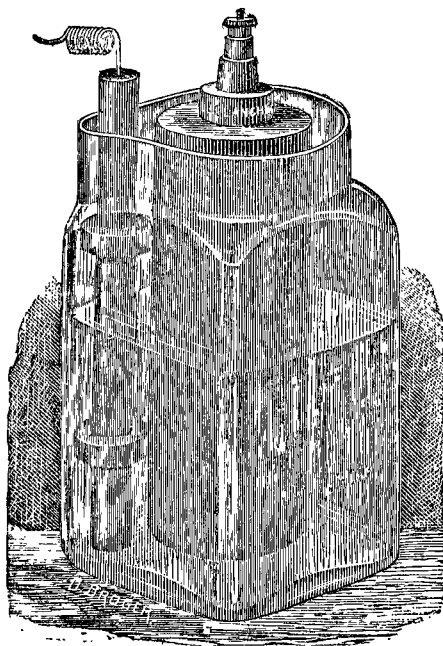
En suivant cette idée, il a été amené à augmenter le tassement jusqu'à sa limite en comprimant le mélange à la presse hydraulique. Les vases poreux devenaient un embar-

(1) *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, 3 juillet 1876, vol. LXXXIII, page 55.

ras ; ils les a supprimés et a ajouté au mélange un ciment destiné à souder ensemble toute la masse, et à constituer un aggloméré dans lequel se trouve saisi le bâton de charbon qui sert d'électrode conductrice.

Le mélange se compose de 40 parties de pyrolusite, 55 de charbon, et 5 de résine gomme laque, qui sert de liant et de ciment au reste.

Fig. 46.



Il est soumis à une pression de 300 atmosphères, en même temps que chauffé à 100°.

Enfin, l'inventeur a ajouté dans l'intérieur de l'aggloméré 3 ou 4 pour 100 de bisulfate de potasse, qui a pour effet de faciliter la dissolution de l'oxychlorure qui, à la longue, pénètre dans les pores du mélange.

Le vase poreux étant supprimé, il faut prendre quelque disposition particulière pour empêcher le zinc de toucher l'aggloméré ; en effet, s'il y avait contact entre eux, il y au-

rait formation d'un couple local et travail perdu. On peut mettre, entre le zinc et l'aggloméré, une petite baguette de bois qui épouse la forme de l'un et de l'autre; et on maintient le tout ensemble avec deux jarretières de caoutchouc. On peut également mettre le bâton de zinc dans un petit vase de poterie, vernissée ou non, et percé de trous comme une écumoire, grâce auquel le contact est empêché entre les deux électrodes, tandis que le liquide établit la communication nécessaire et circule librement dans tout le vase de verre extérieur. On peut enfin mettre au zinc deux bagues de caoutchouc très-saillantes qui empêchent le contact entre le zinc et l'aggloméré. Ces diverses dispositions sont indiquées figures 45 et 46.

Telle est la dernière et la meilleure forme que M. Leclanché ait donnée à sa pile, et qui se recommande tant par les raisons précédemment indiquées que par d'autres que nous donnerons plus loin.

Nous remarquerons seulement ici que l'aggloméré, une fois épuisé par un long usage dans la pile, n'est plus qu'un objet sans valeur; on en arrache facilement la tête de zinc, qui couronne l'électrode de charbon et le bouton de cuivre jaune qui la surmonte et qui sert à attacher le fil allant au zinc de l'élément suivant. La masse de charbon et de sesquioxyde de manganèse est bonne à jeter; le zinc et le laiton peuvent se vendre comme vieux métaux.

PILE DE MM. CLARKE ET MUIRHEAD

Cette pile ne diffère en réalité de celle de M. Leclanché, dont elle dérive, que par le platinage de l'électrode de charbon et même des fragments de charbon qui sont mélangés au bioxyde de manganèse. Cette idée est certainement heureuse, comme nous l'avons dit quand nous avons parlé de la pile de Smée et de celle de Walker. Nul doute qu'on arrive ainsi à diminuer la polarisation de l'élément.

D'après les renseignements que donnent les inventeurs (1), cet élément nouveau, après un travail d'une minute dans un circuit de 100 unités de résistance, ne perd que 1 0/0 de sa force électromotrice par la polarisation, tandis que l'élément Leclanché perd 2 1/2 0/0;

Après 5 minutes l'élément platiné ne perd que 2 0/0, et le Leclanché perd 5 0/0;

(1) *The Telegraphic Journal*, 15 sept. 1876, vol. IV, page 244.

Après 10 minutes, ce premier perd encore 2 0/0, et l'autre perd 10 0/0 ; si l'expérience continue, l'élément Leclanché continue à baisser, tandis que l'élément platiné reste constant.

L'élément est disposé à la manière que nous avons appelée inverse, c'est-à-dire que le zinc est au centre et dans un vase non poreux, mais percé d'un grand nombre de trous par où s'établit la communication entre les deux cellules.

Le zinc a la forme d'un cylindre d'un assez grand diamètre, creux, disposition qui a pour objet de diminuer la résistance du couple. Le mélange dépolarisateur est placé tout à l'entour dans la cellule extérieure, ce qui a encore pour but et pour résultat de réduire la résistance.

La cellule extérieure est recouverte d'un mastic, et le vase central est fermé lui-même par un bouchon, de sorte que la pile est soustraite à toute évaporation (1).

Toutes ces dispositions avaient été essayées depuis longtemps, et nous ne voyons de nouveauté que dans le platinage du charbon.

Les inventeurs disent que quelquefois ils vont jusqu'à plater les fragments de pyrolusite eux-mêmes ; il serait intéressant d'examiner de près les avantages ou les inconvénients de cette manière de faire ; on peut se demander, en effet, comment le bioxyde de manganèse ne perd pas son efficacité quand il est recouvert de platine.

FORCE ÉLECTROMOTRICE. POLARISATION

M. Leclanché indiquait la force électromotrice de son élément primitif à vase poreux comme égale à 1,38 (Daniell = 1). Ce chiffre est certainement au-dessous de la vérité ou du moins au-dessous du chiffre maximum correspondant à l'absence de toute polarisation.

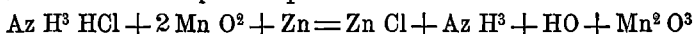
Le formulaire de Clark et Sabine donne le chiffre 1,48 que nous admettons et qui est un peu inférieur à celui de l'élément Marié Davy. Le nouvel élément *aggloméré* a une force supérieure. M. Leclanché indique 1,6, et nous avons vérifié qu'il l'emporte sur le Marié Davy (1,524). Si le circuit dans lequel fonctionne la pile Leclanché a une résistance considérable, la polarisation est fort lente. Nous avons fait l'expérience suivante : quelques éléments ont été mis en fonction

(1) Nous avons signalé plus haut l'inconvénient de cette disposition ; la faible quantité de liquide qui peut entrer dans cet élément devra être renouvelée assez fréquemment, car elle se sature assez promptement d'oxychlorure de zinc.

sur une sonnerie trembleuse de 500 unités de résistance, et ont travaillé jour et nuit sans interruption (sauf pour les mesures prises une ou deux fois par semaine), la force électromotrice de l'élément aggloméré était encore supérieure à 1,524 après.

ACTION CHIMIQUE

M. Leclanché indique l'équation suivante comme représentant l'action qui se produit dans son élément :



Le zinc se combine avec le chlore du chlorhydrate d'ammoniaque et forme du chlorure de zinc; de l'ammoniaque est mise en liberté; l'hydrogène dégagé dans ces actions et qui polariserait le charbon sans la présence du bioxyde de manganèse, l'hydrogène, disons-nous, s'oxyde pour former de l'eau, et le peroxyde est réduit en sesquioxyde de manganèse.

Si l'on convient d'appeler chlorure d'ammonium le sel que nous avons appelé chlorhydrate d'ammoniaque, rien n'est changé en réalité; mais on l'écrira $\text{Az H}^4 \text{ Cl}$. On dira que le zinc est substitué à l'ammonium, que l'ammonium se décompose en ammoniaque et en hydrogène, etc., etc..... Mais cette manière de s'exprimer doit être préférée ici, car il est établi par les recherches de M. Leclanché que l'ammonium agit plus favorablement en présence du bioxyde de manganèse que ne le ferait l'hydrogène seul; c'est même par ce motif que le sel ammoniac doit être préféré aux autres chlorures alcalins, chlorure de potassium et chlorure de sodium.

Nous devons dire que cette réaction théorique de la pile Leclanché, n'est pas la seule qui s'y produise. Il est clair d'abord que, quand la pile se polarise, c'est sans doute parce que de l'hydrogène se dépose sur le charbon et ne s'oxyde pas aux dépens du peroxyde de manganèse. On a constaté ensuite la formation de sels doubles, oxychlorure de zinc et chlorure double de zinc et d'ammonium; ces sels sont peu solubles et ralentissent l'action quand ils se reproduisent en abondance; ils exigent, pour être dissous, une solution saturée de sel ammoniac, ce qui explique l'une des recommandations pratiques que nous avons faites plus haut.

Nous sommes ainsi amené à faire encore une fois cette observation que les actions chimiques qui se produisent dans les piles sont très-complicées, et à remarquer avec M. Glads-

tone (1) « que les études si nombreuses faites sur les piles « depuis le développement de la télégraphie ont été plutôt « faites au point de vue mécanique et électrique qu'au point « de vue chimique..... et qu'il y a beaucoup à faire de ce « côté. »

On voit, par l'équation théorique de la pile, qu'elle dégage de l'ammoniaque; c'est bien ce que l'expérience indique; mais, dans la pratique ordinaire de la télégraphie, le fonctionnement est si intermittent et les actions chimiques correspondantes si lentes qu'on ne sent pas la moindre odeur d'ammoniaque.

C'est ici le lieu de répéter que M. Leclanché n'a pas choisi au hasard le sel ammoniac; il a essayé le sel marin (chlorure de sodium) et le chlorure de potassium, et il a constaté que ces combinaisons sont très-inférieures à celle qu'il a adoptée. Chacun pourra faire l'essai avec le sel marin et vérifier, comme nous l'avons fait, que la pile ainsi modifiée a une force électromotrice très-inférieure à la pile Leclanché proprement dite, et qu'elle se polarise avec une grande rapidité. Par conséquent donc, si l'on est amené dans un cas d'urgence à recharger la pile Leclanché avec du sel marin au lieu de sel ammoniac et qu'on obtienne un courant suffisant, il ne faut pas croire qu'on ait fait une invention nouvelle, ni même bonne.

AFFAIBLISSEMENT DE LA PILE LECLANCHÉ

La dépolarisation obtenue par le bioxyde de manganèse n'est pas complète; si la résistance du circuit extérieur est très-petite, la force électromotrice baisse très-rapidement. Il suffit de fermer sur lui-même un élément Leclanché pendant quelques secondes pour le polariser d'une manière appréciable. Mais, si le courant est interrompu après un temps fort court, la pile reprend sa force première en peu de temps; c'est là le phénomène de la polarisation dans toute sa simplicité. Si la pile ne fonctionne que d'une manière intermittente, comme dans la télégraphie en général, la polarisation est peu ou point sensible; dans ce cas la pile est absolument irréprochable et mérite tout à fait d'être préférée à la pile Daniell et à celle de Marié Davy.

Si, au contraire, on fait travailler la pile Leclanché d'une manière continue, on observe que sa force électromotrice

(1) *Journal of the Society of Telegraph Engineers*. Vol. IV, page 163, 1876.

décroit d'une manière qu'il est intéressant de connaître. M. Gaugain a étudié cet affaiblissement dans des conditions qu'il a déterminées très-nettement par l'intensité du courant mesuré.

Voici les mesures qu'il a prises :

	Force électromotrice.
Au début le 28 mai	288
le 1 ^{er} juin	213
le 6 août	199
le 2 septembre	180
le 3 septembre	152

Cet affaiblissement aurait été plus rapide si la résistance du circuit avait été moindre, et moins rapide avec une résistance plus grande.

DURÉE PRATIQUE DE LA PILE LECLANCHÉ

Nous avons dit plusieurs fois que la pile Leclanché présente ce grand avantage de dispenser de tout soin d'entretien pendant des périodes fort longues, à la seule condition qu'on l'emploie aux usages auxquels elle est appropriée et pas à ceux auxquels elle serait impropre.

Mais nous devons revenir sur ce sujet qui est tout à fait capital.

Nous avons obtenu des grandes compagnies françaises de chemins de fer des renseignements officiels et indiscutables, mais fort étonnants.

La pile de V. a un service continu; elle fait fonctionner pendant vingt-trois heures environ chaque jour une sonnerie tremblouse; elle a pu y suffire sans aucun entretien pendant onze mois.

Celles d'E., d'Y. et du M. avaient encore des zincs qui datent de 1867, lors de l'avis qui nous en a été donné en 1876, soit après plus de neuf ans.

Enfin la pile d'O. a fonctionné du 26 juillet 1867 au 12 août 1876; on l'a refaite à cette date et on a renouvelé les zincs avant qu'il y eût une nécessité absolue. Pendant ces neuf années de service on n'avait remis de sel ammoniac qu'une seule fois, et on a suffi avec cette faible dépense à un travail qui peut être considéré comme la moyenne pour une station de chemin de fer. Cet exemple est le plus frappant qui nous ait été donné et prête à penser qu'il est fort difficile de faire plus ou mieux que la pile Leclanché pour le service télégraphique des petites stations.

Il est bien entendu que ces durées extraordinaires sont obtenues par des soins intelligents ou plutôt par l'absence de soins inintelligents ou malentendus. La pile d'O. n'a jamais été touchée que par le contrôleur du télégraphe, qui suivait cette expérience avec un intérêt très-éclairé.

Il paraît que les stations qui font le meilleur service télégraphique sont généralement celles qui consomment le moins de sel ammoniac. On comprend, en effet, qu'un chef de station intelligent saura démêler les causes nombreuses et variées des hésitations du télégraphe; tandis qu'un autre croira toujours à la faiblesse de sa pile et se hâtera inconsidérément d'y toucher et d'ajouter un excès nuisible de sel.

Nous devons signaler ici le préjugé assez répandu qu'il est utile de remuer une pile pour augmenter sa force; on s'imagine qu'il est bon de la secouer pour la réveiller comme on ferait pour une personne endormie; c'est là une erreur en ce qui concerne la pile Leclanché, et on doit plutôt recommander de la tenir parfaitement en repos.

Nous avons déjà eu occasion de dire que la meilleure place à donner à une pile télégraphique ou chargée d'un service analogue est une cave dans laquelle la température varie peu; nous ne pouvons que le répéter ici. La chaleur des bureaux est plutôt nuisible en provoquant une évaporation active.

CHAPITRE VII

PILES A CHLORURES

Pile à chlorure de platine. — Pile à chlorure d'argent. — Pile de M. De la Rue. — Pile de M. Gaiffe. — Pile à chlorure de plomb. — Pile au perchlorure de fer. — Couple à acide hypochloreux.

La dépoliarisation de l'électrode conductrice est obtenue, en général, par l'oxygène, mais elle peut l'être par le chlore, comme on va le voir dans les piles que nous allons décrire maintenant.

PILE AU CHLORURE DE PLATINE

Nous ne mentionnons cette pile, inadmissible en pratique, que parce que Daniell l'indique dans son ouvrage déjà cité (1) comme un type de pile parfaite. Après avoir fait connaître sa pile à sulfate de cuivre, il ajoute :

« La surface de l'électrode conductrice est ainsi perpétuellement renouvelée par le dépôt de cuivre pur, et l'action contraire du zinc et de tout autre métal précipité est efficacement prévenue. L'affinité du cuivre pour l'acide, quoique moindre, existe cependant, et cette opposition ne pourrait être évitée que par l'emploi d'électrodes de platine dont la surface serait continuellement renouvelée par la décomposition de chlorure de platine; cet appareil serait parfait, mais trop coûteux... »

Il est probable que Daniell entendait composer l'élément

(1) Daniell's, *Introduction to Chemical Philosophy*.

comme suit : zinc, acide sulfurique étendu ; chlorure de platine, platine.

Dans ces conditions la dépolariation se produirait comme dans la pile Daniell, à cela près que l'hydrogène serait brûlé par le chlore, au lieu de l'être par l'oxygène. L'action principale de la pile serait encore ici l'action de l'acide sulfurique sur le zinc ; et la décomposition du chlorure de platine serait un obstacle moindre à l'action principale que n'est celle du sulfate de cuivre dans la pile Daniell. En résumé, la force électromotrice de la pile au chlorure de platine doit être très-supérieure à celle de la pile au sulfate de cuivre.

