

L'INFLUENCE DE LA PRESSION

SUR LES FORCES ÉLECTROMOTRICES
DES RÉACTIONS RÉVERSIBLES

.....

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE
L'UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL
POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

JULES JOSEPH CASTEELS

CANDIDAT EN SCIENCES NATURELLES ET CANDIDAT EN MÉDECINE



La Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel, sur le rapport de MM. les Professeurs Berthoud et Jaquerod, autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont contenues.

Le Doyen: ARGAND.

Neuchâtel, Juillet 1920.

Ce travail a été exécuté d'Octobre 1916 à Janvier 1918 au laboratoire de Chimie physique de l'Université d'Utrecht, sous la direction de M. le Professeur Cohen.

Je lui exprime ici toute ma gratitude pour les conseils et les encouragements qu'il n'a cessé de prodiguer pendant les années que j'ai travaillé dans son laboratoire, et spécialement pendant les présentes recherches.

JULES CASTEELS.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
Introduction	9
Chapitre I. Aperçu et expériences préliminaires	12
1. Les amalgames de cadmium en général	12
2. a) L'élément: Cadmium cristallin—Solution de CdSO_4 —Amalgame de cadmium	14
b) Montage de l'élément	15
c) Mesures et résultats	17
3. a) Élément cadmium spongieux—Solution de CdSO_4 —Amalgame de cadmium	18
Montage de l'élément	18
b) Résultats	19
Chapitre II. Description des appareils	21
1. Mesure des forces électromotrices	21
a) Étalon de force électromotrice	21
b) Boîtes de résistance	21
c) Galvanomètre	21
d) Accumulateurs	21
2. Poids et balance. — Thermomètres.	22
3. Appareil de pression	22
Contrôle du manomètre	23
Thermostat	24
Chapitre III. Étude expérimentale de l'élément:	
Amalgame hétérogène de cadmium—Solution CdSO_4 —Amalgame homogène liquide de cadmium	25
1. Substances chimiques	26
2. Montage de l'élément	26
3. Détermination de la F.E.M. et de $\frac{dE}{d\pi}$. — Résul- tats. — Notes	35

Chapitre IV. Application de $E_{\pi} - E_0 = (v_1 - v_2) \pi$. . .	49
1. Méthodes de détermination de $v_1 - v_2$. . .	49
2. Application de ces méthodes . . .	51
3. Détermination de $(v_1 - v_2) \pi$ et de $\frac{dE}{d\pi}$. . .	58
4. Comparaison des résultats expérimentaux et théoriques.	60
Résumé final	63

LISTE DES CONSTANTES ET DES ABRÉVIATIONS PRINCIPALES EMPLOYÉES DANS CETTE THÈSE

Poids atomique du mercure = 200.6.

„ „ du cadmium = 112.4.

Poids spécifique du mercure $\frac{25^{\circ}}{4^{\circ}} = 13.534$.

„ „ du cadmium $\frac{25^{\circ}}{4^{\circ}} = 8.6434$.

Force électromotrice de l'élément Weston (avec phase solide)
à 25° et 1 atmosphère = 1.0181 Volt.

1 cm³-atmosphère = 0.1013 Joule.

1 Watt-seconde = 0.2389 gramme calorie.

Valeur de F. (Constante de Faraday) = 96.494 coulombs (par
équivalent-gramme) v. Zeitschr. f. Instrumentenkunde 33, 364 (1913).

C = Concentration.

At. % = Pourcentages atomiques (en poids).

E. ou F.E.M. = Force(s) électromotrice(s).

p, P, π = Pression.

Atm. = Atmosphère.

t = Température (en degrés centigrades).

T = Température absolue.

INFLUENCE DE LA PRESSION SUR LES FORCES ÉLECTROMOTRICES DES RÉACTIONS RÉVERSIBLES.

INTRODUCTION

Les variations que présentent les forces électromotrices des éléments galvaniques réversibles, soumis à différentes pressions, sont intéressantes en elles mêmes, mais il est d'un intérêt plus grand encore d'étudier l'influence de la pression pour en tirer des conclusions théoriques. Car les forces électromotrices produites par les réactions chimiques ne sont pas un phénomène à part. Depuis que van 't Hoff¹⁾ a émis sa théorie sur l'affinité, suivant laquelle en dehors du zéro absolu ce n'est pas la quantité de chaleur dégagée par les réactions chimiques qui peut être considérée comme mesure de l'affinité, mais bien le travail maximum externe qu'un système chimique est en état de fournir, on s'est efforcé de trouver les relations existant entre l'affinité et les F.E.M. des systèmes chimiques réversibles. Van 't Hoff²⁾ a montré que la détermination de la F.E.M. d'un élément réversible conduit à la connaissance du travail maximum externe que la réaction qui se passe dans l'élément est en état de produire, dans des conditions déterminées de température et de pression.

En d'autres termes: mesurer les F.E.M. d'un tel système, c'est en déterminer les affinités. Si donc la F.E.M. est une fonction de la pression et de la température, l'affinité en est également une fonction, et dans la même mesure.

En se basant sur des données thermodynamiques, on est parvenu ensuite à exprimer les F.E.M. d'un système réversible en fonction de la pression. On trouve ces calculs exposés en détail dans le travail de Cohen et Sinnige³⁾.

La relation trouvée est la suivante:

$$E_{\pi} - E_0 = (v_1 - v_2) \pi - \left\{ \int_0^{\pi} p dv_1 - \int_0^{\pi} p dv_2 \right\}$$

¹⁾ Van 't Hoff. Études de dynamique chimique. Amsterdam 1884 (p. 177).

²⁾ Van 't Hoff. Études de dynamique chimique, (id.) p. 203.

³⁾ Piezochemische Studien von Ernst Cohen und L. R. Sinnige, Zeitschr. f. physik. Chemie. 67. 1 (1909).

E_π est la F.E.M. du système sous la pression π .

E_0 est la F.E.M. du système à 0 atmosphère.

$(v_1 - v_2)\pi$ représente le produit de la pression par la différence des volumes¹⁾ des corps qui constituent le système avant et après le passage d'une quantité déterminée d'électricité (96.494 coulombs).

$\int_0^\pi p dv_1$ exprime le produit de la pression p par la variation du volume qui se produit quand le système est porté de la pression 0 à la pression π , avant le passage de 96.494 coulombs.

$\int_0^\pi p dv_2$ représente le même produit, mais après le passage de cette même quantité d'électricité.

Dans les études antérieures,²⁾ on a fait abstraction de ces deux derniers termes du second membre pour la raison que $\int_0^\pi p dv_1$ et

$\int_0^\pi p dv_2$ sont déterminés par les coefficients de compressibilité des corps chimiques réagissants et qu'en prenant un système constitué seulement par des phases liquides et solides la différence entre ces deux derniers termes est négligeable. Ainsi la formule se simplifie et devient $E_\pi - E_0 = (v_1 - v_2)\pi$.

Notre but fut également de contrôler si cette équation simplifiée exprime assez exactement la valeur des F.E.M. en fonction de la pression. A cet effet nous discuterons des expériences antérieures, et nous étudierons d'autres systèmes.

Je crois pouvoir me dispenser de donner un aperçu historique des études antérieures sur ce sujet. Cohen et Sinnige³⁾ ont suffisamment discuté les expériences et les données expérimentales déjà

¹⁾ Il s'agit ici du changement de volume différentiel.

²⁾ Ernst Cohen und Sinnige: Zeitschr. f. physik. Chemie, 67. 1 (1909).

³⁾ Zeitschrift f. physik. Chemie, 67. 1 (1909).

existantes. Je me contente de dire que c'est seulement depuis le milieu du 19^{ème} siècle qu'on s'est occupé, en général, de l'influence de la pression sur les F.E.M.

Et dès qu'on a reconnu que l'étude des F.E.M. est d'une grande importance pour la connaissance de différents phénomènes chimiques (par ex. pour une meilleure connaissance de l'affinité) et que la théorie s'est rapprochée des faits expérimentaux, on s'est occupé plus spécialement de cette question.