PILE AU CHLORURE D'ARGENT

M. Marié Davy paraît avoir été des premiers à employer le chlorure d'argent. Il écrivait en 1860 ce qui suit : « J'ai
« construit une pile zinc, eau pure et chlorure d'argent fondu
« dans un creuset d'argent ; elle a marché avec une régularité
« parfaite. Sa résistance intérieure, d'abord très-grande, a
« diminué graduellement à mesure que le chlorure de zinc
« formé s'est dissous dans l'eau. En dissolvant ce sel à l'a-
« vance, la pile donne immédiatement un courant fort. Le
« chlorure d'argent se réduit d'une manière complète jusque
« dans ses parties centrales en conservant exactement sa
« forme. L'insolubilité du sel réductible devient un avan-
« tage, en dispensant d'employer les vases poreux... (1). »

Dans la même année nous avons étudié cette pile montée avec un vase poreux et du chlorure d'argent non fondu ; nos électrodes étaient de cuivre et de zinc amalgamé ; nous avions reconnu que sa force électromotrice était sensiblement égale à celle de la pile Daniell.

Ces expériences n'avaient en elles-mêmes que peu d'intérêt ; c'est seulement depuis que M. Warren De La Rue s'est occupé de cette pile qu'elle a pris de l'importance et que l'usage s'en est répandu.

Ce physicien employait au début de ses recherches du chlorure d'argent en poudre ou en pâte et comme liquide une solution aqueuse de sel marin. On nous a signalé un petit inconvénient de cette pile ; il paraît qu'elle dégage du gaz, et que, par suite, si l'on enferme l'élément dans un vase hermétiquement clos, la pression du gaz finit par la faire éclater.

(1) *Annales télégraphiques*. Janvier-février 1860. Comptes rendus de l'Académie des sciences, 1860.

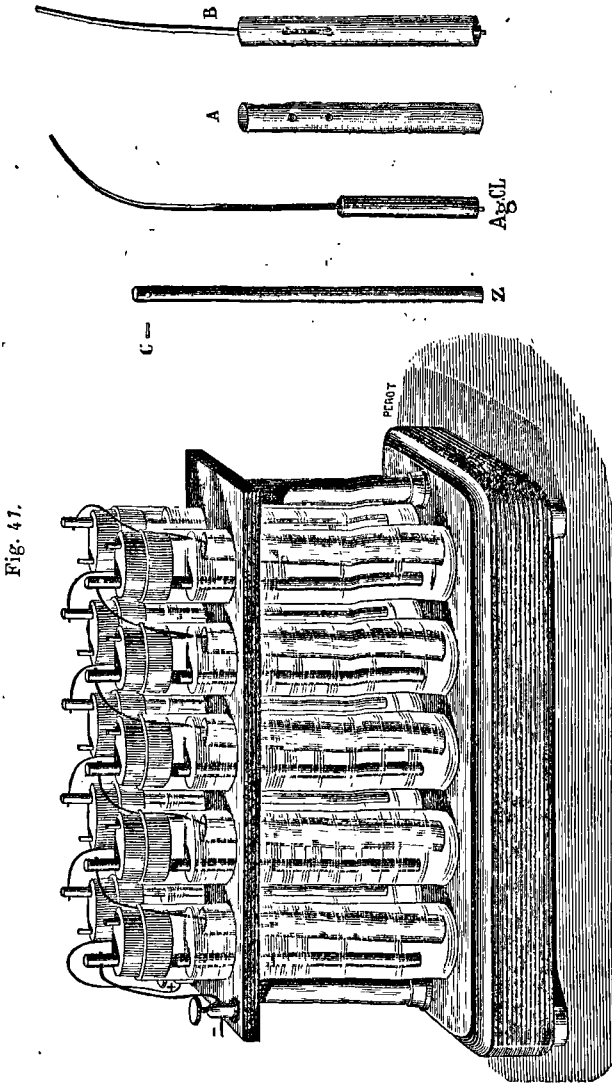


Fig. 47.

Il est clair que ce dégagement de gaz n'est un inconvénient que si les vases sont fermés et qu'il ne faut pas en exagérer la gravité.

Toutefois nous croyons que la dernière forme à laquelle est arrivé M. De La Rue ne présente même pas ce petit défaut et contient plusieurs dispositions d'un grand intérêt. La figure 47 représente une pile de dix éléments; chacun d'eux est composé comme suit :

Le vase extérieur est cylindrique; il est formé par un tube de verre, fermé à la partie inférieure, de 13 centimètres de haut et 3 de diamètre. L'électrode soluble est formée d'un crayon ou bâton de zinc non amalgamé, mais de très-bonne qualité; le zinc de la Vieille-Montagne est celui que recommande M. De La Rue. Ce bâton présente à sa partie supérieure un trou cylindrique destiné à recevoir le petit ruban d'argent qui forme le pôle positif de l'élément suivant; une petite goupille de laiton C, légèrement conique, entre comme un coin dans le trou en question et assure le contact du zinc et de l'argent.

L'autre électrode est formée d'un ruban d'argent autour duquel est fondu un cylindre de chlorure d'argent Ag Cl, représenté à part dans la figure.

Pour éviter un contact accidentel des deux électrodes, le bâton de chlorure d'argent est placé dans un petit cylindre de papier parchemin A; ce tuyau de papier présente deux trous vers sa partie supérieure, dans lesquels le ruban d'argent est passé comme on le voit en B.

Le liquide est une solution de sel ammoniac dans l'eau; la meilleure proportion est celle de 23 grammes de chlorhydrate d'ammoniaque pour un litre d'eau distillée.

Le vase extérieur est fermé par un bouchon de paraffine qui est traversé par le zinc; le ruban d'argent passe entre le verre et le bouchon; la figure montre également que ce bouchon de paraffine est lui-même percé d'un trou par lequel on peut verser le liquide au moyen d'un entonnoir et qu'on ferme ensuite avec un autre petit bouchon de paraffine.

Le choix de cette matière présente des avantages importants. D'abord la paraffine est la substance la plus isolante qu'on connaisse; ce qui est d'un intérêt capital quand on réunit plusieurs milliers d'éléments en tension, comme le fait M. De La Rue. Ensuite elle est absolument antihygro-métrique, de telle sorte que, si on laisse tomber sur sa surface quelques gouttes d'eau, elle se réunit en boules séparées et ne s'étale pas sur une grande étendue, ce qui pourrait compromettre l'isolement; et de manière aussi que l'humidité de l'air ne se dépose pas sur cette surface comme elle le

fait sur le verre, par exemple, dont la surface ainsi couverte de buée devient conductrice. Enfin, la paraffine fond à une chaleur douce; ce qui permet de produire une fermeture hermétique du vase, au moyen d'un petit fil de fer aplati en spatule à son extrémité et légèrement chauffé qu'on passe au bord du tube de verre, autour du zinc et autour du petit bouchon ou cheville de paraffine qui ferme l'orifice d'introduction du liquide.

L'action qui se produit dans cet élément est fort simple, le zinc se dissout et remplace l'argent dans le chlorure, l'argent se dépose en une masse poreuse, d'abord à la surface, puis peu à peu dans la masse du chlorure.

Cette pile présente, comme toutes celles dans lesquelles le zinc est employé avec le sel ammoniac, l'avantage capital de ne donner lieu à aucune action locale ou intérieure, tant que le circuit électrique n'est pas formé; en d'autres termes, cette pile ne travaille pas sur elle-même. Cette circonstance est très-importante, car ces éléments ne servent qu'à des expériences de courte durée, renouvelées à des intervalles de temps assez longs, et il est nécessaire de retrouver la pile huit jours plus tard précisément au même degré d'usure où on l'a laissée huit jours plus tôt.

Dans les premiers moments de l'action, le courant est très-faible; cela tient à ce que la résistance est grande, parce que le chlorure d'argent est très-peu conducteur et que la surface libre de l'électrode d'argent est très-petite. Mais, au bout de peu de temps, la surface du chlorure est recouverte d'argent, elle devient conductrice et l'intensité arrive à sa valeur normale qui varie ensuite fort peu, comme on le voit par le tableau suivant d'expériences faites par M. De La Rue avec un voltamètre :

		Gaz par minute.	
29 juin	1875, début.	1	cent. cube.
4 juillet	»	1,4	
27 octobre	»	1,4	
15 mars	1876.	1,45	
8 avril	»	1,41	

La force électromotrice de ces éléments diffère très-peu de celle de Daniell; M. De La Rue a trouvé 0,97 avec le sel marin et 1,03 avec le sel ammoniac.

La résistance est sensiblement de 4,3 ohms ou unités anglaises par élément.

Pour ses belles expériences, M. De La Rue réunit 200 éléments sur une seule planche; ils sont enfilés dans une planche à trous comme celle de la pile de 10 couples que

nous avons représentée; cette planche est faite d'ébonite ou caoutchouc durci qui isole mieux que le bois.

Six de ces plateaux de 200 éléments sont réunis l'un au-dessus de l'autre, dans un buffet soigneusement construit pour les tenir à l'abri de la poussière et des accidents.

Ce n'est pas ici le lieu de parler des expériences de M. De La Rue. Nous dirons seulement qu'il a prouvé de nouveau que l'électricité des piles ne diffère en aucune façon de celle des machines électriques, et que, si l'on constitue une pile d'un nombre suffisant d'éléments, on peut voir des étincelles jaillir d'une manière continue entre les deux rhéophores. M. De La Rue a réuni jusqu'ici 5,640 éléments, c'est-à-dire beaucoup plus que personne n'avait fait avant lui, et il se propose d'arriver bientôt à 8,000.

Dans les expériences que fait habituellement ce physicien, la polarisation ne peut pas se produire, parce qu'elles sont presque toujours de courte durée et séparées par des intervalles assez longs, comme il arrive généralement pour les expériences purement scientifiques. Mais M. Du Moncel rapporte des expériences directes qui prouvent qu'après vingt heures de fermeture du circuit, la pile ne présente pas de polarisation; et en effet, si l'action se passe dans la pile comme nous l'avons dit, c'est-à-dire par la substitution pure et simple du zinc à l'argent dans le chlorure, il n'y a pas d'hydrogène mis en liberté et, par conséquent, pas de polarisation. Le dépôt de l'argent sur l'électrode conductrice n'en changeant pas la nature, nous sommes dans les mêmes conditions que dans la pile Daniell, qui est le type des piles complètement dépolarisées.

PILE DE GAIFFE

M. Gaiffe fait une application très-étendue de la pile au chlorure d'argent, soit pour exciter les bobines d'induction de ses appareils d'induction à l'usage médical, soit pour fournir des courants continus à la thérapeutique.

Ses éléments sont de très-petite dimension et hermétiquement clos; ils sont en effet contenus dans des boîtes d'ébonite fermées par des couvercles à vis.

Dans les piles destinées à être fréquemment transportées, il n'y a pas de liquide libre, les deux électrodes sont séparées par six ou huit feuilles de papier buvard trempées au préalable dans une solution à 5 0/0 de chlorure de zinc.

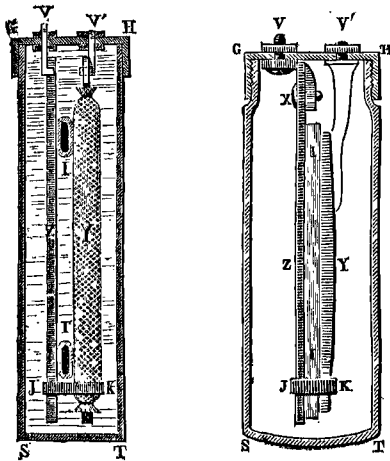
M. GaiFFE a employé le chlorure d'argent en poudre, mais il paraît préférer aujourd'hui le chlorure fondu.

Le résidu de la pile est de l'argent, et, si l'on a soin de le garder et de le rendre au fabricant, l'emploi de cet élément est assez économique.

La figure 48 représente un autre élément destiné à rester debout et dans lequel on met du liquide comme dans les piles ordinaires.

On voit que les électrodes sont attachées au couvercle qui est traversé par des pièces métalliques. L'extrémité de

Fig. 48.



ces rhéophores saillante à l'extérieur, sert à établir les communications par des ressorts métalliques avec les éléments voisins ou avec le circuit.

L'usure de ces piles est, comme nous l'avons dit, nulle quand le circuit est ouvert, ce qui est un avantage capital ; il est important de noter que, pour ne pas perdre cet avantage, il faut avoir soin de tenir bien sec le couvercle qui porte les électrodes, car la moindre humidité qui les joindrait fournirait un circuit et produirait un travail continu dans l'élément.

PILE A CHLORURE DE PLOMB

Le chlorure de plomb a été essayé par M. Marié Davy ; mais la force électromotrice ainsi obtenue est inférieure à l'unité (élément Daniell) ; il n'y a donc pas avantage à l'employer, car le chlorure de plomb est relativement cher.

M. Gaiffe a cependant fait des applications de cette pile à l'usage médical (emploi du courant continu).

PILE AU PERCHLORURE DE FER

M. Duchemin a proposé en février 1866 l'emploi du perchlorure de fer comme agent dépolarisant. Cette substance riche en chlore est indiquée comme sont les peroxydes de plomb et de manganèse, riches en oxygène.

La pile qu'il a proposée a une électrode de zinc plongée dans de l'eau rendue conductrice par du sel marin et une électrode de charbon baignée par une solution de perchlorure de fer.

L'hydrogène dégagé par l'action du zinc sur l'eau se porte sur le charbon et décompose le sel de fer qui se transforme en protochlorure.

L'acide chlorhydrique, formé par la combinaison de l'hydrogène de polarisation et du chlore abandonné par le perchlorure, contribue ensuite à la dissolution active du zinc et à l'intensité de la pile.

Cet élément n'est pas constant, d'abord parce que la dépolarisation est incomplète, ensuite parce qu'il se fait bientôt sur le zinc des dépôts peu conducteurs.

M. Du Moncel a reconnu que la force électromotrice de cette pile est au début très-notablement supérieure à celle de l'élément Marié Davy et inférieure à celle de Bunsen ; les chiffres sont les suivants :

Élément Bunsen ou Grove	11,123
» au perchlorure de fer.	9,640
» au sulfate de mercure (Marié Davy)	8,192

Il semble donc que la combinaison proposée par M. Duchemin mériterait d'être étudiée à nouveau ; il est probable que, par certains artifices chimiques ou physiques, on arriverait à augmenter la constance de cet élément.

Déjà on a essayé avec avantage de mêler le perchlorure de fer avec des fragments de charbon, comme le fait M. Leclanché, et on en a obtenu de bons effets.

COUPLE A ACIDE HYPOCHLOREUX

M. Favre (1) a essayé de dépolariser des éléments avec de l'acide hypochloreux et a obtenu une force électromotrice supérieure à celle de l'élément de Grove dans le rapport de 50,806 à 49,847.

(1) Comptes rendus, tome LXXIII, page 890, 1871.

CHAPITRE VIII

PILES A MÉLANGES DÉPOLARISANTS

Pile à chlorate de potasse et acide sulfurique. — Combinaisons analogues. — Pile à bichromate de potasse et acide sulfurique. — Dépolarisation par agitation. — Pile Grenet ou pile-bouteille. — Pile de M. Trouvé. — Piles militaires. — Pile Camacho. — Application à la télégraphie. — Pile de M. Fuller. — Expériences de M. Gaugain. — Pile à pyrolusite et acide sulfurique. — Pile à pyrolusite et acide chlorhydrique.

Nous avons vu dans ce qui précède que la préoccupation constante des physiciens doit être de dépolariser l'électrode conductrice en l'entourant de corps qui abandonnent facilement de l'oxygène ou du chlore ; ces gaz se combinent avec l'hydrogène dégagé dans l'action de la pile et empêchent ou diminuent la polarisation de l'électrode. Au lieu d'employer des corps propres à fournir de l'oxygène ou du chlore par leur décomposition, on peut placer autour de l'électrode des mélanges de deux substances dont la réaction réciproque produit de l'oxygène ou du chlore.

On peut donc réaliser une pile par tous les moyens indiqués par les traités de chimie pour la préparation de l'oxygène ou du chlore.

Nous passerons en revue les plus importantes de ces piles en commençant par celles qui sont fondées sur une production d'oxygène.