CHAPITRE I.

APERÇU ET EXPÉRIENCES PRÉLIMINAIRES

1. Les amalgames de cadmium en général.

Dans l'étude expérimentale nous nous sommes servis des amalgames de cadmium.

Le système ¹⁾ formé des composants cadmium et mercure peut former une seule phase. C'est alors un système homogène liquide. Si par ex. à 25° on mélange le cadmium et le mercure dans la proportion de 4% de cadmium (sur 100 ps. 4 parties en poids de cadmium et 96 ps. de mercure) on a une véritable solution liquide et par conséquent un équilibre homogène. Si à 25° le pourcentage de cadmium atteint 5.9 il se forme un système hétérogène à double phase: une phase liquide et une phase solide. La phase solide se compose de cristaux mixtes d'amalgame de cadmium. En d'autres termes considérant qu'un cristal mixte est une solution solide, nous aurons un mélange d'une solution liquide et d'une solution solide. Si à 25°, nous dépassons les concentrations de 15.4% en poids de cadmium, nous entrons dans le domaine des équilibres solides. Le système est alors formé de cristaux mixtes et peut être homogène ou hétérogène en ce sens que pour certaines concentrations et certaines températures que nous déterminerons ci-dessous, il se forme par solidification d'une même masse hétérogène (à phase liquide et solide) des cristaux mixtes qui sont tous d'une même ou bien de deux espèces. Dans ce dernier cas ils sont *isodimorphes*. ²⁾

Le graphique ci-joint (voir fig. 1, page 13) que nous empruntons au travail de Bijl ³⁾ éclaircira cet aperçu:

Portons les températures en ordonnées et les concentrations en abscisses (c. à. d. les pourcentages exprimés en poids atomiques).

¹⁾ Cet exposé préliminaire se rapporte aux amalgames pris sous une pression de 1 atmosphère.

²⁾ P. Duhem, *Thermodynamique et Chimie* (1902) p. 305.

³⁾ Bijl, *Zeitschr. f. physik. Chemie*, 41. 641 (1902).

Le point A représente la température de fusion du mercure pur (-40°), B le point de fusion du cadmium pur ($+320^{\circ}.8$).

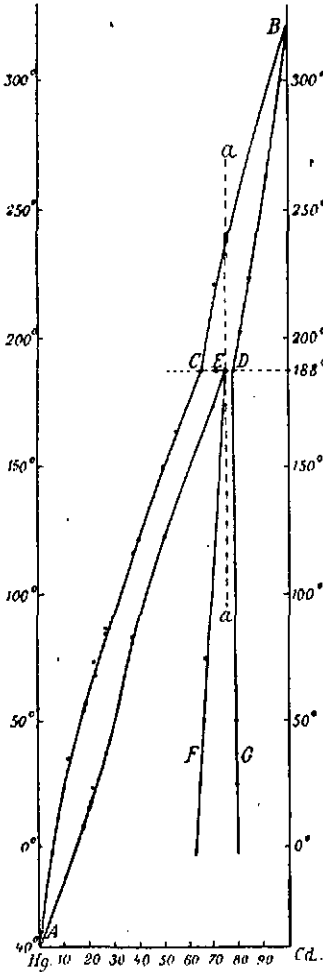


Fig. 1

Bijl a obtenu les résultats suivants:

- 1°. Le cadmium et le mercure peuvent être mélangés en toutes proportions;
- 2°. Quand la température baisse, ces mélanges se solidifient partiellement suivant la ligne ACB, qui présente deux segments: Les courbes de solidification AC et CB. Il y donc une série double de ces mélanges, et les cristaux mixtes qui se forment suivant la ligne AC sont différents de ceux qui se forment suivant la courbe CB. Nous appellerons les premiers les cristaux mixtes α , les seconds les cristaux mixtes β . (Bijl nomme les α les cristaux mixtes du type mercure, et β les cristaux mixtes du type cadmium);
- 3°. AE est la courbe de solidification finale, c. à d., de la solidification totale en cristaux mixtes α , tandis que DB représente la courbe de solidification totale en cristaux mixtes β . Ces deux dernières courbes présentent une solution de continuité ED, correspondant à une température de 188° et à une composition de ± 75 à $\pm 77\%$ en poids atomique de cadmium. Cette solution de continuité s'agrandit à mesure que la température baisse. En d'autres termes FEDG représente la région où il se forme aussi bien des cristaux mixtes α , que les cristaux mixtes β . C'est la région où il se forme deux espèces de cristaux mixtes qui constituent un solide hétérogène. Ce graphique nous fait connaître aisément l'équilibre correspondant à chaque composition et à chaque température.

En effet audessus de la ligne ACB le système est à l'état homo-

gène liquide. Dans la région ACBDEA (D étant relié à E par une ligne droite) le système est hétérogène, formé à la fois de cristaux mixtes et de la solution liquide.

En dessous de la ligne AEDB (en supposant encore qu'on ait relié E et D par une droite) le système est solide, formé

soit a) dans le triangle AEF de cristaux α (système homogène solide du type α).

soit b) dans le triangle GDB de cristaux mixtes β (représentant le système homogène solide B).

soit c) dans l'espace FEDG à la fois de ces deux espèces de cristaux mixtes.

2. a) Élément: [Cadmium cristallin—Solution de CdSO_4 —Amalgame de cadmium] à 25°.

Supposons maintenant un élément réversible (à la température de 25°) formé d'un pôle négatif de composition constante (à savoir le cadmium), d'un électrolyte représenté par une solution concentrée, non saturée de sulfate de cadmium, et d'un pôle positif de composition variable, représenté par des amalgames de cadmium à différentes concentrations.

La force électromotrice de cet élément varie en même temps que la concentration de l'amalgame du pôle positif.

À première vue, une telle combinaison, qui est à la fois réversible, dont le mécanisme est simple, et dont nous pouvons aisément changer les équilibres, semblait pouvoir donner un élément satisfaisant, surtout depuis que Hulett a étudié à 1 atmosphère l'élément représenté par le schéma:

Cd — Solution de CdSO_4 — Amalgame de cadmium hétérogène (à phase liquide et solide).

Depuis lors nous savions en effet qu'une telle combinaison peut donner une F.E.M. constante. Hulett appelle même celle-ci: „A low voltage standard cell”.¹⁾

Si donc au lieu de prendre uniquement des amalgames hétérogènes comme pôle positif, nous faisons successivement usage d'amalgames de différentes concentrations, p. ex. d'amalgames homogènes liquides

¹⁾ „A low voltage standard cell” by Geo A. Hulett. A paper read at the seventh general meeting of the American Electro-Chemical Society held at Boston. (Mass.) April 27, 1905.

et si nous retrouvons dans un tel élément la même constance de la F.E.M., nous aurons un élément satisfaisant déjà aux conditions suivantes:

1. L'élément est constant à une température donnée.
2. Il est réversible et facile à reproduire.
3. Le mécanisme du système est entièrement connu.
4. Les changements des équilibres peuvent s'y étudier à l'aide des F.E.M. Nous pourrions donc faire l'étude de ces équilibres sous différentes pressions en mesurant les F.E.M. qui sont une fonction de la concentration.

Comme le coefficient de pression de la F.E.M. d'un tel élément doit être suffisamment grand pour qu'on puisse facilement déduire des données expérimentales des conclusions sûres, malgré la possibilité d'une certaine inexactitude dans les résultats expérimentaux, il reste à savoir si l'élément considéré répond également à cette condition.

Nous avons donc commencé à construire un élément du type Hulett.

b) Montage de l'élément.

Hulett ¹⁾ et plus tard Cohen et Sinnige ²⁾ ont choisi comme forme de leur élément un simple tube, fermé à l'une de ses extrémités, et pourvu au fond d'un fil de platine scellé à travers la paroi du verre. A deux ou trois centimètres au dessus du fond, se trouve à l'intérieur du tube un autre fil de platine, enroulé en spirale, dont l'une des extrémités est soudée également à travers la paroi du tube. Nous avons d'abord adapté cette forme.