PILE A CHLORATE DE POTASSE ET ACIDE SULFURIQUE

MM. Salleron et Renou ont présenté à l'Académie des sciences, en 1859, une pile dans laquelle la dépolarisation

était obtenue par un mélange de chlorate de potasse et d'acide sulfurique étendu.

Cette pile paraît n'avoir été employée que par ses inventeurs dans quelques expériences ; mais l'insuccès peut avoir tenu à quelque cause très-secondaire, et nous sommes porté à croire que cette idée pourrait être reprise et donner de très-bons résultats.

La force électromotrice de cette pile est inférieure à celle de l'élément Grove, mais elle est supérieure à celle du Daniell.

Les inventeurs font remarquer que le chlorate de potasse détruit cinq fois autant d'hydrogène que le vitriol bleu (sulfate de cuivre) et que son prix n'est qu'environ trois fois plus élevé ; ils en concluent avec raison que la pile devra être économique.

Malheureusement, nous ignorons si cette pile est dépolarisée complètement ; la note des Comptes Rendus ne répond pas à cette question, et nous n'avons pas eu le temps de faire l'expérience.

COMBINAISONS ANALOGUES

On pourrait remplacer le chlorate de potasse par le chlorate de soude et les chlorates par les azotates.

On a essayé, par exemple, le mélange d'azotate de soude et d'acide sulfurique (M. Tabarié) ; cette combinaison présente des avantages d'économie, car l'azotate ou nitrate de soude est un sel assez bon marché qui se trouve en grandes quantités dans certaines régions de l'Amérique du Sud.

Nous ne croyons pas que cette pile ait jamais été employée en pratique, mais nous ne savons pas quels inconvénients elle présenterait.

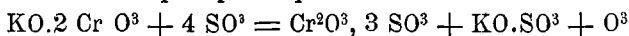
On ne finirait pas si l'on voulait indiquer toutes les idées plus ou moins sensées qui ont été mises en avant.

On voit, par exemple, qu'un M. Dering (1) a fait une pile avec un mélange d'azotate de potasse, d'acide sulfurique anhydre dissous dans une faible quantité d'eau. L'idée de mettre de l'acide sulfurique anhydre avec de l'eau paraît bien enfantine.

(1) *Exposé des applications de l'électricité*. Du Moncel, 3^e édition, 1872, tome I^{er}, page 325.

PILES A BICHROMATE DE POTASSE ET ACIDE SULFURIQUE

Parmi les moyens connus et vulgaires de préparation de l'oxygène, on connaît celui qui consiste à mettre dans une cornue du bichromate de potasse et de l'eau acidulée. La réaction est indiquée par l'équation suivante :



c'est-à-dire qu'il se forme un alun (sel double de la formule $\text{Cr}^2\text{O}^3, 3 \text{SO}^3 + \text{KO.SO}^3$) et de l'oxygène.

M. Poggendorff a eu l'idée d'employer ce mélange à dé-polariser l'électrode conductrice d'une pile, et a réalisé une combinaison voltaïque très-intéressante qui a reçu des appli-cations très-nombreuses et des formes très-variées entre les mains des constructeurs.

La forme la plus simple de cet élément est la même que celle de l'élément Bunsen : zinc amalgamé dans un vase de verre ou de grès, vase poreux au centre du cylindre de zinc, charbon dans le vase poreux ; dans la cellule extérieure de l'acide sulfurique étendu de douze fois son poids d'eau ; dans la cellule intérieure un mélange ainsi composé :

100	parties	d'eau.
12	»	de bichromate de potasse.
25	»	d'acide sulfurique.

Ainsi montée la pile a une force électromotrice supérieure à celles de toutes les piles que nous avons étudiées jusqu'ici ; elle est égale à 2,028 (1) unités ou volts ; elle est donc double de celle du couple de Daniell et notablement supérieure à celle des éléments de Grove et de Bunsen les mieux montés.

Il faut ajouter que cette force électromotrice (2) considérable ne s'observe qu'au début de l'action, car la pile se polarise rapidement, du moins si on la fait travailler dans un circuit très-court,

On doit conclure de cette dernière observation que le mé-lange dépolarisant de M. Poggendorff n'atteint qu'incomplé-tement le but ; c'est pour cette raison que, si ingénieuse qu'elle soit, l'idée du savant allemand ne peut être mise sur le même rang que l'invention de Daniell et celle de Grove.

(1) *Electrical Tables and Formulæ*. Latimer Clark and Robert Sabine. Page 99.

(2) Examen comparatif des piles. Gaugain, *Annales télégraphiques*, Mai-Juin, 1876.

M. Poggendorff indique la composition suivante pour le mélange à mettre autour du charbon :

Bichromate de potasse...	3 parties.
Acide sulfurique	4 »
Eau	18 »

MM. Wöhler et Buff indiquent une autre composition :

Bichromate de potasse. .	12 parties.
Acide sulfurique.	25 »
Eau	100 »

C'est celle à laquelle se rapporte la mesure de la force électromotrice que nous avons citée plus haut, et qui est en usage à l'administration des télégraphes allemands.

D'autres personnes ont indiqué d'autres proportions, et il règne à ce sujet une certaine confusion que nous allons chercher à faire disparaître.

Il doit être entendu que nous parlons ici de la pile à deux liquides séparés par une cloison poreuse (1).

En nous reportant à l'équation qui donne la nature de l'action chimique produite par la réaction de l'acide sulfurique sur le bichromate de potasse, on voit qu'il faut faire réagir quatre équivalents d'acide sulfurique sur un de bichromate.

Le bichromate de potasse est un sel toujours anhydre dont l'équivalent est :

KO	47,11
2 CrO ³	100,56
	<hr/>
	147,67

L'acide sulfurique monohydraté a pour équivalent,

SO ³	40
HO	9
	<hr/>
	49

et quatre équivalents ont un poids égal à $49 \times 4 = 196$

Ainsi le rapport théorique est celui de 147 à 196, ou, en chiffres ronds, de 150 à 200, soit celui de 3 à 4 indiqué par M. Poggendorff; disons encore une fois qu'il s'agit ici d'acide monohydraté; si l'on emploie de l'acide du commerce, la proportion de 3 à 4 parties cesserait d'être conforme à la théorie que nous venons de rappeler.

(1) Nous parlerons plus loin des piles au bichromate sans vase poreux et qu'on appelle à un seul liquide (à tort suivant nous); la composition du mélange à y employer doit être différente.

Nous ne savons pas à quelles considérations ont obéi MM. Wohler et Buff. Nous voyons seulement qu'ils ont augmenté notablement la proportion d'acide sulfurique; peut-être ont-ils trouvé que ce mélange a une conductibilité plus grande, ou que la réaction se fait mieux avec un excès d'acide.

Il est probable que la proportion indiquée par M. Poggenдорff n'a qu'une valeur théorique, et qu'il faut la corriger; d'abord parce que l'acide sulfurique du commerce auquel la règle pratique s'applique n'est pas de l'acide monohydraté, mais contient plus d'eau.

On a donné différentes formes à la pile au bichromate de potasse, et, dans beaucoup de ces dispositions, on a supprimé le vase poreux, de sorte que les deux liquides de la pile sont mélangés. On comprend que, dans ce cas, il y a lieu d'employer un mélange contenant beaucoup plus d'acide sulfurique, puisqu'il en faut non-seulement pour produire de l'oxygène par la réaction sur le bichromate, mais encore pour dissoudre le zinc et former le sulfate de zinc.

Il est important de remarquer que les deux substances qui composent le mélange agissent l'une sur l'autre indépendamment de toute action de la pile; par suite le liquide cesse au bout d'un certain temps d'avoir aucune vertu dépolarisante.

M. Bunsen avait indiqué, dès 1841, un mélange beaucoup plus complexe de chromate de potasse, de chlorure de potassium, de bioxyde de manganèse et de sel de cuisine. M. Wiedemann dit, dans son traité, que cette composition donne de moins bons résultats que le mélange plus simple proposé plus tard par M. Poggenдорff.

DÉPOLARISATION PAR AGITATION

Nous avons déjà parlé de l'utilité d'agiter le liquide ou les électrodes d'une pile sujette à se polariser. Il en résulte un dégagement de bulles d'hydrogène qui diminue la polarisation. Il arrive d'ailleurs quelquefois que des précipités peu conducteurs se forment sur les électrodes conductrices et que l'agitation les fait tomber au fond du vase. Ce second motif se présente pour la pile au bichromate; il arrive, en effet, dans certains cas, qu'il se forme, indépendamment de l'alun de chrome, un précipité jaune qui recouvre partiellement le charbon et diminue l'intensité de la pile.

Depuis fort longtemps, on a cherché divers moyens d'agiter les liquides de la pile au bichromate de potasse. M. Grenet, à qui on doit une forme assez heureuse de cet élément, forme que nous ferons connaître bientôt, avait disposé un tube de plomb descendant jusqu'au fond du liquide, à ce tube on en reliait un autre de caoutchouc par lequel on soufflait de l'air, soit avec la bouche, soit avec un soufflet. Cet air traversait le liquide du fond à la surface, l'agitait et dépolarisait la pile au moins partiellement. Cette manœuvre ne paraît pas très-pratique, et en fait elle n'est guère pratiquée que nous sachions; mais l'idée était fort sensée, et il n'est pas certain qu'elle soit abandonnée à tout jamais et pour tous les cas.

C'est par la même raison que d'autres inventeurs, M. Chutaux d'abord, et M. Camacho ensuite, ont cherché un autre moyen d'agiter le liquide; il consiste à faire passer au moyen de siphons d'un vase dans l'autre le liquide dépolarisant. Nous ne décrirons pas la disposition de M. Chutaux qui ne nous a jamais paru pratique (1); mais nous devons lui attribuer le mérite d'avoir indiqué la voie. Nous ferons connaître la pile de M. Camacho qui, venue la dernière, présente des avantages notables.

PILE GRENET OU PILE-BOUTEILLE

La pile de M. Grenet se présente sous la forme d'une bouteille à gros goulot, dont la partie inférieure est à peu près sphérique. Un couvercle de caoutchouc durci s'emmanche à baïonnette sur une douille métallique qui termine le goulot. Ce couvercle porte deux plaques de charbon assez voisines l'une de l'autre et maintenues à bonne distance par des pièces d'ébonite à la partie inférieure. Entre les deux charbons, on voit une plaque de zinc amalgamé qui est attachée par sa partie supérieure à une tige de laiton. Cette tige traverse à frottement doux un canon monté sur le couvercle, ce qui permet de plonger le zinc dans la partie inférieure où est le liquide, ou de le relever dans le goulot à l'abri du contact du liquide. Le contact entre le zinc et le charbon est empêché par de petites plaques de caoutchouc durci placées sur les charbons et qui forment comme un double guide très-lâche pour le mouvement du zinc.

(1) *Exposé des applications de l'électricité*. Du Moncel, 3^e édition, tome I^{er}, pag. 362.

Cette pile est très-employée dans les laboratoires et présente en effet d'assez grands avantages :

La résistance est fort petite à cause du voisinage extrême des électrodes ;

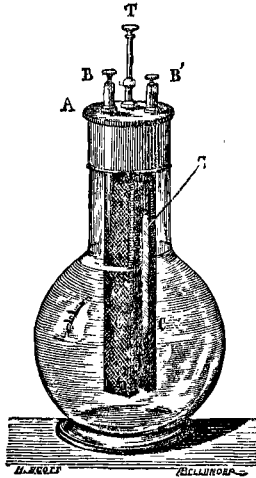
L'usure du zinc est supprimée pendant l'intervalle des expériences, puisqu'on le sort du liquide ;

La polarisation est ralentie par la surface relativement grande de l'électrode charbon ;

La quantité du liquide actif est considérable, grâce à la forme sphérique de la panse de la bouteille ;

Enfin le chargement et le nettoyage de l'élément sont

Fig. 49.



extrêmement faciles, puisqu'il n'y a qu'un seul vase et qu'un seul liquide.

Malgré ces heureuses dispositions, la pile ainsi établie ne donne son maximum d'effet que pendant quelques minutes, après quoi on la voit baisser notablement d'intensité. Cet élément n'est donc propre qu'à des expériences de très-courte durée, comme on en a souvent à faire dans les laboratoires, ou à des opérations chirurgicales qui n'exigent qu'un temps très court.

Quelquefois on complique un peu cet élément en y mettant trois lames de charbon et deux lames de zinc inter-

médiaires ; on augmente ainsi la surface des électrodes de l'élément toujours unique. Un couple de ce genre est souvent employé, seul ou associé à d'autres identiques, pour exciter des bobines de Ruhmkorff.

Quoique cet élément soit sans vase poreux, c'est à tort qu'on l'appelle quelquefois : — *à un seul liquide* ; en réalité il y a deux liquides mélangés — acide sulfurique destiné à agir sur le zinc — mélange d'acide et de bichromate destiné à dépoliariser le charbon.

PILE DE M. TROUVÉ

La pile de M. Trouvé, représentée par la figure 50, dérive de la pile précédente. L'auteur a placé dans un cadre convenable de caoutchouc durci un certain nombre de plaques de zinc et de charbon, maintenues à une distance régulière très-petite, de manière à pouvoir être associées pour former, soit un seul élément à grande surface, soit deux éléments d'une surface moitié moindre qu'on associe en tension:

Le cadre ou boîte dans lequel sont placées lesdites plaques est formé d'une base et de deux montants verticaux N reliés et maintenus à la partie supérieure par la poignée A. Les distances entre les plaques sont maintenues par des jarretières de caoutchouc souple placées sur les charbons dans le sens horizontal (deux par charbon) ; en cas de secousse accidentelle, ces bandes de caoutchouc amortissent le choc, ce qui est important pour les charbons ; car leur fragilité est telle qu'il faut se tenir en garde contre les ruptures. Des pinces métalliques mobiles et élastiques se mettent à cheval sur les zincs et les charbons et sont rattachées à des tringles horizontales qui réunissent plusieurs plaques de zinc ou de charbon.

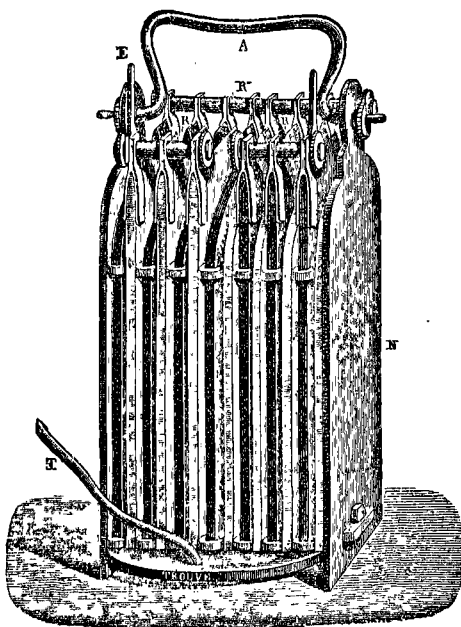
Dans la figure on voit, en avant, à droite, trois plaques de charbon réunies ensemble ; c'est le pôle positif de la pile ; les trois plaques de zinc correspondantes sont à l'arrière-plan réunies entre elles et à trois autres plaques de charbon ; enfin les trois dernières plaques de zinc sont réunies en avant et à gauche ; c'est le pôle négatif de la pile qui est donc composé de deux éléments réunis en tension.

Ces deux éléments, on l'a déjà compris, plongent dans une même auge contenant le liquide ou plutôt le mélange ; il y a bien une certaine perte de courant par les liquides ;

mais on réalise ainsi une simplicité qui fait plus que compenser le petit défaut en question.

Un tube T permet de souffler de l'air qui arrive à la partie inférieure du liquide, l'agite et contribue à la dépolari-sation. D'ailleurs on peut, au moyen de la poignée, agiter la pile dans le liquide et obtenir à très-peu près le même effet que par l'insufflation de l'air.

Fig. 50.



En résumé, on voit que la disposition de M. Trouvé a les avantages suivants :

Elle permet un démontage facile et rapide de toutes les parties de la pile, commodité qui manque à l'élément Grenet ;

Les plaques une fois démontées peuvent être lavées commodément, ce qui évite les détériorations lentes par les acides ;

Les plaques de zinc peuvent être réamalgamées très-

commodément et remplacées quand elles sont usées, sans qu'il faille avoir recours à un constructeur spécial ;

Les pinces lavées et séchées peuvent servir indéfiniment ;

Enfin, la pile peut être combinée en deux ou plusieurs éléments ou disposée en un couple unique.

PILES MILITAIRES

On emploie, pour mettre le feu aux mines militaires, des piles au bichromate qui ont des dispositions spéciales ; on les trouvera décrites avec détail dans le livre du capitaine Picardat (1). Nous décrirons seulement deux de ces appareils.

La pile à un élément, représentée par la figure 51, se compose d'un cylindre creux de zinc au milieu duquel est un bâton de charbon ; la surface extérieure du zinc qui n'est pas destinée à concourir efficacement à l'action utile de la pile est peinte d'un vernis noir qui empêche le liquide de l'attaquer.

Les deux électrodes sont montées sur un petit plateau de bois qui porte également deux bornes ou pinces, auxquelles on fait aboutir le conducteur.

Le liquide est contenu dans un petit flacon bouché à l'émeri ou au moyen d'un tampon de bois entouré de caoutchouc.

Les électrodes ne sont plongées dans le liquide qu'au moment précis où l'on doit faire sauter la mine ; elles n'y restent que quelques secondes. Dans ces conditions, la pile donne son maximum d'effet.

Si l'on peut laver les électrodes dans de l'eau pure peu après s'en être servi, il n'y aura pas d'usure bien sensible du zinc, pas plus qu'il n'y a eu de consommation du liquide. Par conséquent avec un peu de soin et d'attention, la pile pourrait servir fort longtemps sans être renouvelée ou réparée.

Tout l'appareil est enfermé dans une petite boîte d'emballage ou de transport à deux compartiments que la figure 51 montre clairement.

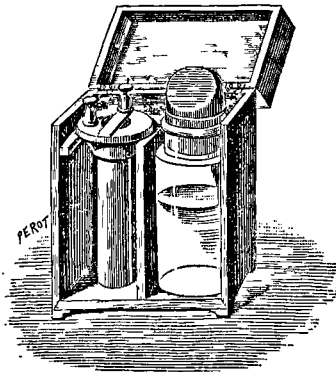
Cette pile si simple est connue sous le nom de pile d'Arras, par ce motif qu'elle a été employée d'abord à l'école réglementaire du génie d'Arras par le capitaine Barisien. A vrai

(1) *Les Mines dans la guerre de campagne*, Picardat 1874. Paris, Gauthier-Villars.

dire, elle était alors disposée comme les éléments que nous allons décrire maintenant.

On a fait pendant le siège de Paris des piles de quatre éléments. Chaque élément était composé d'un zinc et d'un charbon demi-cylindrique et séparé à la partie supérieure par une petite plaque de caoutchouc durci. Ils étaient emmanchés dans des trous pratiqués dans une planchette de bois; ces trous peuvent d'ailleurs être doublés de deux demi-cylindres de cuivre qui établissent d'assez bons contacts avec les électrodes et avec les fils qui vont aux éléments voisins. Un manche de bois permettait de manier les quatre éléments ensemble et de les plonger simultanément

Fig 51.



dans des fiocons contenant le liquide actif. La boîte présentait à droite un compartiment dans lequel on laissait les électrodes séparées du liquide tout le temps que la pile ne fonctionnait pas.

Nous avons décrit cet appareil surtout pour montrer ce qu'on peut improviser, non pas peut-être en campagne, mais dans une ville assiégée qui se trouverait dépourvue de matériel plus perfectionné.

Des piles du même genre, mais d'une exécution beaucoup plus parfaite, sont décrites, nous le répétons, dans le livre de M. Picardat, qui fait connaître les résultats pratiques qu'on peut obtenir avec les différents modèles.

PILE CAMACHO

La figure 52 fait comprendre la disposition proposée par M. Camacho. Les vases sont placés sur des gradins et comme en escalier; le liquide dépolarisateur tombe d'un réservoir spécial dans le vase poreux de l'élément le plus élevé; il en sort à la partie inférieure et est conduit par un siphon de caoutchouc souple dans le vase poreux suivant, et ainsi de suite. De cette circulation résulte une agitation dont nous avons déjà noté les avantages généraux.

L'électrode charbon est composée d'une tige de charbon et d'une masse considérable de fragments de charbon de cornue qui emplit tout le vase poreux; l'énorme surface de cette électrode rend la polarisation très-lente. Nous avons recommandé cette disposition pour toutes les piles qui sont sujettes à se polariser, c'est-à-dire qui n'ont pas un agent dépolarisateur absolument efficace; elle trouve ici une application très-heureuse, qui avait été indiquée déjà par M. Gauguain. Ce physicien a publié (1) des tableaux comparatifs qui montrent combien est grande l'influence des fragments de charbon ajoutés autour de la plaque principale.

Les pinces qui s'attachent au charbon sont platinées intérieurement, parce que la pile est destinée à rester montée pendant de longues heures; les pinces ordinaires seraient attaquées au bout de peu d'heures par les acides, et une résistance considérable se produirait à ces surfaces de contact.

Le zinc entoure le vase poreux seulement de trois côtés, pour laisser libre l'orifice intérieur du vase poreux auquel aboutit le tube de caoutchouc qui fait siphon.

Comparée à la pile de Bunsen qu'elle prétend remplacer, cette disposition présente les avantages suivants :

1° Elle ne produit aucune émanation de gaz acides, pénibles ou dangereux à respirer;

2° Elle peut fonctionner pendant de longues heures (20 heures consécutives, par exemple) sans perdre beaucoup de son intensité;

3° La dépense d'entretien est moindre, parce qu'on n'a pas à employer d'acide nitrique;

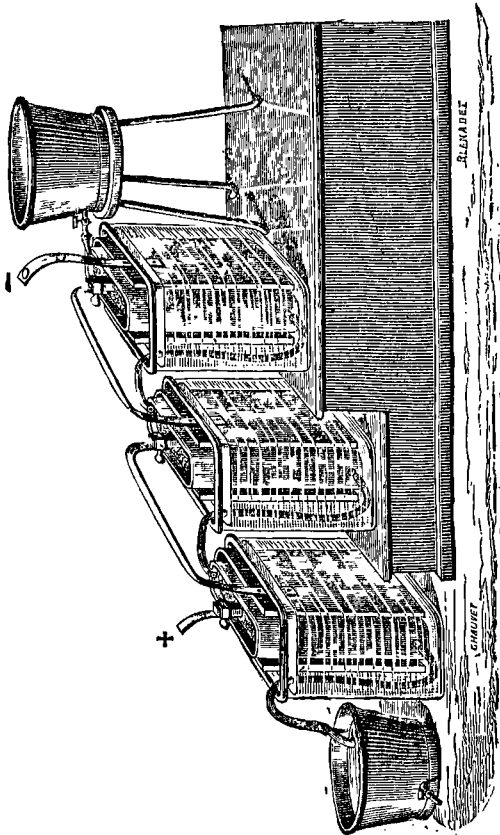
4° La force électromotrice est un peu supérieure, comme nous l'avons dit déjà plus haut;

(1) *Annales télégraphiques*, Mai-Juin, 1876, p. 245.

5° La résistance est moindre, parce que les éléments sont de grande dimension.

Il résulte de ces deux dernières circonstances qu'on peut remplacer une pile de 50 éléments Bunsen par un nombre moindre d'éléments Camacho (trente, dit-il), ce qui a des

Fig. 52.



avantages énormes, s'il s'agit, par exemple, de faire de la lumière électrique à la campagne et qu'on ait l'embarras du transport.

La pile de M. Camacho est encore trop nouvelle pour qu'on puisse la juger définitivement; mais elle est certaine

ment combinée conformément aux principes et mérite d'être sérieusement essayée.

L'auteur recommande de faire tomber le liquide à raison de 3 ou 4 gouttes par seconde dans le premier vase poreux, ce qui détermine la vitesse de la circulation; il ne faut pas que le bout libre du tube de caoutchouc qui fait siphon touche le liquide des vases poreux; il ne convient pas de mettre plus de cinq éléments en une seule série parcourue par le même liquide; au delà de ce nombre l'intensité diminue; cependant le liquide, qui a traversé les éléments et qui arrive dans le réservoir inférieur, peut être reversé dans le réservoir supérieur et circuler à nouveau dans la pile; on peut décharger la pile et la recharger sans la démonter; cependant, au bout de 80 heures de travail continu et de trois semaines au maximum de travail discontinu, il devient nécessaire de démonter les éléments, laver le charbon à grande eau jusqu'à ce qu'elle ne se colore plus en jaune.

APPLICATION A LA TÉLÉGRAPHIE

La pile au bichromate de potasse est employée en Prusse dans les postes très-importants; on a trouvé (1) que sa force électromotrice considérable devait la faire préférer à la pile Daniell (Meidinger à ballon) partout où l'on a un personnel spécial pour l'entretien et où la simplicité de la manipulation n'est pas une question d'importance majeure.

Cette pile présente des avantages et par sa grande force électromotrice et par sa faible résistance pour le cas où l'on doit travailler sur plusieurs lignes à la fois avec une seule pile.

« L'obligation de renouveler fréquemment les éléments, dit le docteur Dehms, est un inconvénient; mais l'opération ne présente aucune difficulté. La commission a écarté en partie cet inconvénient, en proposant de construire des éléments de grande dimension. La grande quantité de matière qu'ils reçoivent éloigne les époques de renouvellement.

« Les deux constantes varient dans un sens défavorable depuis le début jusqu'à l'épuisement complet; la force

(1) Compte rendu des expériences faites par ordre de l'administration de l'Allemagne du Nord, sur l'emploi en télégraphie de quelques piles galvaniques. D^r Dehms, *Journal télégraphique international*, 1^{er} vol., 1869-1871.

« électromotrice diminue peu ; la résistance augmente dans
« une plus forte proportion. Pour obtenir en pratique une
« constance plus grande, on peut changer régulièrement
« un certain nombre d'éléments et non pas toute la pile a la
« fois. »

Les éléments employés par le gouvernement allemand ont la disposition que nous avons décrite sous le nom de pile Bunsen, modèle allemand.

Le charbon de 16 centimètres de haut et de 85 millimètres de diamètre extérieur est placé dans la cellule extérieure autour du vase poreux ; il est percé de neuf trous à trois hauteurs différentes, en vue de faciliter la circulation du liquide ; il est entouré à sa partie supérieure d'un collier de cuivre serré à vis ; cette partie supérieure a été au préalable plongée dans la paraffine, comme nous l'avons expliqué à propos d'autres piles, pour éviter l'attaque du métal par les acides ; de plus le collier est séparé du charbon par une feuille d'étain.

Le zinc est placé dans le vase poreux ; il est fondu et sa section a la forme d'une croix à branches égales, ce qui donne une surface assez considérable avec une masse relativement petite.

Les liquides en usage sont : avec le zinc, de l'acide sulfurique étendu de 20 fois son volume d'eau ; et avec le charbon, une partie en poids de bichromate de potasse, deux parties d'acide sulfurique et huit d'eau, c'est-à-dire le mélange théorique indiqué par M. Buff.

Nous croyons que c'est avec raison qu'on emploie ici le charbon à grande surface et dans la cellule extérieure ; la pile n'étant pas intégralement dépolarisée par le mélange, il y a intérêt, comme nous l'avons dit plusieurs fois, à augmenter l'étendue de l'électrode conductrice ; les liquides n'étant pas sujets à s'évaporer, il n'y a aucun inconvénient à mettre en grande quantité celui qui doit produire la dépolarisation ; les inconvénients du zinc fondu disparaissent sans doute avec l'amalgamation, du moins si elle est suffisamment renouvelée.

Cette pile est désignée par M. Dehms sous le nom de pile Bunsen à acide chromique ; nous croyons, en nous fondant sur l'autorité de M. Wiedemann, cité plus haut, que cette attribution est inexacte.

C'est bien plus à tort encore, suivant nous, que plusieurs traités de physique anglais donnent à cette pile le nom de M. Clarke.

PILE DE M. FULLER

Nous trouvons dans le *Telegraphic Journal* (1^{er} mars 1877) la description d'une pile au bichromate proposée par M. Fuller et qui ne diffère pas beaucoup du modèle allemand que nous venons de décrire. La forme du zinc est changée, et, surtout, il baigne dans du mercure qui occupe le fond du vase poreux; cette addition de mercure liquide est sans doute favorable: c'est la seule nouveauté que nous apercevions dans la pile nouvelle de M. Fuller. Nous avons expliqué, à propos de la pile de Tyer (modification de Smee) et de celle de Grove, l'avantage que présente l'emploi du mercure liquide, dans lequel baigne le zinc, nous n'y reviendrons pas.

EXPÉRIENCES DE M. GAUGAIN

M. Gaugain a donné, dans le rapport que nous avons déjà souvent cité, les résultats de quelques expériences intéressantes sur les piles au bichromate de potasse.

Il a constaté d'abord que de l'alun de chrome se forme dans la pile, même quand elle ne travaille pas, et que d'autre part la force électromotrice est peu diminuée par cette altération du liquide; elle a varié seulement de 296 à 278 en quatre mois (circuit ouvert).

Il a trouvé, en mettant la pile en fonction sur un trembleur jour et nuit, que la force électromotrice était encore, après 17 semaines de travail, supérieure à celle de l'élément Daniell.

Ces chiffres montrent que la pile en question, quoique inférieure pour la constance à la pile Leclanché, est encore une bonne pile, notamment dans le cas où l'on a un très-grand nombre d'éléments à réunir dans un espace limité; elle fournira en effet un même courant avec un moindre nombre de couples; elle ne donnera lieu à aucun dégagement de gaz ou d'odeur; elle exigera seulement des soins plus fréquents.

. PILE A BIOXYDE DE MANGANÈSE ET ACIDE SULFURIQUE

M. Guignet paraît avoir proposé le premier de dépoliariser l'électrode des piles avec un mélange de bioxyde de

manganèse et d'acide sulfurique. M. Leroux a étudié ce couple (1) et a constaté que ce mélange perdait en 10 ou 15 minutes tout pouvoir dépolarisateur. Il a constaté qu'en élevant la température jusqu'à 73° on obtenait une dépolarisation beaucoup plus parfaite.

Il ne sera que rarement possible de chauffer des éléments ; il peut arriver cependant des cas où l'on puisse, sans aucun surcroît de dépense, maintenir une pile à une température élevée, par exemple, dans la chambre des chaudières d'une grande usine.

L'expérience de M. Leroux est d'ailleurs intéressante parce qu'elle montre la liaison entre la faculté dépolarisante d'un mélange et sa capacité à produire de l'oxygène.

PILE A BIOXYDE DE MANGANÈSE ET ACIDE CHLORHYDRIQUE

Nous avons déjà eu occasion de dire que le chlore pouvait jouer le rôle dépolarisant ; M. Leroux a songé à dégager du chlore autour de l'électrode de charbon au moyen du mélange de pyrolusite et d'acide chlorhydrique qui est indiqué dans les traités de chimie.

On sait que dans cette réaction, le peroxyde de manganèse abandonne son oxygène à l'hydrogène de l'acide chlorhydrique ; la moitié du chlore devenu libre se combine avec le manganèse pour former du protochlorure de manganèse, l'autre moitié du chlore se dégage.

M. Leroux a constaté qu'il suffisait d'une température de 35° pour obtenir le maximum d'intensité.

Nous avons observé que cette pile, au début de son action, a une force électromotrice supérieure à celle de Bunsen ; étant donné, d'autre part, qu'il suffit de la maintenir à 35° pour obtenir la dépolarisation, on peut penser que cette pile pourrait, dans beaucoup de cas, être substituée à celle de Bunsen ; en effet, il est facile d'obtenir au soleil une température de 35° par l'interposition de vitrages agissant comme ceux des serres chaudes.

L'acide chlorhydrique et le chlore ne sont pas plus désagréables que l'acide hypoazotique, et ne créeraient pas d'infériorité marquée à la pile qui nous occupe ici.

(1) *Comptes rendus*, 1853, tome XXXVII, page 355.

Le chlorure de manganèse qui s'y forme est soluble dans l'eau et facile par conséquent à séparer du bioxyde de manganèse restant ; de sorte qu'on ne perdrait aucune partie de la pyrolusite à la fin d'une opération, pourvu qu'on démontât la pile presque aussitôt après qu'on n'en a plus besoin.