Le diamètre transversal du tube mesurait un centimètre environ. La longueur était à peu près de cinq centimètres.

Le montage de l'élément se faisait de la manière suivante: Après avoir bien nettoyé le tube et les fils de platine, on y verse une solution de sulfate de cadmium (v. concentration p. 16) dans laquelle on plonge dans la partie supérieure, une lame de cadmium, passant à travers une entaille d'un petit bouchon, qui fixe la lame de cadmium.

¹⁾ Voir note 1, page 14 „A. low voltage cell" (p. 334).

²⁾ Cohen et Sinnige, voir note 1, page 6. Zeitschr. f. physik. Chemie, 67. 1 (1909).

On établit alors le contact entre l'extrémité extérieure de la spirale de platine et le pôle négatif d'une batterie d'accumulateurs d'une part; et la lame de cadmium et le pôle positif de cette même batterie d'autre part.

On intercale une résistance laissant passer un courant électrique de 1 milliampère. ¹⁾

Ce courant passe pendant une vingtaine d'heures.

Il se forme, sur la spirale de platine, un dépôt de petits cristaux brillants de cadmium.

Pour que les cristaux adhèrent bien on peut préalablement attaquer la spirale à l'eau régale.

Si on fait passer un courant trop fort, ou si la solution de CdSO_4 est trop diluée, il se forme un dépôt spongieux de cadmium, ce qu'il faut éviter. On choisit donc une solution de concentration assez forte, p. ex., de 30 à 40 % en poids de sulfate de cadmium. On enlève ensuite le bouchon et la lame de cadmium et on pousse la spirale de platine, couverte de petits cristaux de cadmium, très prudemment contre la paroi du tube. On enlève la solution de CdSO_4 et on éloigne en même temps les petites parcelles de cadmium qui auraient pu se détacher de la spirale. On garnit le fond du tube jusqu'à une hauteur de 1 cm. environ, de l'amalgame de cadmium. (v. méthode à la page 32).

On remplit le reste jusqu'à $\frac{1}{2}$ cm. environ du bord supérieur, avec une solution concentrée, non saturée de sulfate de cadmium. On verse sur cette solution dans la partie du tube restée vide, de l'huile minérale qui ferme complètement l'élément. La concentration de l'électrolyte variait entre 35 à 40 % en poids de sulfate de cadmium.

Une telle variation n'exerce aucune influence sur les F.E.M., comme nous avons pu le constater expérimentalement et comme on peut le démontrer à l'aide de l'égalité de Gibbs—Helmholtz

$$E = \frac{E_c}{nF} + T \frac{dE}{dT}$$
 où E représente la F.E.M., E_c l'énergie chimique, n la valence (du cadmium), F la charge électrique d'1 ion gramme

¹⁾ Quand on veut préparer plusieurs éléments en même temps, on les intercale tous à la fois dans un même circuit reliant le fil de platine de l'un à la lame de cadmium du suivant.

monovalent, T la température absolue et $\frac{dE}{dT}$ le coefficient de température de la F.E.M. à la température déterminée.

L'énergie chimique E_c , pour laquelle seule la concentration pourrait jouer un rôle, est telle dans l'élément ci-dessus qu'elle ne change pas par suite d'une variation de la concentration.

Car tout le mécanisme consiste en ce que, lorsqu'on ferme le circuit, le cadmium de l'électrode négative entre en dissolution pour se combiner aux ions „ SO_4 ” de l'électrolyte, et qu'une quantité équivalente de cadmium se dissout dans l'amalgame du pôle positif. Ce processus reste le même et est indépendant d'une variation de la concentration de l'électrolyte. Il en résulte qu'une variation de concentration n'a pas d'influence sur la force électromotrice. Cette solution de sulfate de cadmium fut d'abord bouillie afin de chasser l'oxygène qui oxyderait l'amalgame. Par précaution on y fait également passer un courant d'hydrogène. ¹⁾

c) Mesures et résultats.

Nous nous bornons à donner ici quelques résultats trouvés pour l'élément du type Hulett.

1. Prenons d'abord la combinaison:

[Cadmium cristallin (non spongieux) — Solution de sulfate de cadmium (35 à 40 %) — Amalgame hétérogène 9.5 % cadmium.] à la température de 25°.00 et à 1 atmosphère.

Soit 12 éléments de ce type.

Chaque élément fut d'abord mesuré à part, afin de constater sa constance et de savoir si les différentes valeurs de chacun d'eux étaient identiques.

Ensuite on associe en tension deux fois six éléments.

Ces deux séries de six éléments sont mesurées à part à 25°.00, et sous différentes pressions. ²⁾

Le tableau 1 donne les résultats obtenus.

¹⁾ En ce qui concerne le choix et la préparation des substances chimiques, employées dans le montage de l'élément, et la méthode et les différentes manipulations nécessaires, nous renvoyons aux considérations émises à ce sujet dans l'étude des éléments dont nous nous sommes servis définitivement dans cette thèse. (voir chap. III.)

²⁾ Voir méthode de ces mesures à la page 36 de la thèse.

TABLEAU 1

(Tempér. 25°,00) Elém. Cd crist.-Sol. CdSO ₄ -Amalg. de Cd hétérogène 9.50/0.				
<i>Forces électromotrices (en volts).</i>				
<i>Pression en atmosph.</i>	<i>1re série</i>	<i>2ième serie</i>	<i>Moyenne (6 éléments)</i>	<i>Val. moyenne par élément</i>
1	0.30251	0.30276	0.30263	0.05044
500	0.30811	0.30847	0.30829	0.05138
1000	0.31389	0.31421	0.31405	0.05234
1500	0.31973	0.32021	0.31996	0.05333

Élément :

2) Cadmium cristallin — Solution CdSO₄ (35 à 40 %) — Amalgame de cadmium homogène liquide.

Nous avons étudié des éléments à pôle positif formé par des amalgames dont la composition est représentée par les fractions 5.6/100—5.3/100—5/100—4/100—3/100 et 2/100, où le numérateur exprime le poids de cadmium et le dénominateur le poids de mercure.

Si à 25° et à 1 atmosphère nous dépassons la concentration de 5.91/100, l'amalgame devient hétérogène (à phase liquide et solide).¹⁾

Nous n'entrerons pas dans les détails des résultats obtenus pour chaque élément en particulier. En effet les différences entre les éléments d'une même série, avec le même amalgame — différences qui s'élevaient jusqu'à 0.20 millivolts — nous ont paru trop grandes pour que les éléments de ce type puissent être employés pour étudier l'influence de la pression; d'autant plus que les coefficients de pression, constatés expérimentalement, furent trop faibles²⁾ pour que ces différences soient négligeables.³⁾ Leur constance même n'était pas suffisante puisque leur F. E. M. variait constamment de quelques 1/100 millivolts. Nous avons essayé alors un élément analogue, mais sous une autre forme.

3. Élément [Cadmium spongieux — Solution CdSO₄ — Amalgame de cadmium.]

a) La forme employée ici fut celle en H (voir fig. 4).

L'un des tubes est rempli d'amalgame liquide, l'autre de cad-

¹⁾ D'après Sinnige 5.91/100 (Zeitschr. f. physik. Chemie, 67. 1 (1909).
D'après Hulett. 5.859/100.

²⁾ Voir infra p. 61.

³⁾ V. page 11.

mium spongieux. On verse dans le reste de l'élément la même solution de CdSO_4 , employée précédemment et on ferme avec de l'huile minérale comme pour l'élément à simple tube.

Le cadmium spongieux se prépare de la façon suivante: ¹⁾

Un récipient en verre dans lequel se trouvent suspendus deux disques (lames) de platine, est rempli d'une solution ammoniacale de sulfate de cadmium. Cette solution ammoniacale se prépare en dissolvant 200 grammes de CdSO_4 dans 600 cm^3 d'eau chaude, fortement ammoniacale. On ajoute ensuite de l'ammoniaque jusqu'à ce que le précipité, qui se forme d'abord, disparaisse complètement.