TROISIÈME PARTIE

PILES DIVERSES

Piles sèches. — Piles à électrodes identiques. — Piles à gaz oxygène de Becquerel. — Piles à gaz. — Piles secondaires.

PILES SÈCHES

Nous décrirons sommairement les piles dites *sèches*, dans lesquelles le liquide est remplacé par une substance à peine humide ou par un corps gras.

En réalité ces piles ne sont pas sèches et cessent de fonctionner quand elles sont complètement desséchées. Au début, on composait les couples de feuilles très-minces de zinc et de cuivre entre lesquelles on mettait une feuille de papier imbibée d'huile ou d'eau salée et presque sèche (1).

Zamboni, en 1812, a proposé une disposition plus originale et qui n'a été que peu modifiée ; voici comment on construit ces piles. On prend une feuille de papier étamé d'un seul côté ; sur la face nue de la feuille on étend uniformément avec un pinceau une couche mince de peroxyde de manganèse délayé dans du lait ou de l'eau gommeuse, ou même de la colle de pâte ; on laisse sécher, puis on superpose un certain nombre de feuilles semblables et on découpe avec

(1) Voir Lamé, *Cours de Physique*, 2^e édition, 1840, et Wiedemann, *Galvanismus*, 2^e édition, 1874, 1^{er} vol., page 72.

un emporte-pièce des séries de rondelles de 3 centimètres de diamètre environ qu'on superpose en les plaçant toutes dans le même sens.

Pour donner quelque solidité à cet ensemble, on empile ces rondelles dans un tube de verre bien verni à l'intérieur ; on les serre le plus possible pour assurer les contacts ; on termine la pile à ses deux extrémités par deux plaques métalliques qui en sont les rhéophores. Ces plaques ont un diamètre un peu plus grand que les rondelles de la pile, et présentent des trous dans lesquels on fait passer des cordons de soie qui maintiennent la colonne comprimée et peuvent même dispenser du tube de verre dont nous avons parlé.

Il faut avoir soin, surtout quand on supprime ce tube, de garantir la pile du contact de l'air au moyen de couches de gomme laque ou de soufre ; sans cela des pertes auraient lieu par l'humidité de l'air et les effets de la pile seraient très-amointris.

La force électromotrice de ces piles est considérable, à cause du grand nombre d'éléments qui les composent, à ce point qu'on en peut tirer des étincelles. La résistance intérieure de ces piles est énorme, comme il est aisé de le comprendre ; ce qui explique comment elles ne fournissent de courant appréciable qu'avec les galvanomètres les plus sensibles.

On s'explique facilement comment les piles sèches ne reprennent que lentement leur charge après qu'on les a déchargées et comment elles n'atteignent pas leur charge maximum dans une atmosphère humide.

Les piles de Zamboni n'ont pas une durée indéfinie ; on constate au bout de quelques années qu'elles ont perdu toute leur force. Dans les derniers temps, quand elles sont déjà affaiblies, on peut leur rendre une partie de leur énergie en les exposant à une forte chaleur. Il est probable qu'on active ainsi les actions chimiques.

La réaction chimique qui s'opère dans chacun des éléments est fort simple ; le peroxyde de manganèse se décompose et l'étain s'oxyde à ses dépens. Il faut remarquer que le bioxyde joue à la fois le rôle d'électrode conductrice et de substance active. Le papier joue seulement le rôle de conducteur, et cela grâce à l'humidité qu'il renferme. Quand cette humidité a disparu, la pile cesse de produire de l'électricité, et il suffit de la démonter et de l'exposer à l'air humide pour qu'elle reprenne ses propriétés électromotrices.

On reconnaît par expérience que les piles sèches ont toutes

les propriétés des piles ordinaires; on trouve à cet égard des renseignements précis dans divers ouvrages et notamment dans le traité d'électricité de Gavarret, auquel nous avons fait quelques emprunts dans ce qui précède.

Les piles sèches ont été employées autrefois à faire tourner de petits appareils fondés sur l'attraction et la répulsion des corps électrisés. On avait cru réaliser ainsi le mouvement perpétuel; mais, après quelques années, ces appareils s'arrêtaient, prouvant une fois de plus l'erreur dans laquelle on était tombé. Ces joujoux scientifiques sont maintenant passés de mode; on n'en construit plus guère, mais ils sont décrits et figurés dans presque tous les ouvrages de physique.

Aujourd'hui les piles sèches n'ont plus d'emploi que dans les électroscopes, notamment celui de Bohnenberger, dont on trouve partout la description.

PILES A ÉLECTRODES IDENTIQUES

Nous avons jusqu'ici toujours rencontré dans les piles deux électrodes distinctes plongeant dans un ou dans deux liquides.

Nous voulons montrer qu'on peut composer des piles avec deux électrodes identiques pourvu qu'elles plongent dans deux liquides différents; le sens du courant sera déterminé parce que l'un des liquides attaquera plus vivement son électrode et que l'autre attaquera la sienne moins vivement ou pas du tout.

Nous en donnerons un exemple fort simple: si l'on place dans un vase d'abord une solution saturée de sulfate de cuivre, puis par-dessus de l'eau acidulée, ou de l'eau salée, ou de l'eau pure; si l'on met debout dans ce vase une lame de cuivre, on la verra s'attaquer dans le haut et se charger de cuivre dans le bas. Il est clair qu'on a là un élément de pile: Cuivre, Eau acidulée, Sulfate de cuivre, Cuivre.

Cette expérience permet d'expliquer comment une goutte de sulfate de cuivre jetée sur du cuivre y produit une attaque, de même qu'une goutte de nitrate d'argent sur une plaque d'argent. Il arrive que, par différence de densité, la solution plus saturée se porte vers le bas et la solution moins chargée vers le haut; par suite, un courant prend naissance qui transporte, le métal d'un point à un autre (1). Pour qu'il

(1) *Magnetism and Electricity*, Fred. Guthrie, London, 1876.

n'y ait aucune action, il faudrait que la composition du liquide fût partout la même.

Nous avons cru devoir noter ces observations pour que le lecteur voie que divers phénomènes non électriques en apparence ne s'expliquent en réalité que par l'électro-chimie.

PILES A ÉLECTRODES INATTAQUÉES

Dans toutes les piles précédemment décrites nous avons rencontré une électrode métallique génératrice ; cette électrode se dissout dans le liquide qui la baigne, et cette action commande la production du courant. Mais les actions entre liquides peuvent également dégager de l'électricité.

Si l'on met dans un vase séparé en deux cellules par une cloison poreuse, de l'acide dans une des cellules, une solution alcaline dans l'autre, il y aura réaction réciproque dans les pores du diaphragme et formation d'un sel ; si l'on met deux plaques de platine dans ces liquides, on reconnaîtra qu'un courant circule dans un fil conducteur qu'on y reliera. Le pôle positif de cet élément correspond à l'acide. Rien ne serait changé si, au lieu de deux plaques de platine plongeant dans les deux cellules, il y en avait une de platine et l'autre d'or. Elles ne sont attaquées ni l'une ni l'autre ; toutes deux sont électrodes conductrices, et il n'y a pas en réalité d'électrode génératrice.

Nous n'insisterons pas sur ces combinaisons voltaïques qui n'ont reçu aucune application jusqu'à présent. Il faut noter seulement qu'en général elles se polarisent comme les piles ordinaires. Une seule a été réalisée qui ne se polarise pas et qui doit être notée dans l'énumération que nous avons entreprise.

PILE A GAZ OXYGÈNE DE BECQUEREL

Voici comment cet appareil est composé. Un tube de verre fermé à la partie inférieure par une cloison poreuse est introduit dans un flacon contenant de l'acide azotique ; dans ce tube on verse de la potasse, et, dans chacun de ces liquides, on met une lame de platine, à laquelle aboutit un fil conducteur. Quand on ferme le circuit en faisant toucher les deux rhéophores, une action vive se produit, l'acide et la base entrent en combinaison. Mais cette réaction simple

ne se produit pas seule, le courant ainsi engendré décompose l'eau ambiante ; l'hydrogène se porte sur l'acide azotique qu'il réduit et ne se dégage pas sur l'électrode ; par suite il n'y a pas de polarisation ; l'oxygène se porte sur la potasse, reste libre et se dégage autour de la lame de platine.

Cette pile est fort remarquable parce que, seule jusqu'ici, elle dégage de l'oxygène à l'inverse de toutes les autres qui dégagent de l'hydrogène (les piles totalement dépolarisées étant mises à part).

Elle présente d'ailleurs un grand intérêt historique parce qu'elle est la première à courant constant qui ait été construite ; c'est dans cet élément que, pour la première fois, on a employé deux liquides et un diaphragme poreux.

PILES A GAZ

Nous avons expliqué comment un voltamètre dans lequel on avait dégagé de l'oxygène et de l'hydrogène pouvait devenir une source d'électricité ; pour rendre ce fait sensible il suffit d'attacher les fils d'un galvanomètre aux boutons d'un voltamètre ainsi chargé.

Si les électrodes du voltamètre sont plongées partie dans l'eau acidulée, partie dans les gaz dégagés au préalable, le voltamètre peut fournir un courant d'une assez longue durée ; l'oxygène et l'hydrogène se recombinent au travers du liquide et le courant résultant de cette combinaison dure aussi longtemps qu'il y a du gaz en contact avec l'une et l'autre électrode.

Dans ces conditions un voltamètre devient réellement une pile à gaz ; une fois les gaz consommés on peut les remplacer et prolonger l'action de la pile, exactement comme on renouvelle les acides ou les sels dans les piles ordinaires.

M. Grove, à qui l'on doit ces appareils intéressants, en a varié la forme de différentes façons ; il a également substitué à l'oxygène et à l'hydrogène d'autres gaz, comme le chlore, l'oxyde de carbone, le bioxyde d'azote, le gaz oléfiant, et réalisé des piles analogues à la première. Il a reconnu que certains gaz associés ne donnent pas de courant électrique : ainsi l'azote et l'oxygène, l'azote et l'hydrogène, le protoxyde d'azote et l'oxygène sont dans ce cas.

On peut associer en tension un certain nombre d'éléments comme celui que nous avons décrit, et vérifier que

ces piles ont les mêmes propriétés générales que les piles ordinaires.

M. Gaugain a établi que les piles à gaz n'agissent en réalité que par les gaz dissous ; si bien qu'elles s'affaiblissent par appauvrissement de la solution, tout comme les couples au sulfate de mercure et au sulfate de plomb.

Il est probable d'ailleurs qu'en dehors de cet affaiblissement spécial, les piles à gaz sont sujettes à se polariser comme les autres, surtout quand il y a plusieurs éléments en circuit.

On a réalisé également des piles dans lesquelles un seul des corps actifs est gazeux, tandis que l'autre est liquide. Ainsi Grove a pu obtenir un courant en faisant agir l'oxygène sur le sulfate de protoxyde de fer qui est sujet à s'oxyder et à se transformer en sulfate de peroxyde, ou en faisant agir l'hydrogène sur l'acide azotique qui est décomposé et abandonne de l'oxygène (1).

M. Ed. Becquerel a fait réagir l'hydrogène sur le chlorure d'or en présence du platine (2).

Ces expériences sont intéressantes parce qu'elles montrent que les *actions*, dites de *présence*, que reconnaissent les chimistes, sont souvent, sinon toujours, des actions voltaïques.

Les piles à deux gaz ou à un seul gaz ne sont pas susceptibles d'applications ; l'intérêt fort grand qu'elles présentent est purement théorique.

PILES SECONDAIRES

Nous avons déjà dit qu'un voltamètre soumis à un courant électrique pendant un moment devient capable de fournir un courant contraire du courant exciteur. Ce fait capital nous a servi à montrer sous l'une de ses formes, et la plus nette, le phénomène de la polarisation des électrodes.

Le courant ainsi fourni par le voltamètre est un *courant secondaire* et l'appareil devient un *élément secondaire*. On peut dire qu'il a été fourni par la pile et qu'il est rendu par l'élément secondaire.

L'étude de cette question remonte au commencement de ce siècle ; Ritter s'en est occupé le premier. Il a montré

(1) Voir Gavarret, *Traité d'électricité*, 1^{er} volume.

(2) Voir *Traité d'électricité et de magnétisme*, par MM. Becquerel. Paris, 1855, tome 1^{er}, page 206.

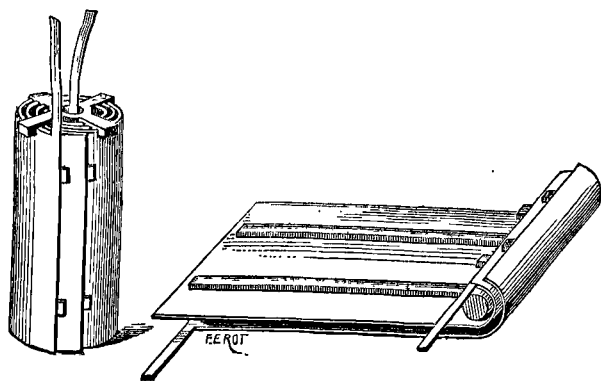
que les éléments secondaires peuvent prendre une autre forme que celle du voltamètre; deux électrodes de platine, de charbon, de cuivre ou même de métaux plus oxydables placés dans un liquide conducteur suffisent à constituer un élément secondaire.

Une pile à colonne, formée d'une succession de rondelles de cuivre et de drap humecté de sulfate de potasse constitue une pile secondaire.

Pour terminer notre ouvrage dans les mêmes idées que nous l'avons écrit, nous ne pouvons mieux faire que d'étudier avec détail les piles secondaires, qui présentent une application de la polarisation des électrodes.

Considérons pour fixer les idées, un élément secondaire

Fig. 53.



formé par deux lames de platine baignant dans de l'eau acidulée.

Le courant le plus faible suffit à polariser ces électrodes, comme on le constate par l'observation du courant secondaire. Il n'est pas nécessaire que le courant excitateur ait une tension suffisante pour décomposer l'eau; un élément Daniell ou même un élément plus faible encore suffit à polariser l'élément secondaire.

Quand on polarise le couple avec un courant plus énergique, le courant secondaire augmente aussi d'énergie; mais il est clair que le second ne peut jamais être supérieur au premier.

Si l'on met dans un circuit un couple ordinaire, un gal-

vanomètre et un couple secondaire, voici ce qu'on observe : au premier moment le courant du couple polarisant passe avec une grande énergie que le galvanomètre permet de constater, puis il diminue graduellement par suite de la polarisation croissante du couple secondaire.

Si même le courant qui polarise est insuffisant pour décomposer l'eau, si c'est un élément Daniell qui le fournit, par exemple, il arrive un moment où le courant secondaire fait équilibre au courant principal, comme le constate le galvanomètre dont la déviation finit par être nulle.

Si le courant principal suffit à décomposer l'eau, cette égalité n'est jamais atteinte et le dégagement des gaz correspond indéfiniment à une circulation du courant marqué par le galvanomètre.

Si au lieu d'un seul élément secondaire, on en met plusieurs dans le circuit les uns à la suite des autres, la polarisation se partagera entre tous ; chacun d'eux pris à part pourra fournir un courant secondaire après un moment d'action du courant principal, mais la somme de ces courants secondaires ne pourra jamais être supérieure au courant polarisant.

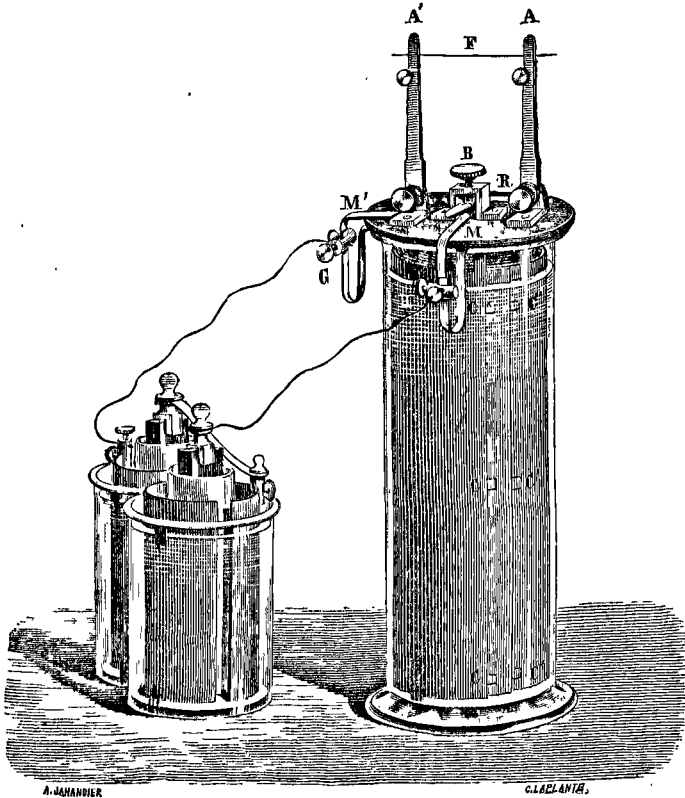
Mais si l'on charge séparément ces couples secondaires et qu'on les associe ensuite en tension, le courant total pourra avoir une énergie considérable et bien supérieure à celle du courant principal qui les a excités successivement.

Tout ceci deviendra plus clair par la lecture de l'étude détaillée que nous allons faire des couples secondaires à lame de plomb.

M. Planté a montré dès 1859 que le plomb est le métal le plus favorable pour constituer les piles secondaires, et il a accumulé depuis cette époque des preuves de cette supériorité. Les figures 53 et 54 montrent l'élément tel qu'on le construit aujourd'hui ; dans une éprouvette de verre, de gutta-percha, ou de caoutchouc durci, sont placées deux lames de plomb enroulées en spirale, l'une parallèlement à l'autre, et maintenues à distance par deux cordes de caoutchouc enroulées en même temps ; ces deux lames sont baignées dans une solution d'acide sulfurique au dixième. L'éprouvette est fermée par un bouchon cacheté dans lequel on a ménagé un petit trou, qui sert à mettre le liquide et à l'enlever, et qui donne passage aux gaz qui peuvent se dégager pendant la charge de la pile. L'appareil est couronné par un couvercle de caoutchouc durci sur lequel sont placées deux attaches qui communiquent aux deux électrodes ; on y voit aussi des pinces pour tenir des fils métalliques qu'on peut rougir et fondre avec le courant secondaire.

Pour charger au maximum cet élément secondaire, il faut deux couples de Bunsen ou, à leur défaut, trois couples de Daniell. Pendant que la charge se fait, l'une des électrodes s'oxyde, une couche brune de peroxyde de plomb s'y voit bientôt et l'aspect métallique disparaît complètement ;

Fig. 34.



l'autre électrode change également d'aspect, sa surface se couvre d'une couche pulvérulente grise.

Quand la charge est arrivée à son maximum, c'est-à-dire quand l'oxygène commence à se dégager de l'électrode brune, il est opportun de séparer le couple secondaire de la

pile active, car le passage du courant polariseur n'a plus lieu qu'en pure perte.

Le couple secondaire, une fois ainsi chargé et abandonné à lui-même, peut conserver une partie de sa charge pendant plusieurs jours ; et, au bout d'une semaine, il est encore loin d'être épuisé.

L'élément secondaire, au maximum de charge, a une force électromotrice égale à une fois et demie celle de Bunsen ; il peut rougir un fil de platine plus ou moins gros suivant sa dimension, ou, pour mieux dire, suivant l'étendue des électrodes ; on comprend, en effet, que la quantité d'électricité que peut fournir l'appareil est proportionnelle à l'étendue de la surface de plomb soumise à l'action du courant polariseur et recouverte d'un dépôt électro-chimique actif.

Il faut noter que la forme particulière (en spirale) des électrodes donne au couple une grande surface et une petite résistance sous un petit volume ; de sorte qu'un élément secondaire de Planté équivaut à un élément actif ou ordinaire d'une dimension tout à fait inaccoutumée : le petit modèle a une surface de 8 décimètres carrés, le grand modèle une surface de 40 décimètres carrés.

Le courant fourni par l'élément secondaire peut produire des décompositions chimiques, agir sur un électro-aimant, etc. ; mais, si l'on mesure son intensité d'une façon ou d'une autre, par exemple avec un galvanomètre, on la voit décroître à partir du maximum dont nous avons parlé plus haut. Cette décroissance est assez lente si le circuit a une grande résistance et si, par conséquent, l'électricité s'écoule en petite quantité ; elle est, au contraire, très-rapide si le circuit n'a qu'une faible résistance, parce que l'électricité s'écoule en grande quantité.

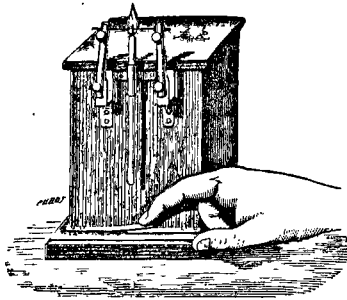
La période de décharge donne lieu à une observation intéressante ; la pile se décharge complètement en apparence ; mais, si on la laisse reposer quelques minutes en circuit ouvert, on constate qu'elle a retrouvé une certaine énergie et qu'elle peut fournir encore une certaine quantité d'électricité. La pile ainsi déchargée de ce premier *résidu* et abandonnée à elle-même encore quelque temps, fournira un second *résidu*, moindre il est vrai que le premier. Et celui-là ne sera pas le dernier : on pourra en obtenir encore plusieurs autres. M. Planté a fort bien expliqué cette particularité : l'élément secondaire, quand il devient actif, se décharge, et en même temps il se polarise, comme font les piles à un seul liquide ; cette polarisation acquiert en un certain temps une force presque égale à celle de l'élé-

ment secondaire déjà affaibli, et l'action cesse ou se réduit à très-peu de chose ; si on laisse alors reposer la pile, elle se dépolarise d'elle-même, comme il arrive à toutes les piles à un seul liquide polarisées par leur action même ; la pile, une fois dépolarisée, se trouve de nouveau prête à fournir un courant ; mais dans cette nouvelle décharge elle se polarise de nouveau et ainsi de suite.

Considérons enfin l'élément secondaire déchargé complètement ou presque complètement, on peut le recharger avec deux éléments Bunsen comme la première fois ; mais il est digne de remarque qu'une charge nouvelle est donnée d'autant plus rapidement que l'on y procède plus promptement après la décharge.

D'ailleurs un élément secondaire est d'autant meilleur

Fig. 55.



qu'il a été chargé et déchargé un plus grand nombre de fois ; au commencement, quand il est presque neuf, il y a avantage à polariser les électrodes tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre et à renverser plusieurs fois le sens de la charge ; mais, quand l'élément est formé, il faut au contraire avoir grand soin de le charger toujours dans le même sens. Si l'on néglige cette précaution, on augmentera beaucoup le temps de la charge, car il faut réduire l'oxyde de plomb qui peut rester encore sur l'une des électrodes et oxyder à nouveau la lame précédemment négative. Mais, après cette opération, l'élément secondaire a repris toute sa qualité ; on pourrait même dire qu'il en a plutôt encore gagné.

La figure 55 montre une forme particulière que M. Planté a donnée à l'élément secondaire et qu'il a désignée sous le nom de *briquet de Saturne*. On voit à la partie supérieure de

la boîte deux petites pinces entre lesquelles est tendu un fil de platine; chaque fois qu'en appuyant avec le doigt on amène au contact les deux ressorts placés sur la base, la pile envoie un courant au travers du fil de platine et le rougit, d'où résulte l'inflammation presque instantanée de la bougie. Avec un briquet de Saturne bien chargé, on peut allumer cent fois la bougie, et c'est seulement après ce grand nombre d'inflammations qu'on a besoin de le recharger avec trois éléments Daniell. C'est là un nouveau moyen d'obtenir du feu et c'est un moyen très-économique, car le couple secondaire lui-même ne dépense rien et la pile de charge ne consomme que quelques grammes de sulfate de cuivre pour un travail très-prolongé du briquet.

Ce même appareil peut servir à mettre le feu aux mines pour l'usage civil ou militaire; l'expérience montre qu'avec des amorces à fil de platine assez fin ($\frac{1}{20}$ de millimètre) on peut produire une inflammation à travers un fil de cuivre de 900 mètres de longueur et de 3 millimètres de diamètre.

Avec un appareil du même genre les médecins peuvent cautériser une plaie, et cette application a déjà été réalisée souvent; un élément secondaire est en effet beaucoup plus facile à transporter dans un hôpital et surtout chez un malade que les éléments actifs qu'il peut remplacer.

Enfin les éléments secondaires peuvent être associés en tension ou en quantité, et constituer des piles capables de produire tous les effets des piles ordinaires les plus puissantes. La figure 56 représente la pile secondaire telle que l'a disposée M. Planté et telle qu'elle rendra certainement de grands services dans quantité d'applications.

Suivant les cas, il faudra varier le nombre et la dimension des couples afin d'obtenir la tension et la quantité voulues. Ici, nous avons vingt éléments rangés en deux lignes; à la partie supérieure est un commutateur très-heureusement combiné, qui, dans une position, met les vingt éléments en quantité; dans une autre position, à angle droit de la première, il les met en tension. Dans le premier cas, toutes les électrodes extérieures sont réunies à une première lame métallique et toutes les électrodes intérieures à une seconde lame, de telle sorte que l'ensemble de l'appareil se présente comme un élément unique à grande surface. C'est dans cette condition qu'on fait la charge; deux éléments Bunsen y suffisent et la produisent complètement en un temps plus ou moins long, suivant leur dimension et suivant l'étendue des surfaces de plomb à polariser. Dans le second cas, l'électrode extérieure de chaque élément est mise en communica-

tion avec celle intérieure de l'élément suivant et l'appareil devient une pile véritable de vingt éléments ; c'est dans cette

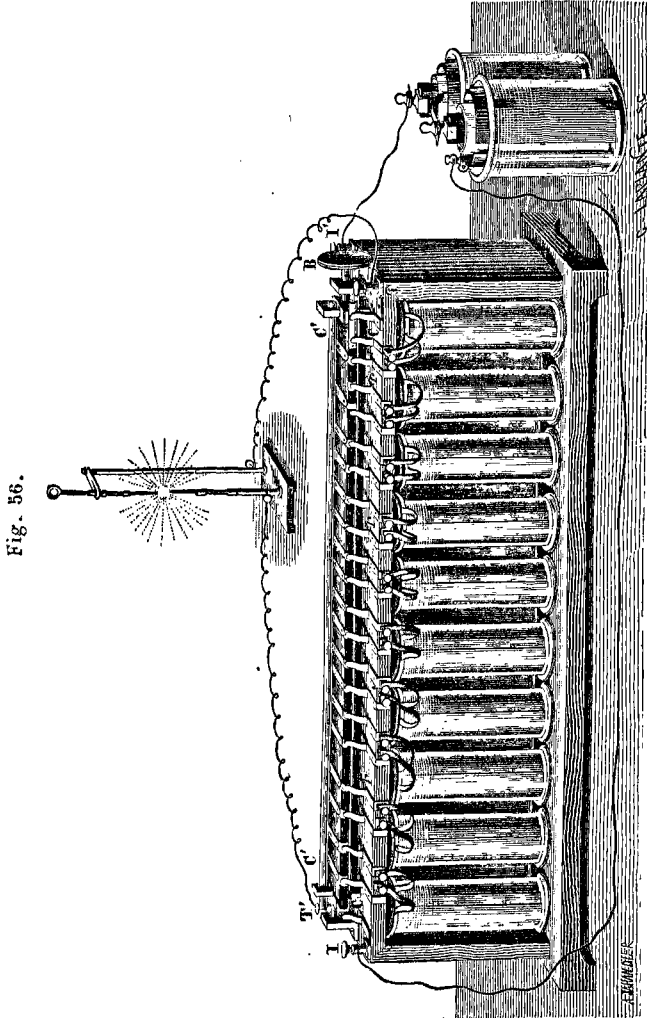


Fig. 56.

disposition qu'on décharge la pile ; elle équivaut, au début de son action, à 30 éléments Bunsen de très-grande surface.

A mesure que la décharge se fait, la tension diminue comme nous l'avons expliqué à propos de l'élément secondaire unique. Si on a mis une minute à charger la pile secondaire en quantité avec deux éléments Bunsen, on ne peut pas attendre que la décharge en tension fournisse les effets de 30 éléments Bunsen de même taille pendant plus de quatre secondes, car l'appareil ne crée pas d'électricité et ne peut que transformer celle qu'on lui a donnée. M. Planté a fait à ce sujet des expériences précises, et il a reconnu que, dans cette transformation, il se perd environ un dixième, ou, en d'autres termes, que le rendement de cette machine est des $\frac{9}{10}$ de la dépense.

On voit clairement que la pile secondaire ne peut donner que des effets de courte durée, mais dans un très-grand nombre de cas on n'a pas besoin d'autre chose.

Si on veut, par exemple, enflammer simultanément un grand nombre de mines au moyen d'amorces en fil fin, on pourra y arriver en plaçant toutes ces amorces en dérivation, chacune par rapport aux autres et en faisant passer dans toutes ces amorces à la fois le courant d'une pile secondaire. Cette manière de procéder est assez économique ; il est certain, en effet, qu'il est bien moins laborieux et moins dispendieux de monter deux éléments Bunsen et de charger la pile secondaire que de charger les 20 ou 30 éléments Bunsen dont elle tiendra la place, étant donné surtout que le service à demander à cette pile n'est que de quelques secondes et que l'opération n'est à faire que quatre ou cinq fois dans une journée. D'ailleurs la pile secondaire est facile à transporter sur les différents chantiers d'un travail étendu, comme est le percement d'un grand tunnel ou le fonçage des puits d'une exploitation minière.

Dans les petits laboratoires, la dépense à faire pour monter une grande pile Bunsen arrête pour faire certaines expériences, soit pour la démonstration aux élèves, soit pour les recherches et les études du maître. La plupart de ces expériences deviennent possibles par l'emploi de la pile Planté. Si enfin on combine cet appareil avec la machine Gramme, au lieu de l'exciter avec une pile ordinaire, on supprime tout maniement d'acides et toutes dépenses autres que l'achat d'appareils qui sont destinés à durer indéfiniment.

Nous avons la plus grande confiance dans l'avenir de cet emploi combiné de la pile secondaire et de la machine Gramme, et nous voulons montrer en terminant comment

fournit une solution du problème si important de l'éclairage des navires en vue d'éviter les collisions en mer.

Il n'est pas nécessaire, en effet, d'allumer au sommet du grand mât une lumière électrique permanente ; il suffit d'un éclairage intermittent ; il suffit qu'un navire soit annoncé à tout l'horizon chaque minute pendant deux secondes pour qu'il soit garanti contre tout abordage. Or, une lumière intermittente de ce genre peut être fournie par une pile secondaire, qui alternativement se chargera pendant 58 secondes sous l'influence d'une machine Gramme et se déchargera pendant deux secondes. Sur les navires à vapeur qu'il est surtout important d'éclairer, la machine à vapeur fera tourner la machine Gramme ; et la lumière électrique sera, en fin de compte, empruntée au charbon de la fournaise. Sur les grands navires à voiles, on peut trouver utile d'avoir aussi un éclairage électrique, au moins dans les nuits de brouillard ; il suffira, pour l'obtenir, d'ajouter à l'ensemble dont nous avons parlé un appareil de M. Salicis, au moyen duquel un matelot, agissant alternativement sur les deux pédales, fera tourner la machine Gramme et fournira le courant excitateur de la pile secondaire.

Dans les deux cas, la manœuvre du commutateur de la pile pourra se faire automatiquement après un certain nombre de révolutions de la machine Gramme reconnu suffisant pour la charge de la pile et une seconde fois après un nombre de révolutions correspondant à la durée de décharge utile. De telle sorte que les éclats et les extinctions se produiront d'eux-mêmes, sans aucune intervention, ni surveillance.

On remarquera que ce système d'éclairage intermittent permettra certaines combinaisons utiles ; la Compagnie transatlantique adoptera une durée d'éclats, deux secondes par minute par exemple ; la compagnie Cunard adoptera un autre rythme, une seconde tous les quarts de minute ; la compagnie Péninsulaire et Orientale, une autre combinaison encore, etc., etc... Il en résultera que ceux qui passeront dans l'horizon de ces navires sauront à quelle Compagnie ils appartiennent, et pourront, en cas de nécessité, fournir d'utiles renseignements. Avec un système de ce genre, on saura mieux la nuit que le jour quels bâtiments on a rencontrés. Un navire en détresse se signalera par un type particulier de la périodicité des éclats adopté par toutes les marines et intelligible pour tous ; ce sera un appel plus distinct que les coups de canon et les coups de sifflet qui se perdent trop souvent dans la tempête. Enfin dans une escadre naviguant de conserve, ces éclats serviront à transmettre les ordres du commandant en chef aux com-

mandants des divers navires; les alphabets aujourd'hui en usage seront aisément transformés et adaptés à ce nouvel instrument de langage.