On fait passer entre les 2 lames de platine qui plongent dans cette solution, un courant électrique de 220 volts et de 10 ampères.

Il se dépose rapidement sur la lame négative, du cadmium spongieux, d'aspect grisâtre et cristallin. On recueille cette masse spongieuse qu'on lave d'abord dans une solution diluée d'acide sulfurique, puis dans l'eau distillée jusqu'à ce que cette eau de lavage reste complètement neutre. On procède à ce lavage en agitant bien le cadmium dans l'eau et en le filtrant ensuite à la trompe à eau. On évite cependant que le cadmium se dessèche, afin d'empêcher l'oxydation à l'air.

On conserve cette masse de cadmium spongieux dans une solution presque saturée de CdSO_4 .

b) Résultats.

La tableau 2 donne les valeurs de 6 éléments mesurés séparément:

TABLEAU 2

<i>Élément: Cd spongieux—Solution CdSO₄—Amalgame de Cd 4/100</i>		
<i>t = 25°</i>		
<i>Pression = 1 atmosphère</i>		
<i>F. E. M. en volts</i>		
<i>1^r jour</i>	<i>5^e jour</i>	<i>10^e jour</i>
0.05610	0.05589	0.05587
0.05606	0.05584	0.05584
0.05618	0.05587	0.05585
0.05622	0.05588	0.05586
0.05579	0.05579	0.05582
0.05581	0.05583	0.05584

¹⁾ V. Richards et Lewis. Zeitschrift f. physik. Chemie, 28. 1 (1899).

Des chiffres offrant une concordance analogue furent obtenus pour d'autres éléments de même construction, à amalgame homogène de concentration différente.

Comme on le voit les résultats obtenus pour ce cadmium spongieux sont satisfaisants au point de vue de la concordance des F.E.M.

Cependant le coefficient de pression est peu élevé. Ce faible coefficient, naturellement très voisin de celui trouvé pour le cadmium cristallin déposé sur la spirale, s'expliquera par nos expériences définitives, où nous donnerons également sa valeur.¹⁾

La troisième combinaison fut la suivante:

Amalgame de Cd hétérogène — Solution de CdSO_4 —
Amalgame de cadmium homogène liquide.

C'est cette nouvelle combinaison qui nous a procuré toutes les données expérimentales désirables. Avant d'étudier cet élément réversible nous décrirons les appareils dont nous nous sommes servis.

¹⁾ Voir thèse page 61.

CHAPITRE II

DESCRIPTION DES APPAREILS

1. Mesure des F.E.M.

Pour la mesure des F.E.M. nous nous sommes servis de la méthode de compensation de Poggendorff. Cette méthode nécessite l'emploi d'étalons de F.E.M., de boîtes de résistance, d'un galvanomètre, d'un thermostat et d'une batterie d'accumulateurs.

a) Étalon de F.E.M.. Comme étalons de F.E.M. nous avons employé un élément de Clark, et deux éléments de Weston. Ceux-ci se trouvaient dans un thermostat à 25°. Nous avons admis comme force électromotrice de l'élément Weston avec phase solide (dans l'électrolyte), 1.0181 volt à la température de 25° et à 1 atmosphère. ¹⁾

Pour chaque mesure nous avons fait usage de deux étalons Weston, que nous avons comparés régulièrement à l'élément Clark.

Voici quelques valeurs des rapports $\frac{\text{élément Clark } 25^\circ}{\text{élément Weston } 25^\circ}$

21 Décembre 1916:	1.3948
20 Janvier 1917:	1.3947
10 Mai 1917:	1.3947
12 Juillet 1917:	1.3947

Ces rapports nous montrent l'exactitude des éléments étalons.

b) Boîtes de résistance.

Dans le circuit deux boîtes de résistance sont intercalées, de 11111.11 ohms chacune.

Elles ont été comparées à une résistance normale de la „Physikalisch-Technische Reichsanstalt“ de Charlottenburg.

c) Galvanomètre. Nous avons employé un galvanomètre à miroir de Deprez et d'Arsonval, suspendu d'après la méthode de Julius. ²⁾ Ce dispositif amortit les vibrations. La lecture des déviations se faisait avec une lunette et une échelle graduée.

d) Accumulateurs. Une couple d'accumulateurs à électrode de Pb, associés en batterie, servait de force contre-électromotrice, et restait en action jour et nuit. Les accumulateurs se déchargeaient lentement sur une résistance de 11111.11 ohms, la même dans

¹⁾ V. *Bullet. of the Bureau of Standards*, Washington 5. 309 (1908).

²⁾ *Zeitschr. f. Instrumentenkunde*, 16. 267 (1896).

toutes nos mesures. C'est seulement après 8 mois d'emploi que nous avons dû les recharger. Ainsi la batterie d'accumulateurs était toujours prête pour les mesures. Au début de la décharge au contraire, la F.E.M. de l'accumulateur n'est pas constante et par conséquent inutilisable. La sensibilité des appareils était de 0.01 millivolt.

2. Poids et Balance.

Dans les pesées exactes je me suis servi d'une balance donnant une précision de 0.01 mgr. J'ai vérifié moi-même tous les poids d'après la méthode de Th. W. Richards. ¹⁾)

Thermomètres. Tous les thermomètres ont été vérifiés par la „Phys.-Techn. Reichsanstalt“ de Charlottenburg.

Le contrôle des températures exactes se faisait à l'aide d'un thermomètre Beckmann, divisé en $\frac{1}{100}^{\circ}$. Les $\frac{1}{1000}^{\circ}$ furent évalués.

3. Appareil de pression. ²⁾)

Les pressions dans nos expériences s'élevèrent jusqu'à 1500 atmosphères. Comme l'élément (Amalgame de Cd hétérogène—Solution CdSO_4 —Amalgame de Cd homogène) est très sensible à des changements de pression et de température, il faut prendre toutes les précautions pour que ces deux facteurs soient rigoureusement constants pendant un temps suffisamment long. Car les équilibres de ces systèmes s'établissent lentement.

Toutes nos mesures ont été faites à 25° . Les éléments ont été étudiés successivement sous des pressions de 1, 500, 1000 et 1500 atmosphères. L'appareil de pression se compose en premier lieu de la bombe dans laquelle on suspend les éléments.

Cette bombe communique, à l'aide d'un tube métallique avec l'appareil de compression proprement dit. La compression s'exerce sur de l'huile minérale, à l'aide d'une pompe à la fois aspirante

¹⁾) Zeitschr. f. physik. Chemie, 33, 605 (1900).

²⁾) Voir:

a) Cohen et Sinnige, Zeitschr. f. physik. Chemie, 67, 18 (1909).

b) Cohen, Zeitschr. f. physik. Chemie, 75, 4 et 262 (1911).

c) De Boer, De invloed van den druk op de reactie-snelheid. Dissertatie 1913, p. 32.

d) Cohen et Valeton, Zeitschr. f. physik. Chemie, 92, 4 (1917).

Comme on le voit ces appareils ont déjà été décrits dans des travaux antérieurs. Nous avons réalisé des améliorations en ce qui concerne la balance de pression et l'élimination des perturbations provenant de courants étrangers.

Nous renvoyons pour plus de détails aux travaux cités.

et foulante, pour des pressions montant jusqu'à 500 atmosphères. Une fois qu'on atteint les 500 atmosphères, on comprime l'huile au moyen d'une roue faisant fonctionner un cylindre métallique. La pression, lorsqu'elle a atteint une valeur déterminée, est maintenue constante à l'aide d'un piézostat. Ce piézostat est construit de façon que, si la pression descend en dessous de la valeur voulue, un courant électrique fait fonctionner la roue de compression jusqu'à ce que la pression soit revenue à la valeur primitive.

Nous nous sommes servis, pour la mesure des pressions, d'un manomètre métallique à parois flexibles.

Comme ces manomètres ne donnent pas des indications certaines et qu'ils sont variables, nous avons du vérifier, avant et après chaque mesure, celui dont nous avons fait usage.