Nous ajouterons encore que la combinaison proposée est applicable à la transmission de signaux entre différents points d'une place assiégée, ou d'un grand camp retranché comme ceux qu'on projette d'établir pour la défense du territoire français, et qu'elle peut permettre à des assiégés de communiquer avec des points très-éloignés non occupés par l'ennemi.

CONDUCTIBILITÉS ÉLECTRIQUES DES SOLIDES

(E. D. BECQUEREL, *Annales de chimie et de physique*, 1846).

A 12° centig. SUBSTANCES	Métal écroui	Métal recuit	Substances	CONDUCTIBILITÉS à 0°	CONDUCTIBILITÉS à 100°	COEFFICIENT pour 1°
Argent pur (réduit du chlorure)	93,448	100,00	Argent recuit	100	71,316	0,004022
Cuivre pur électro-chimique	89,084	91,439	Cuivre recuit	91,517	64,919	0,004097
Or pur	64,385	91,439	Or recuit	64,960	48,489	0,003397
Cadmium	24,574		Cadmium	24,579	17,506	0,004040
Zinc	24,164		Zinc	24,063	17,596	0,003675
Etain	13,656		Etain	14,014	8,657	0,006188
Palladium	13,977		Fer recuit	12,350	8,387	0,004726
Fer	12,124		Plomb	8,277	5,761	0,004349
Plomb	8,245	12,246	Platine recuit	7,933	6,688	0,001861
Platine	8,042	8,147	Mercure distillé	1,7387	1,5749	0,001040
Mercure à 14° centig	1,8017					

RÉSISTANCES SPÉCIFIQUES DÉTERMINÉES PAR MATTHIESSEN A 0°

(Tableau calculé par Fleming Jenkin.)

SUBSTANCES	RÉSISTANCE d'un centimètre cube entre ses faces opposées	RÉSISTANCE d'un fil de 1 ^m de long. et de 1 ^m /m de diamètre.	RÉSISTANCE d'un fil de 1 ^m de long pesant 1 gramme	OBSERVATIONS
Métaux	Microhms	Ohms	ohms	
Argent recuit	1,521	0,01937	0,1544	On appelle <i>microhm</i> la millionième partie d'un <i>ohm</i> et <i>ohm</i> l'unité anglaise ou B. A. U. (British Association Unit.)
— écroui	1,652	0,02103	0,1680	
Cuivre recuit	1,616	0,02057	0,1440	
— écroui	1,652	0,02104	0,1469	
Or recuit	2,081	0,02650	0,4080	
— écroui	2,118	0,02697	0,4150	
Aluminium recuit	2,945	0,03751	0,0757	
Zinc écroui	5,689	0,07244	0,4067	
Platine recuit	9,158	0,1166	1,96	
Fer recuit	9,825	0,1251	0,7654	
Nickel recuit	12,60	0,1604	1,071	
Etain écroui	13,36	0,1701	0,9738	
Plomb écroui	19,85	0,2526	2,257	
Antimoine écroui	35,90	0,4571	2,411	
Bismuth écroui	132,7	1,689	13,03	
Mercure	99,74	1,2247	13,06	
<i>Alliages recuits ou écrouis.</i>				
Argent 2 et platine 1	24,66	0,3140	2,959	
Maillechort	21,17	0,2695	1,85	
Or 2 et argent 1	10,99	0,1399	1,668	
<i>Métalloïdes</i>				
à la température				
Graphite spécimen n° 1	2390	de	22°	
— — n° 2	3780	—	22°	
— — n° 3	41800	—	22°	
Charbon de Cornue	4280	—	23	
Charbon de pile Bunsen	67200	—	26,2	
Tellure	212500	—	19,6	
Phosphore rouge	132 ohms	—	20	

POUVOIRS CONDUCTEURS DE DIFFÉRENTS LIQUIDES

(Ed. Becquerel. — Annales de chimie et de physique, juin 1846).

SUBSTANCES	DENSITÉ	TEMPÉRATURE	CONDUCTIBILITÉ	COEFFICIENT de d'augmentation de conductibilité pour 1° centigrade	OBSERVATIONS
Argent	»	0°	100.000.000,00		
Eau saturée de sulfate de cuivre.	1,1707	9°,25	5,42	0,0286	
Id. étendue de façon à occuper un volume double . . .	»	9°,25	3,47		
Id. volume quadruple . . .	»	9°,25	2,08		
Eau saturée de chlorure de sodium	»	13°,40	31,52		
Id. volume double	»	»	23,08		
Id. volume triple	»	»	17,48		
Id. volume quadruple . . .	»	»	13,58		
Eau saturée de bichlorure de cuivre et étendue d'eau à 5 fois son volume.	»	»	10,35		
Eau saturée de nitrate de cuivre	1,6008	13°,00	8,995		
Id. volume 3/2	»	»	16,208		maximum
Id. volume double	»	»	17,073		
Id. volume quadruple . . .	»	»	13,442		
Eau saturée de sulfate de zinc.	1,4410	14°,40	5,77	0,0223	
Id. volume double	»	»	7,13		maximum
Id. volume quadruple . . .	»	»	5,43		
250 gr. eau et 30 gr. iodure de potassium.	»	12°,50	11,20		
220 gr. eau et 20 gr. acide sulfurique monohydraté. . . .	»	19°,00	88,68		
Acide nitrique à 36° du commerce	»	13°,10	93,77	0,0263	
30 gr. protochlorure d'antimoine	»	15°	112,01		
120 gr. eau					
100 gr. acide chlorhydrique .					

Ce tableau met en évidence le maximum de conductibilité des solutions de nitrate de cuivre et de sulfate de zinc. Il ne le fait pas apparaître pour le sel marin. Ce maximum correspond à 24,4 pour 100 d'eau.

RÉSISTANCE DE DIFFÉRENTS LIQUIDES

Tableau calculé par M. Fleming Jenkin (Electricity and Magnetism), d'après Becker. Annalen der Chemie und Pharmacie 1850-1851.

SULFATE DE CUIVRE	TEMPÉRATURE	14°	16°	18°	20°	24°	28°	30°	OBSERVATIONS — centigrades
8 parties	Eau 100 parties	45,7	43,7	41,9	40,2	37,1	34,2	32,9	Ces nombres représentent la résistance d'un centimètre cube exprimée en Ohms, Unités anglaises.
12 —	—	36,3	34,9	33,5	32,2	29,9	27,9	27,0	
16 —	—	31,2	30,0	28,9	27,9	26,1	24,6	24,0	
20 —	—	28,5	27,5	26,5	25,6	24,1	22,7	22,2	
24 —	—	26,9	25,9	24,8	23,9	22,2	20,7	20,0	
28 —	—	24,7	23,4	22,1	21,0	18,8	16,9	16,0	

SULFATE DE ZINC	TEMPÉRATURE	10°	12°	14°	16°	18°	20°	22°	24°	CENTIG.
96 grammes dans 100 ^{cc} de solution Id. volume double.		22,7	21,4	20,2	19,2	18,1	17,1	16,3	15,6	Résistance d'un c. c. en ohms.

ACIDE NITRIQUE	TEMPÉRATURE	2°	4°	8°	12°	16°	20°	24°	28°	Id.
de densité 1,36		1,94	1,83	1,65	1,50	1,39	1,30	1,22	1,18	

ACIDE SULFURIQUE étendu	Température	0°	4°	8°	12°	16°	20°	24°	28°	Id.
Densité 1,10		1,37	1,17	1,04	0,925	0,845	0,786	0,737	0,709	Id.
1,20		1,33	1,11	0,926	0,792	0,666	0,567	0,486	0,411	
1,25		1,31	1,09	0,896	0,743	0,624	0,509	0,434	0,358	
1,30		1,36	1,13	0,94	0,79	0,662	0,561	0,472	0,394	
1,40		1,69	1,47	1,30	1,16	1,05	0,964	0,896	0,839	
1,50		2,74	2,41	2,13	1,89	1,72	1,61	1,52	1,43	
1,60		4,82	4,16	3,62	3,11	2,75	2,46	2,21	2,02	
1,70		9,41	7,67	6,25	5,12	4,23	3,57	3,07	2,71	

Ce tableau montre que la résistance minimum de l'acide sulfurique dilué correspond au mélange qui a pour poids spécifique 1,25.

— Le tableau suivant montre que ce mélange est celui qui marque 28 degrés à l'aréomètre et qui contient 30 à 32 parties d'acide monohydraté pour 100 d'eau en poids, ou environ 17 0/0 d'eau en volume.

ACIDE SULFURIQUE HYDRATÉ

Table de M. BINEAU

DEGRÉ de l'aréomètre.	DENSITÉ.	LA TEMPÉRATURE ÉTANT 0°.		LA TEMPÉRATURE ÉTANT 15°.	
		Acide monohydraté pour 100.	Acide anhydre pour 100.	Acide monohydraté pour 100.	Acide anhydre pour 100.
0					
5,0	1,060	5,1	4,2	5,4	4,5
10,0	1,075	10,3	8,4	10,9	8,9
15,0	1,116	15,5	12,7	16,3	13,3
20,0	1,161	21,2	17,3	22,4	18,3
25,0	1,209	27,2	22,2	28,3	23,1
30,0	1,262	33,6	27,4	34,8	28,4
33,0	1,296	37,6	30,7	38,9	31,8
35,0	1,320	40,4	33,0	41,6	34,0
36,0	1,332	41,7	34,1	43,0	35,1
37,0	1,345	48,1	35,2	44,3	39,2
38,0	1,357	44,5	36,3	45,5	32,2
39,0	1,370	45,9	37,5	46,0	38,3
40,0	1,383	47,3	38,6	48,4	39,5
41,0	1,397	48,7	39,7	49,9	40,7
42,0	1,410	50,0	40,8	51,2	41,8
43,0	1,424	51,4	41,9	52,5	42,9
44,0	1,438	52,8	43,1	54,0	44,1
45,0	1,453	54,3	44,3	55,4	45,2
46,0	1,468	55,7	45,5	56,9	46,4
47,0	1,483	57,1	46,6	58,2	47,5
48,0	1,498	58,5	47,8	59,6	48,7
49,0	1,514	60,0	49,0	61,1	50,0
50,0	1,530	61,4	50,1	62,6	51,1
51,0	1,546	62,9	51,3	63,9	52,2
52,0	1,563	64,4	52,6	65,4	53,4
53,0	1,580	65,9	53,8	66,9	54,6
54,0	1,597	67,4	55,0	68,4	55,8
55,0	1,615	68,9	56,2	70,0	57,1
56,0	1,634	70,5	57,5	71,6	58,4
57,0	1,652	72,1	58,8	73,2	59,7
58,0	1,671	73,6	60,1	74,7	61,0
59,0	1,691	75,2	61,4	76,3	62,3
60,0	1,711	76,9	62,8	78,0	63,6
61,0	1,732	78,6	64,2	79,8	65,1
62,0	1,753	80,4	65,7	81,7	66,7
63,0	1,774	82,4	67,2	83,9	68,5
64,0	1,796	84,6	69,0	86,3	70,4
65,0	1,819	87,4	71,3	89,5	73,0
65,5	1,830	89,1	71,2	91,8	74,9
65,8	1,837	90,4	73,8	94,5	77,1
66,0	1,842	91,3	74,5	100,0	81,6
66,2	1,846	92,5	75,5	»	»
66,4	1,852	93,0	77,5	»	»
66,6	1,857	100,0	81,6	»	»

RÉSISTANCE DE DIFFÉRENTS LIQUIDES

ACIDE SULFURIQUE étendu : d'après Saweljer (<i>Extrait de Wiedemann</i>)				CHLORURE DE SODIUM (sel marin)		NITRATE DE POTASSE (salpêtre)	
Poids spécifique	Parties en poids de SO_2H_2 pour 100 parties d'eau	Température en degrés centigrades	Résistance	Poids contenu dans 100 grammes d'eau	Résistance à 18° centig.	Poids contenu dans 100 grammes d'eau	Résistance à 18° centig.
1,003	0,5	16,1	16,01	25,8758	0,59852	18,9167	0,83271
1,018	2,2	15,2	5,47	24,4033	0,57982 (1)	13,7647	1,10626
1,053	7,9	13,7	1,884	20,9787	0,63840	10,4840	1,35099
1,080	12,0	12,8	1,368	17,0174	0,71109	6,6079	1,94955
1,147	20,8	13,6	0,960	10,4525	1,03934	4,3964	3,32633
1,190	26,4	13,0	8,871	6,0957	1,55599	1,5452	6,38318
1,215	29,6	12,3	0,830	3,6880	2,46492		
1,225	30,9	13,6	0,862	1,7177	5,56571		
1,252	34,3	13,5	0,874				
1,277	37,3		0,930				
1,348	45,4	17,9	0,973				
1,393	50,5	14,5	1,086				
1,492	60,6	13,8	1,549				
1,638	73,7	14,3	2,786				
1,726	81,2	16,3	4,337				
1,827	92,7	14,3	5,320				

(1) Minimum.

Les chiffres ci-dessus sont extraits d'un mémoire de M. Schmidt; *Annales de Poggendorf* 1859. — Voir Wiedemann, tome I, page 324.

On voit que la conductibilité maximum ou résistance minimum de la solution de sel marin correspond à 24,4 pour 100 d'eau. Les nombres se rapportent à l'étalon de résistance de Jacobi et doivent être multipliés par 598×10^7 pour être rapportés aux mesures électro-magnétiques absolues.

RÉSISTANCE DE DIFFÉRENTS LIQUIDES (suite)

<i>Expériences de Horsford (1847) Voir Wiedemann</i>		<i>Expériences Wiedemann (1856) de 8° à 20° centigrades</i>	
Chlorure de potassium	{ 27° 6 dans } { 500° d'eau } 577,100	Solution de sulfate de cuivre $\text{SO}^4\text{CuO}+5\text{HO}$	
Id. volume d'eau double	. 1,103,700	31° 17 dans un litre d'eau . .	7,805,000
» » quadruple	2,006,500	62 34 » . .	4,202,000
Chlorure de sodium	{ 27° 6 dans } { 500° d'eau } 577,100	77 92 » . .	3,514,000
Id. volume d'eau double	. 1,488,200	93 51 » . .	3,178,000
Chlorure de calcium dissous;	{ densité 1,04 } 672,560	124 68 » . .	2,567,000
Chlorure de magnésium	672,560	155 85 » . .	2,181,000
Chlorure de zinc	1,092,500	187 02 » . .	1,936,000

FORCES ELECTROMOTRICES (J. Regnaud 1854)

COUPLE THERMO-ELECTRIQUE. -- CUIVRE. -- BISMUTH 0° ET 100°		I	Volts
zinc.	Sulfate de zinc.	55	0,0546
cuivre.	Hydrate de potasse.	90	0,300
amalgame de zinc.	Sulfate de cadmium.	153	0,4914
Wheatstone : zinc 1 — Mercure 15	Sulfate de cuivre.	165	0,885
Daniell :	Sulfate de cuivre.	173	0,901
Daniell :	Sulfate de zinc.	310	1,692
Grove :	SO ³ , HO + 10 eau en poids.	311	1,698
Joule :	SO ³ , HO + 10 eau en poids.	324	1,769
	Acide azotique.		1,769
	Sel marin.		2,276
	Acide azotique.		2,276
	Chlorure de platine.	417	
Joule :	Chlorure de platine.	466	2,544
	SO ³ , HO + 10 HO		
	Peroxyde de plomb en lame galvanoplastique		
	Chlorure de cadmium.	42	0,229
	Bromure	42	0,229
	Iodure	45	0,246
	Azotate	42	0,229
	Sulfate	58	0,316
	Sulfate	59	0,322
	SO ³ , HO + 5 H O	114	0,622
	Chlorure de zinc	94	0,513
	Azotate de zinc.	127	0,693
	Sulfate de zinc.	109	0,595
	Chlorure de zinc.	131	0,715
	Azotate de zinc.	175	0,955
	Sulfate de zinc.	160	0,879
	Azotate de zinc.	175	0,955
	Acétate de zinc.	175	0,955
	Formiate de zinc.	175	0,955
	Chlorure de zinc.	179	0,978
	SO ³ , HO + 10 eau en poids.	310	1,692
	Acide azotique 1 vol.		
	Eau 5 vol.		
	Sulfate d'alumine.	35	0,191
	Aluminium	220 (?)	0,120 (?)
	Acide sulfurique étendu.		
	Sulfate d'oxyde de mercure.		
Influence de la dilution du sel dépolarisant (Jules Regnaud 1855)			
Couples de Daniell : Solution saturée de sulfate de cuivre à 14°.		175	0,955
— — — — — volume d'eau double à 14°.		175	0,955
— — — — — dix fois plus grand 14°.		174	0,950
— — — — — vingt fois plus grand 14°.		172	0,939

FORCES ÉLECTROMOTRICES

(Poggendorf 1845. — *Extrait de Wiedemann*).

PILES A UN SEUL LIQUIDE : Acide sulfurique étendu Daniell = 1,000
(Acide : poids spécifique 1,838 — avec 49 fois son poids d'eau).

Zinc.	Étain.	0,409
Étain	Cuivre.	0,410
Zinc.	Cuivre.	0,824
Fer	Cuivre.	0,417
Zinc.	Argent	1,053
Zinc.	Cadmium	0,339
Cadmium	Fer	0,191
Zinc amalgamé	Fer	0,537
Zinc amalgamé	Étain	0,531

Piles à acide azotique étendu.

Acide : poids spécifique, 122 — 9 fois son poids d'eau.

Zinc amalgamé	Cuivre.	0,882
—	Platine	1,495

Piles à acide chlorhydrique.

Acide 1,113 étendu de 9 fois son poids d'eau.

Zinc amalgamé	Cuivre.	0,788
—	Platine	1,537
Cuivre.	Platine	0,771
Argent.	Platine	0,620

Piles à dissolution de potasse.

Potasse dans 6 fois son poids d'eau, zinc	Fer	1,003
—	Argent	1,198
—	Platine	1,257
—	Antimoine.	0,541
Carbonate de potasse, zinc	Fer	0,832
Solution concentrée —	Cuivre.	0,909
— —	Platine	1,078
— — fer	Cuivre.	0,072
Chlorure de potassium zinc.	Fer	0,476
Solution concentrée —	Cuivre.	0,743
— —	Platine	1,346
— — fer	Cuivre.	0,260

PILES A DEUX LIQUIDES

	Fer SO_3 , HO + 49 HO en poids Sulfate de cuivre.	
	Cuivre.	0,461
	Fer; acide sulfurique, acide nitrique; Platine. . .	1,177
Pile de	Zinc; acide sulfurique 1, eau 4. Acide nitrique	
Grove	fumant; Platine.	1,812
—	Zinc; acide sulfurique 1, eau 4. Acide nitrique	
	d = 1,33; Platine.	1,678
—	Zinc; acide sulfurique 1, eau 12. Acide nitrique	
	d = 1,33; Platine.	1,603
—	Zinc; acide sulfurique 1, eau 4. Acide nitrique	
	d = 1,19; Platine.	1,558
—	Zinc; acide sulfurique 1, eau 12. Acide nitrique	
	d = 1,19; Platine.	1,512
—	Zinc; sulfate de zinc. Acide nitrique d = 1,33;	
	Platine	1,550
—	Zinc; sel marin Na CL. Acide nitrique d = 1,33;	
	Platine	1,765
Pile de	Zinc; acide sulfurique 1, eau 4. Sulfate de cuivre;	
Daniell	concentré; cuivre	1,000
—	Zinc; acide sulfurique 1, eau 12. Sulfate de cuivre;	
	concentré; cuivre	0,906
—	Zinc; sel marin 1, eau 4. Sulfate de cuivre; con-	
	centré; cuivre.	
—	Zinc; bichromate de potasse 3. Acide sulfurique 4.	
	eau 18; cuivre.	1,015
—	Zinc; bichromate de potasse 3. Acide sulfurique 4,	
	eau 18; cuivre.	1,574
—	Zinc; bichromate de potasse 3. Acide sulfurique 4,	
	eau 18; cuivre.	0,977

FORCES ÉLECTROMOTRICES

(Joule 1844. — *Extrait de Wiedemann*).

Zinc amalgamé.	Solution de potasse.	Sulfate de cuivre.	Cuivre	1,38
—	Eau salée	—	—	1,06
—	Sulfate de soude	—	—	1,04
—	Eau acidulée	—	—	1,00
—	Eau acidulée.	Acide nitrique.	Platine	1,87
—	Eau salée	—	—	1,98
—	Solution de potasse	—	—	2,34

Expériences de (Buff. 1857. — Extrait de Wiedemann).

Zinc amalgamé.	Acide sulfurique étendu.	Acide nitrique.	Platine	2,787
—	—	—	Charbon	1,780
—	—	—	Bioxyde de manganèse	1,960
—	—	—	Fontede fer	1,775
—	—	—	Mélange chromique Charbon	1,972

Expériences de (Buff. 1865).

Grove Zinc amalgamé.	Acide sulfurique étendu.	Acide nitrique	Platine	1 759
Bunsen	—	—	Charbon	1,734
—	—	—	Fonte de fer	1,700
—	—	—	Mélange chromique Charbon	1,796
Daniell	—	—	Sulfate de cuivre Cuivre	1,000
Meidinger Zinc non amalgamé	—	—	—	0,948

Expériences de Beetz 1853 (Extrait de Wiedemann).

Daniell Zinc	Acide sulfurique étendu.	Sulfate de cuivre	Cuivre	1,000
Grove	—	Acide nitrique.	Platine	1,708
—	—	Acide chlorhydrique	—	1,372
—	—	Chlorure de potassium	—	1,506
—	—	Chlorure de sodium	—	1,499
—	—	Bromure	—	1,451

Grove	Zinc. Acide sulfurique étendu.	Platine	1,021
—	—	—	1,539
—	Sulfate de zinc. Acide sulfurique étendu.	Platine	1,466

Expériences de Petruschefsky 1857. — (Extrait de Wiedemann).

Daniell	Zinc amalgamé	4 vol. SO ³ HO,	100 vol. Eau :	Sulfate de		
				cuivre		1,000
	Zinc non amalgamé	—	—	—		0,930
	Zinc amalgamé	Eau salée	—	—		1,050
	Zinc non amalgamé	—	—	—		1,010
Grove	Zinc amalgamé.	Acide sulfurique étendu.	Acide ni-			
			trique			1,780
Bunsen	—	—	—	—		1,069
	—	—	—	—		1,072

Expériences de Raoult 1864. — Annales de chimie et physique.

Smée	Zinc amalgamé. Acide sulfurique étendu.	Platine platiné	
	Quand il y a dégagement d'hydrogène sur le platine.		0,59
	Avant le dégagement d'hydrogène et le liquide contenant de l'air en dissolution.		0,69

Extrait des formules de Clark et Sabine.

Daniell	Zinc amalgamé	{ Acide sulfurique 1 Eau 4 ;	Cuivre. Sulfate de		
			cuivre saturé		1,079.
—	—	{ Acide sulfurique 1 Eau 12	—	—	0,978
—	—	—	—	Nitrate	1,000
Marie Davy		Charbon	{ Pâte de sulfate de Oxydule de mercure		1,524
Léclanché	Zinc amalgamé	Solution de sel ammoniac	Charbon et		
		Mn Or. Eau et sel ammoniac			1,481
Bunsen	—	{ Acide sulfurique 1 Eau 12	Charbon		
			Acide nitrique		
			fumant		1,964
—	—	—	—	—	1,888
Poggendorf	—	{ 100 Eau 12 Bichromate de potasse	{ 1 acide sulfurique 12 eau	Charbon	
		{ 25 Acide sulfurique			2,028
Grove	Zinc amalgamé	{ 1 Acide sulfurique. 4 Eau	Platine. Acidenitrique		
			fumant		1,956

FORCES ÉLECTROMOTRICES

Récapitulation générale

<i>Daniell.</i>	Zinc amal-	{ 1 Acide sulfurique. }	Sulfate de cuivre		
	gamé...	{ 4 Eau..... }	saturé. Cuivre.	1.079	
—	—	{ 1 Acide sulfurique. }	—	—	
—	—	{ 12 Eau..... }	—	—	0.978
—	—	—	Azotate de cui-		
			vre. Cuivre...	1.000	
—	Zinc non	—	Sulfate de cui-		
	amalgamé	—	vre. Cuivre...	0.909	
—	—	Sulfate de zinc	—	—	0.955
—	Zincamal-	{ 1 Chlorure de so-			
	gamé...	dium..... }			{ 1.060
—	—	{ 4 Eau..... }			{ 1.079
<i>Grove.</i>	—	{ 1 Acide sulfurique. }	Acide nitrique		
	—	{ 4 Eau..... }	fumt. Platine.	1.956	
—	—	Eau salée.....	Acide nitrique		
			1,33 —	1.904	
—	—	{ 1 Acide sulfurique. }			
—	—	{ 12 Eau..... }	—	—	1.810
—	—	Sulfate de zinc....	—	—	1.672
—	—	{ 1 Acide sulfurique. }			
—	—	{ 10 Eau (?)..... }	Acide nitrique.	1.780	
<i>Bunsen.</i>	—	—	— Charbon.	1.69	
<i>Callan.</i>	—	—	fonte de fer.	1.72	
<i>Grove.</i>	—	Acide sulfurique..	Acide nitrique.		
			Platine.....	1.759	<i>Buff.</i>
<i>Bunsen.</i>	—	—	— Charbon	1.734	—
<i>Callan.</i>	—	—	—		
			Fonte de fer..	1,700	—
<i>Poggendorf.</i>	—	—	Mélange chro-		
			mique. Char-		
			bon.....	1.796	—
<i>Grove.</i>	—	{ 1 Acide sulfurique. }	Acide nitrique.		
	—	{ 4 Eau..... }	fum. Platine.	1.956	<i>Clark</i>
					<i>et</i>
<i>Bunsen.</i>	—	{ 1 Acide sulfurique. }	—	—	
	—	{ 12 Eau..... }	Charbon..	1.964	<i>Sabine.</i>
—	—	—	Acide nitrique.		
			(1,38).....	1.888	—
<i>Poggendorf.</i>	—	—	Mélange chro-		
			mique.....	2.028	—

<i>Marié Davy</i>	—	} 1 Acide sulfurique. 12 Eau	Pâte de sulfate d'oxydule de Hg Charbon.	1,524	—
— — —	—		Acide sulfurique étendu.....	—	1.33
<i>Leclanché.</i>	—	Solution saturée de Ancien modèle.	sel ammoniac.. Bioxyde de man- ganèse.....	1.481	—
Id. Nouv. modèle.	— —	— —	—	1.61	—
<i>De la Rue.</i>	Zinc..	— —	Chlorure d'ar- gent. Argent.		
— —	— —	Sulfate de zinc...	Sulf. de plomb. Plomb.....	0.55	
<i>Duchemin.</i>	— —	— —	Perchlorure de fer.....	1.541	<i>Du Moncel</i>
Pile secondaire.	Platine.	Eau acidulée à	l'acide sulfuri- que. Platine.	2.38	
<i>Planté.</i>	Plomb.	—	— Plomb.	2.38	

OBSERVATIONS SUR LES TABLEAUX PRÉCÉDENTS

On voit que la pile Daniell peut être inférieure ou supérieure au Volt, suivant les proportions du mélange d'acide sulfurique et d'eau dans lequel plonge le zinc.

On en peut conclure que, pour une certaine composition de ce mélange, la force électromotrice du Daniell est égale au Volt. Par conséquent, sauf pour des recherches de grande précision, on peut confondre l'unité anglaise (Volt) avec le Daniell.

On remarque quelques divergences entre les chiffres donnés par divers observateurs ; les différences peuvent tenir à diverses causes, dont la principale est sans doute la différence de composition du liquide dans lequel baigne le zinc. Le tableau montre en effet que la force électromotrice des piles Daniell et Grove notamment varie avec les proportions du mélange d'acide sulfurique et d'eau. Il semble qu'il y aurait un travail intéressant à faire sur cette question et à rechercher, par exemple, les conditions de maximum de force électromotrice d'un couple.

Nous terminons le tableau par les piles secondaires à électrodes de platine et à électrodes de plomb (Planté). La question de savoir quelle est la force maximum de polarisation d'un voltamètre a été étudiée par plusieurs physiciens, et il ne paraît pas qu'elle soit tranchée définitivement. Le chiffre que nous donnons est celui de Wheatstone qui a, le premier, entrepris de le déterminer.

CONCLUSION

Il restera au lecteur, pensons-nous, l'impression que l'on sait beaucoup de choses dès à présent sur les piles, sur leur mode d'action et sur les principes qui doivent diriger le physicien qui cherche à en imaginer une nouvelle.

D'autre part, on voit bien des points encore obscurs, notamment la nature des composés chimiques qui prennent naissance dans les piles que nous connaissons ; c'est là une question dont la solution est relativement facile et sera éclaircie le jour où les chimistes voudront bien s'en occuper.

Mais au delà, on entrevoit un monde de découvertes à faire ; on voit, par exemple, que la combustion ou dissolution du zinc est le principal, presque le seul moyen mis en œuvre, de sorte que chaque équivalent d'électricité coûte un équivalent de zinc, plus un équivalent d'une ou de plusieurs autres substances. Là est la cause du prix élevé de l'électricité, et on se demande si, tandis que la combustion du charbon nous fournit à un prix minime la chaleur dans nos cheminées et sous nos chaudières, il ne serait pas possible d'utiliser cette même action chimique à la production de l'électricité.

Les machines magnéto-électriques présentent une solution du problème de la production à bon marché de l'électricité, et, lorsqu'une machine Gramme est mise en mouvement par un moteur à vapeur, on doit voir, dans cet ensemble d'appareils, une transformation en électricité de la chaleur produite par la combustion du charbon dans le foyer du moteur. C'est là une solution indirecte, puisque la chaleur est d'abord transformée en force motrice et ensuite la force en électricité ; mais c'est une production très-bonne et dès aujourd'hui consacrée par la pratique.

Si l'électricité produite par les machines magnéto-électriques et en particulier par les machines Gramme est très-économique, c'est parce qu'elle est produite par la combus-

tion de la houille qui est jusqu'ici la source la plus avantageuse d'énergie : énergie qui peut se présenter sous la forme de chaleur, mouvement, ou électricité et qui peut être transformée à volonté dans l'une ou l'autre de ces trois manifestations.

Il est fort possible d'ailleurs que, par la suite, on arrive à transformer directement en électricité la chaleur dégagée par la combustion du charbon; et déjà M. Jablochhoff a réalisé un élément de pile qui répond à ce programme.

Le liquide de cet élément est du nitrate de potasse ou de soude fondu; les deux électrodes sont l'une du charbon, l'autre du platine ou même du plomb. Le charbon se brûle aux dépens de l'oxygène du nitrate et produit des torrents d'acide carbonique; le plomb reste inattaqué.

Le charbon est donc ici l'électrode positive et le plomb l'électrode négative. C'est l'inverse de ce qui se passerait dans une pile à liquide ordinaire, acide ou sel en dissolution dans l'eau.

Le nitrate doit être fondu au préalable; mais, une fois l'action commencée, le sel reste liquide à cause de la grande chaleur dégagée par les combinaisons qui ont lieu; et si même l'élément est abandonné à lui-même, il suffit, pour le remettre en action, de rougir le bout du charbon et de l'appuyer à la surface du sel; l'action chimique commence aussitôt, et, par la chaleur qu'elle produit, le nitrate entre en fusion et bientôt l'élément est reconstitué.

On pourra trouver qu'un pareil élément de pile n'a rien de pratique dans sa forme actuelle; nous ne ferons aucune difficulté d'en convenir, mais nous croyons qu'il indique une voie nouvelle dans laquelle de rapides progrès pourraient être faits si l'attention était portée de ce côté. La pile de Volta elle-même, lorsqu'elle fut inventée, n'était qu'une nouveauté purement scientifique et on était loin d'y voir un objet d'utilité pratique.

L'expérience de M. Jablochhoff, qui n'a pas encore été publiée et dont nous donnons la primeur à nos lecteurs, appellerait bien des réflexions et des commentaires; ce n'est pas ici le lieu de les faire, nous avons voulu en la mentionnant faire comprendre à nos lecteurs que, en dehors des horizons explorés, il reste encore des mondes à découvrir et des terres encore vierges à défricher.