Ce contrôle a été fait au moyen d'une balance à pression (v. fig. 2)

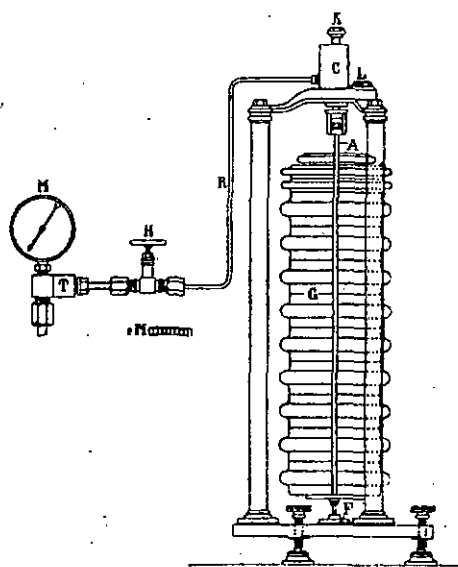


Fig. 2

dont le principe, la construction, et l'emploi ont été décrits dans d'autres ouvrages.¹⁾ Elle nous permet de mesurer la pression absolue grâce à une pile de poids G dont on détermine théoriquement la valeur de la pression qu'ils exercent séparément. Comme la capacité totale de notre balance était de 1000 atmosphères, et que nos mesures vont jusqu'à 1500 atmosphères, nous avons augmenté cette capacité en augmentant les poids de la pile G. Il suffit pour cela de remplacer les poids en fer par des poids en plomb dans l'espace FA, seul disponible.

¹⁾ a) Kohnstamm, *Handelingen van het elfde Nederlandsche natuur- en geneeskundig congres te Leiden (1907)* p. 145.

b) de Boer, *De invloed van den druk op de reactie-snelheid, Dissertatie, Utrecht, (1913)* p. 38.

c) Walstra, *Isothermen van Waterstof, Dissertatie, Leiden, (1914)* p. 1.

Voici quelques chiffres montrant la nécessité du contrôle.

Valeur réelle en atmosphères	Valeur du manomètre		
	2 à 4 Juin	23 à 25 Juin	1 à 3 Juillet
500 atmosphères	530	537	546
1000 "	1044.5	1049	1052
1500 "	1531.5	1544	1550

Le thermostat.

La bombe de l'appareil de pression est suspendue dans un réservoir rempli d'huile minérale, dont la température se règle par un thermorégulateur électrique.¹⁾

Afin d'obtenir la même température dans chaque partie du thermostat, l'huile est constamment remuée au moyen d'une double hélice, mue par un moteur à air chaud.

Ce régulateur maintenait la température constante au sein du thermostat, dans l'intervalle de $\frac{3}{100}^{\circ}$. Si on tient compte du fait que les éléments mesurés se trouvent dans la bombe à parois épaisses, dans laquelle les oscillations de la température seront encore plus faibles, on peut être pleinement satisfait du thermorégulateur utilisé.

¹⁾ Pour les détails de ce thermorégulateur nous renvoyons à la thèse de Kruisheer „De specifieke warmte van zouten in verband met de thermodynamica der normaal-elementen", C. I. Kruisheer, Utrecht, (1916), p. 42.

CHAPITRE III

Étude expérimentale de l'élément: Amalgame de Cd hétérogène — Solution CdSO_4 — Amalg. de Cd homogène.

Après les expériences préliminaires faites avec l'élément:

Cd — Solution de CdSO_4 — Amalgame de Cd (homogène), il nous semblait que cette combinaison ne nous donnait pas entière satisfaction, soit à cause des F.E.M. trop peu constantes, soit à cause de leur faible coefficient de pression. Quoique la première difficulté soit évitée dans le système où le pôle négatif est du cadmium spongieux, nous avons cependant donné la préférence dans nos expériences définitives à la combinaison:

Amalgame de cadmium hétérogène — Solution CdSO_4 — Amalgame de cadmium homogène, qui dans des expériences préliminaires nous fournissait des résultats satisfaisants à tous points de vue. Dans cette combinaison le pôle négatif est formé, non de cadmium métallique cristallin ou spongieux, mais d'un amalgame hétérogène de cadmium à 9.5% (c. à d. que 100 grammes en poids d'amalgame contiennent 9.5 gr. de cadmium et 90.5 grammes de mercure). Comme électrolyte nous choisissons la solution de CdSO_4 employée précédemment dans les autres éléments (soit donc une solution de 35 à 40% de CdSO_4).

Le pôle positif est formé successivement par les amalgames homogènes liquides à 2/100 — 3/100 — 4/100 — 5/100 — 5.3/100 — 5.6/100 de Cd, c. à d. par des amalgames contenant sur 100 parties en poids de mercure, 2, 3, 4, 5 etc. parties en poids de cadmium.

Nous diviserons l'étude expérimentale de cette combinaison en 3 paragraphes. Dans le 1^r nous indiquerons quelles sont les substances chimiques que nous avons employées; dans le 2^d nous décrirons le montage de l'élément, le 3^{ème} contient la détermination de la F.E.M. à 1 atmosphère et sous des pressions élevées, ainsi que celle du rapport $\frac{dE}{d\pi}$. Il contient aussi les résultats expérimentaux et différentes considérations sur les résultats.

1. Substances Chimiques.

Cadmium: Le cadmium nous a été livré en barres. Les expériences antérieures au laboratoire van 't Hoff ¹⁾ à Utrecht n'ont décelé que des traces et impuretés négligeables. ²⁾

J'ai pu faire laminer ces barres à une épaisseur de 0.5 mm. à la Monnaie néerlandaise.

Ensuite j'ai blanchi ces lamelles de cadmium avec du papier de verre fin. Puis j'ai soigneusement nettoyé le métal en le rinçant d'abord avec de l'eau distillée et en le dégraissant à l'éther. Ces lamelles de cadmium se laissaient facilement couper avec des ciseaux ordinaires.

Le mercure: Le mercure a été purifié par un lavage avec de l'acide nitrique dilué. Il fut ensuite distillé deux fois dans un vide presque parfait. ³⁾ Pendant toute la durée de cette distillation un courant d'air fut aspiré par un capillaire dans la masse du mercure afin d'oxyder les autres métaux qui pouvaient encore être présents.

Le sulfate de cadmium:

Le $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$ nous a été livré en cristaux dont la pureté satisfaisait complètement ainsi que des expériences antérieures avaient démontré.

L'eau. Nous nous sommes toujours servi d'eau distillée préparée au laboratoire même.

2. Montage de l'élément.

Une première difficulté surgit du fait que les amalgames s'oxydent très facilement.

Or il faut éviter toute oxydation des amalgames homogènes liquides, car la F.E.M. d'un élément à amalgame homogène est fonction de la concentration du cadmium dans cet amalgame.

Ces précautions sont moins nécessaires pour les amalgames hétérogènes, au moins quand ceux-ci sont suffisamment éloignés de l'équilibre homogène.

En effet tous les amalgames hétérogènes à phase liquide et solide ont même force électromotrice.

¹⁾ Le laboratoire de Chimie physique à Utrecht porte le nom de Laboratoire van 't Hoff.

²⁾ Des traces de 0.005 %, formées de Pb, Fe, Zn, furent constatées.

Mylius, Zeitschr. f. anorg. Chemie, 74. 407 (1912).

³⁾ v. Hulett et Minchin, Phys. Rev. 21. 388 (1905).

De plus les amalgames hétérogènes s'oxydent moins facilement. Voici de quelle manière nous avons préparé les amalgames. La méthode ¹⁾ que nous allons décrire évite toute oxydation. Une pipette en verre ²⁾ (voir fig. 3), munie d'un robinet à trois

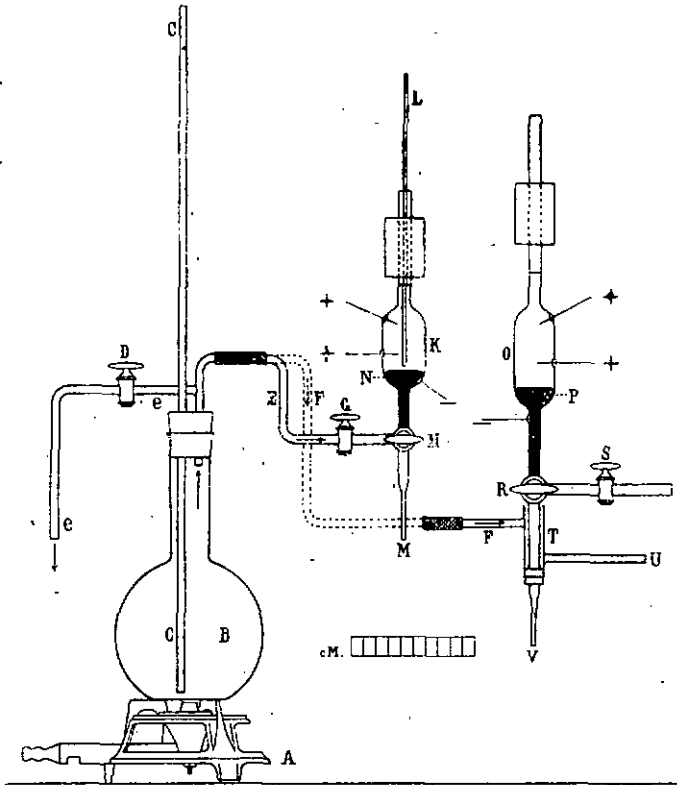


Fig. 3

voies, se termine à son extrémité par un capillaire V, d'un diamètre de 1 à 2 millimètres. Le robinet R permet également la communication

¹⁾ Voir au sujet du principe de cette méthode: Hulett. Journal of the American Chem. Society. Vol XXX, No. 12, Dec. 1908.

Le principe est basé sur la réduction des amalgames par de l'hydrogène électrolytique.

²⁾ La pipette en verre O, sert à la préparation des amalgames homogènes liquides, la pipette K à la préparation des amalgames hétérogènes (à phase liquide et solide).

avec un tube latéral pourvu d'un robinet S. A l'aide du robinet R on peut donc établir la communication soit entre le corps de la pipette et le tube inférieur V; soit à la fois entre le corps de la pipette, le tube inférieur et le tube latéral; soit enfin entre le corps de la pipette et le tube latéral. Trois fils de platine, indiqués par les signes + et —, sont scellés dans la paroi de la pipette.

Supposons qu'on doit préparer un amalgame homogène liquide.

On nettoie soigneusement l'appareil. On ferme le robinet R, interrompant ainsi toute communication avec les autres tubes. A l'aide d'un petit entonnoir à long tube on verse une quantité de mercure exactement pesée dans la pipette. La masse du mercure P remplit le fond de celle-ci et recouvre l'extrémité inférieure du fil de platine. On a soin de ne laisser aucune gouttelette de mercure dans l'entonnoir, car comme il s'agit d'un pourcentage exactement déterminé, il faut éviter toute perte.

On verse ensuite par le même entonnoir, de l'eau distillée dans le corps de la pipette. En versant cette eau on secoue légèrement l'entonnoir afin d'entraîner, en même temps, les dernières traces de mercure qui pourraient adhérer à la paroi de l'entonnoir.

L'eau recouvre les deux extrémités des deux fils supérieurs de platine. On établit ensuite le contact entre les fils de platine et le pôle positif d'une source puissante d'électricité. Le fil de platine inférieur est mis en contact avec le pôle négatif de la même source. Nous avons fait usage du courant central de la ville avec une tension de 220 volt.

Cette tension rencontre, dans l'eau distillée de la pipette, une résistance telle que peu à peu et constamment on voit se former à la surface du mercure quelques bulles d'hydrogène. Si la formation d'hydrogène pendant ce passage du courant devient trop forte et que l'eau s'échauffe et se mette à bouillir, on rompt le contact avec le fil de platine +, le plus rapproché de la surface du mercure et on fait passer le courant uniquement par le fil de platine supérieur. La résistance augmente et la formation de l'hydrogène diminue. On peut ainsi régler l'ampérage nécessaire.

Entretemps on pèse à 0.1 mgr. près la quantité nécessaire de cadmium. A cet effet on coupe les lamelles de cadmium en petits morceaux. A l'aide d'une pincette on fait tomber prudemment ces

morceaux sur la surface du mercure par l'ouverture supérieure de la pipette.

Le cadmium se dissout dans le mercure, plus ou moins rapidement, suivant la quantité de cadmium et la température.

Comme la surface du mercure a été débarassée, grâce à la formation d'hydrogène, de l'oxygène qui pourrait s'y trouver, cette dissolution s'opère tout au plus avec une légère oxydation de l'amalgame, provenant sans doute de l'oxygène entraîné par le cadmium. C'est ainsi qu'on remarque pendant les premières heures, de petites particules noirâtres tournoyant à la surface de l'amalgame et entre la paroi de la pipette et la masse de l'amalgame. Elles subsistent parfois jusqu'au lendemain. Ces particules, qui peuvent prendre l'aspect de tâches, sont dues à des produits d'oxydation.

Grâce cependant au courant électrique qui passe continuellement, il se forme constamment de l'hydrogène dans la masse et à la surface de l'amalgame. Cet hydrogène réduit complètement les produits d'oxydation. Pour faciliter cette réduction on agite de temps en temps l'amalgame à l'aide d'une baguette de verre L. De cette façon les produits d'oxydation viennent flotter à la surface et subissent plus aisément

l'action de l'hydrogène. Toutes les poussières et toutes les tâches disparaissent complètement et l'amalgame devient tout à fait pur.

Les amalgames hétérogènes se préparent d'une façon analogue, dans la pipette K.

Il reste maintenant à construire les éléments, à l'aide de ces amalgames. La figure 4 représente un élément complet. Nous avons choisi ici également la forme en H, qui nous semblait la plus commode. Deux fils de platine sont scellés au fond de chaque tube et servent d'électrodes. Ils sont en contact avec la masse de l'amalgame. Dans la partie A' se trouve l'amalgame hétérogène; dans A l'amalgame homogène liquide. Au dessus on a versé la solution de CdSO_4 jusqu'à 0.5 cm. environ

en dessous du bord supérieur de l'élément. Cette partie, restée libre, est recouverte d'huile minérale qui ferme complètement l'élément.

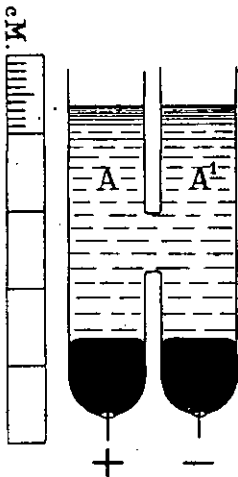


Fig. 4

Nous avons fait usage d'une solution de sulfate de cadmium dont la concentration variait entre 35 à 40 %, (Une solution saturée à 25° possède une concentration de 43.75 %).¹⁾

Comme nous avons eu l'occasion de le montrer, les F.E.M., de l'élément sont indépendantes de ces différences de concentration.

L'amalgame hétérogène contenait (dans tous les éléments dont le pôle positif était constitué par un amalgame homogène) sur 100 parties en poids: 90.5 parties de mercure, et 9.5 parties de cadmium.

La raison pour laquelle nous avons choisi cette concentration d'amalgame hétérogène comme pôle négatif consiste en ce que l'influence de la pression au point de vue des forces électromotrices est la même sur les différents amalgames hétérogènes à phase liquide et solide, aussi longtemps que ces amalgames restent dans le domaine hétérogène. Ainsi l'étude des amalgames homogènes qui constituent le pôle positif devient plus facile. Or nous sommes sûrs, grâce à l'expérience suivante, que sous les pressions utilisées l'amalgame de 9.5 reste hétérogène. Nous avons en effet construit un élément de la forme en H dont un pôle était formé par un amalgame de cadmium à 8 %, et l'autre pôle par un amalgame de Cd à 10 %. A 1 atmosphère et à 25°, la F.E.M., d'un tel élément, après 4 jours d'attente, fut sensiblement égale à zéro. (Six éléments associés en série donnaient une force électromotrice de 0.07 millivolt).

Sous des pressions successives de 500, 1000 et 1500 atmosphères la F.E.M. restait nulle.

Ceci prouve que les deux amalgames restent dans les limites du système hétérogène, car les expériences antérieures de Bijl,²⁾ Sinnige,²⁾ Cohen²⁾ et Hulett prouvent que seuls les amalgames du système hétérogène possèdent une même force électromotrice; tandis que si l'amalgame devient homogène (soit liquide ou solide) les F.E.M. sont différentes pour chaque concentration et sont également différentes de celles du système hétérogène.

Si donc un des amalgames du système hétérogène employés dans l'élément précédent, soit celui à concentration de 8 %, soit celui à 10 %, sortait des limites de ce système, ou si tous les deux sortaient de l'équilibre hétérogène, on devrait constater une F.E.M. différente de zéro.

¹⁾ Voir Landolt-Börnstein, *Physikalisch-Chemische Tabellen*, (1912) p. 464.

²⁾ Voir travaux cités.

Un second motif est le suivant: en employant 9.5 % nous pouvons mieux comparer nos résultats à ceux de Sinnige et de Cohen, ceux-ci ayant étudié la F.E.M. d'un élément dont le pôle positif était formé d'un amalgame de Cd à 9.5 % et le pôle négatif de cadmium.

Pour la combinaison :

Amalgame de Cd hétérogène 9.5 % — Solut. CdSO_4 — Amalgame homogène de cadmium, nous avons choisi comme amalgames homogènes la concentration de 2/100 — 3/100 — 4/100 — 5/100 — 5.3/100 et 5.6/100 (v. page 25). ¹⁾

Il s'agit maintenant de construire un tel élément à l'aide des matériaux et des dispositifs mentionnés.

Après avoir soigneusement nettoyé le verre en H (v. fig. 4) en le dégraissant avec de l'éther et en le rinçant avec de l'acide nitrique et de l'eau distillée, on soude à l'extrémité externe de chaque fil de platine + et —, un fil de cuivre suffisamment mince, d'une dizaine de centimètres de longueur. Ces fils servent à établir le contact avec les fils conduisant aux appareils de mesure.

Puis on remplit d'abord le fond du tube A' avec l'amalgame hétérogène à 9.5 % de la manière suivante: On règle le courant électrique dans la pipette K (v. fig. 3) de façon à la chauffer suffisamment pour liquéfier complètement l'amalgame. (Cet amalgame, hétérogène à 25°, devient complètement homogène liquide et très fluide quand l'eau de la pipette entre en ébullition).

En même temps on fait passer un courant de vapeur par le tube latéral et par le tube M, en ouvrant le robinet G et en tournant le robinet H à trois voies dans la position qui établit la communication entre le tube horizontal et le tube inférieur M vertical. Ce courant de vapeur est formé dans le ballon B, qu'on a rempli en partie d'eau distillée, et qu'on fait bouillir sur un bec à gaz A. Ce courant de vapeur se règle par le tube de sûreté C et par un tube secondaire e, muni d'un robinet D. Si le courant en E devient trop fort, on ouvre le robinet D, soit partiellement, soit complètement et une partie de la vapeur s'échappe par e. On ouvrira également le robinet D au moment où il faudra interrompre le

¹⁾ Hulett s'est servi également d'un tel pourcentage et a e.a. étudié l'amalgame de 2/100 et de 4/100. Nous pouvons donc comparer ces 2 résultats aux nôtres pour cette concentration.

passage du courant dans E et M. Cette vapeur d'eau chauffe suffisamment le tube M, pourqu'en ouvrant le robinet H, l'amalgame, hétérogène à 25°, s'écoulant par M, reste complètement liquide. Au contraire, si on n'échauffe pas le tube M, l'amalgame en coulant à travers ce tube, se solidifie partiellement et obstrue le tube M, de même que l'ouverture du robinet H.

On prend ensuite un à un chaque élément. On tient le tube A' en dessous de l'ouverture du tube M et on fait couler la quantité voulue d'amalgame (voir niveau de l'amalgame dans la fig. 4).

Pendant que l'amalgame passe à travers le tube M, la communication de celui-ci avec E est interrompue, afin qu'une partie de l'amalgame ne s'écoule pas dans ce tube. Dès qu'une quantité suffisante d'amalgame a rempli le fond de l'élément, on interromp la communication du tube M avec le corps de la pipette. On rétablit alors le courant de vapeur qui réchauffe de nouveau le tube M en chassant en même temps les parcelles d'amalgame restées dans ce tube. On opère de même pour chaque élément. L'amalgame se refroidit dans l'élément.

A l'aide d'une pincette on prend un peu d'ouate pour absorber les traces d'eau qui auraient pu entrer dans l'élément en même temps que l'amalgame.

Entretemps on prépare une solution de CdSO_4 rigoureusement exempte d'oxygène. A cet effet la solution a été bouillie et avant chaque emploi on y fait passer un courant d'hydrogène. Cet hydrogène se prépare par électrolyse; et pour la facilité des opérations, nous avons fait usage d'un appareil toujours prêt à fonctionner.

Cet appareil (voir fig. 5, p. 33) se compose d'un réservoir métallique A. Dans ce réservoir est suspendu un récipient cylindrique en verre B, contenant une solution de NaOH (concentration $\frac{1}{10}$ normal). Dans cette solution plongent deux cylindres en nickel, entrant l'un dans l'autre, et reliés par les lames métalliques G et E aux pôles d'une source d'électricité. Les deux cylindres métalliques en nickel sont séparés l'un de l'autre par un troisième cylindre en verre relié par le tube L au tube capillaire en serpentín H. Quand le courant passe par E et G, il se forme de l'hydrogène dans l'espace D. Cet hydrogène s'échappe par L et H, entre dans le flacon J et passe à travers la solution qui se trouve dans le flacon K.

L'oxygène formé par électrolyse dans le récipient B, s'échappe

librement par le tube F. Pendant le passage du courant électrique, on fait également circuler un courant d'eau froide dans le récipient A. (voir flèches, fig. 15) pour refroidir l'appareil si celui-ci s'échauffe trop

durant l'électrolyse.

Le capillaire en serpentín H règle la sortie du courant d'hydrogène. Le flacon J arrête les impuretés qui pourraient passer avec l'hydrogène.

Pour éliminer toute trace d'oxygène d'une solution de CdSO_4 , on n'a donc qu'à verser cette solution dans le flacon K, et y faire passer un courant d'hydrogène. Le courant électrique (nous avons employé le courant central de la ville) se règle avec des lampes de résistance.

L'amalgame homogène se trouve dans la pipette O (fig. 3). Avec cet amalgame et la solution de CdSO_4 exempte d'oxygène,

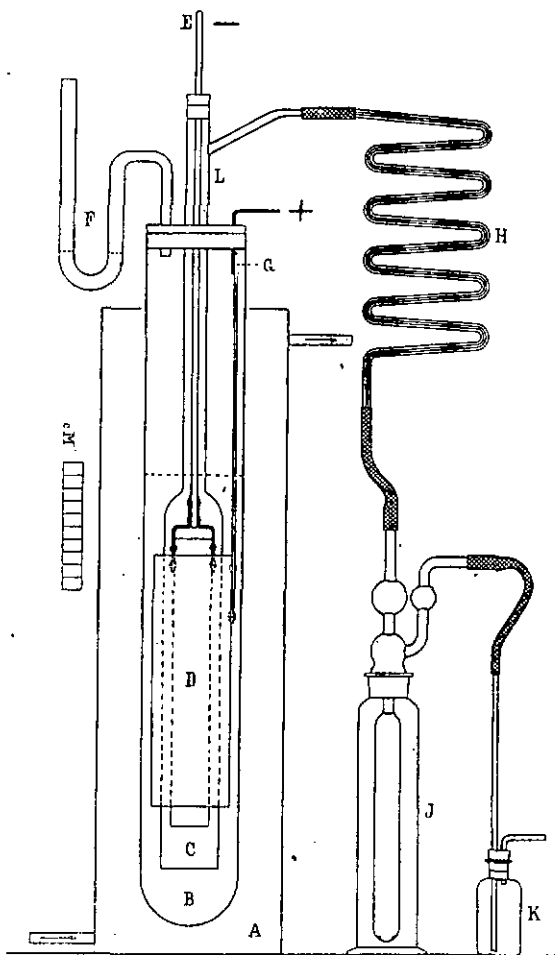


Fig. 5.

on opère de la façon suivante: on aspire à travers le tube V inférieur et le tube latéral (à robinet S) la solution de CdSO_4 , ces deux tubes étant remplies jusqu'au robinet S. On ferme alors ce robinet et la solution reste en suspension dans le tube. Le tube V est entouré d'un petit cylindre en verre T, fixé sur le tube V à

l'aide d'un petit bouchon en caoutchouc, percé d'un trou par lequel passe le tube V. Ce bouchon ferme également l'ouverture inférieure du cylindre T.

L'ouverture supérieure de T reste libre. On fait passer un courant de vapeur par le tube F. La vapeur entre en T, réchauffe ainsi le tube V, le robinet R, et la solution de CdSO_4 contenue dans le tube V.

L'eau de condensation peut s'écouler par U.

La production de vapeur dans le ballon B et le réglage du courant de vapeur ont déjà été décrits. (page 31)

La raison pour laquelle nous avons dû augmenter la température du tube V et de la solution de CdSO_4 , au moment où l'amalgame s'écoule par le tube V est la suivante : nous avons constaté qu'il se produit, au moment où l'amalgame coule par le tube V, si celui ne possède pas une température suffisamment élevée, une différence de concentration dans les différentes parties des amalgames homogènes liquides, surtout dans ceux qui sont voisins de l'équilibre hétérogène. Dans ce cas les forces électromotrices des éléments préparés avec un même amalgame présentent des différences trop grandes. (voir quelques exemples dans le tableau 3 : notamment les six éléments de la 1^{re} série, parmi les éléments à amalgame de 4 100).

Prenant alors successivement chaque élément déjà pourvu de son amalgame hétérogène, on le remplit de son électrolyte (c. à. d. de la solution de CdSO_4 exempte d'oxygène).

On tient ensuite la branche A en dessous de l'ouverture V de la pipette, de telle sorte que cette ouverture plonge dans la solution de CdSO_4 de l'élément. En ouvrant alors le robinet R, on fait couler l'amalgame homogène dans le fond du tube de l'élément.

Cet amalgame passe ainsi du robinet R jusqu'au fond du tube A à travers la solution de CdSO_4 . De cette façon tout contact avec l'air et toute oxydation deviennent impossibles.

Entretiens le courant de vapeur, traversant T, échauffe constamment V.

La présence de la solution dans le tube de sortie V est nécessaire. Autrement les parois de celui-ci se recouvrent bien vite de tâches noirâtres, provenant de l'oxydation de l'amalgame pendant son passage par ce tube.

Ceci prouve également l'extrême facilité avec laquelle les amalgames liquides s'oxydent.

Dès qu'un élément a été construit de cette manière on le ferme aussitôt avec un peu d'huile minérale comme pour l'élément à simple tube ¹⁾ (v. page 16).

Cette huile évite tout contact de l'air avec la solution de CdSO_4 . Toute oxydation de l'amalgame devient ainsi impossible et on peut conserver l'élément pendant un temps suffisamment long. On le dépose dans un petit récipient cylindrique rempli d'huile, qui peut être placé dans un thermostat, afin de mesurer préalablement chaque élément séparément, à 1 atmosphère et à 25° .

3. Détermination des F.E.M., à 1 atmosphère et sous pression. Détermination de $\frac{dE}{d\pi}$. Notes.

Grâce à toutes les précautions prises au cours du montage des

TABLEAU 3

Forces électromotrices (en millivolts) d'un élément $t = \pm 25^\circ$ (Pour chaque série la température est complètement la même) $p = 1 \text{ atm.}$											
9.5 % - 2/100		9.5 % - 3/100		9.5 % - 4/100		9.5 % - 5/100		9.5 % - 5.3/100		9.5 % - 5.6/100	
Série I	Série II	Série I	Série II	Série I	Série III	Série I	Série III	Série I	Série III	Série I	Série III
¹⁾ 14.46	14.46	9.23	9.16	5.22	5.39	2.45	2.38	1.63	1.59	0.80	0.83
²⁾ 14.46	14.48	9.24	9.16	5.35	5.39	2.45	2.39	1.64	1.59	0.81	0.83
³⁾ 14.46	14.47	9.22	9.16	5.38 ¹⁾	5.40	2.42	2.38	1.65	1.60	0.83	0.81
⁴⁾ 14.48	14.47	9.22	9.18	5.42 ¹⁾	5.38	2.45	2.38	1.63	1.58	0.82	0.80
⁵⁾ 14.48	14.48	9.23	9.16	5.40	5.38	2.44	2.38	1.63	1.60	0.83	0.80
⁶⁾ 14.44	14.46	9.22	9.16	5.34	5.40	2.45	2.38	1.62	1.59	0.83	0.83
⁷⁾ 14.46	14.49	9.20	9.16	5.34	5.37	2.45	2.38	1.63	1.59	0.80	0.83
						Série II	2.39				
⁸⁾ 14.48	14.47	9.20	9.15	5.34	5.39	2.37		1.64		0.78	
⁹⁾ 14.47	14.48	9.23	9.16	5.35	5.39	2.37		1.65		0.75	
¹⁰⁾ 14.47	14.47	9.20	9.16	5.35	5.39	2.36		1.66		0.76	
¹¹⁾ 14.46	14.47	9.20	9.17	5.35	5.39	2.37		1.64		0.76	
¹²⁾ 14.47	14.47	9.23	9.18	5.35	5.38	2.36		1.64		0.82	
¹³⁾ 14.47	14.47	9.20	9.18	5.34	5.39	2.36		1.64		0.81	
¹⁴⁾ 14.46	14.47	9.21	9.16	5.35	5.37	2.37		1.64		0.80	

¹⁾ Ces six éléments n'ont pas été employés. Voir page 34, la cause des différences de leur F.E.M.

¹⁾ Cette huile a été chauffée préalablement à une température de 110° à 120° , pour chasser toute trace d'oxygène et d'eau.

éléments, nous avons obtenu des résultats satisfaisants à tous les points de vues. Dans le tableau 3 on trouve les F.E.M. de chaque élément, obtenues sous pression de 1 atmosphère, et à une température constante et exactement la même pour chaque série d'éléments.

Cette température a varié pour les différentes séries de quelques dixièmes de degrés en restant toujours voisine de 25°. Ceci explique les différences entre les forces électromotrices pour les éléments, d'un même amalgame homogène. Nous ne nous sommes pas efforcés d'obtenir une température complètement égale pour toutes les séries, puisque le but des mesures de chaque élément pris isolément, était simplement de vérifier la concordance des F.E.M. des éléments d'une même série, à la même température. (Tous les éléments d'une même série se trouvaient simultanément dans un même thermostat). Or, comme on le voit, cette concordance est obtenue en général à $\frac{3}{100.000}$ de volt près. Nous ne pouvions souhaiter mieux.

Dans la bombe de pression nous étudierons toutes ces séries exactement à 25°.00, ce qui nous permettra de juger de leur valeur absolue et de leur reproductibilité. Les résultats de ces mesures

TABLEAU 4

t = 25°.00 p = 1 atmosphère		Forces électromotrices (en millivolts)					
Un élément de la ↓	9.5 %/0-2/100	9.5 %/0-3/100	9.5 %/0-4/100	9.5 %/0-5/100	9.5 %/0-5.3/100	9.5 %/0-5.6/100	
	1 ^{re} série	14.46	9.18	5.36	1 ^{re} série peu sensible	1.55	0.79
2 ^{de} série	14.45	9.19	5.36	2.37	1.55	0.78	
3 ^{ème} série	14.45	9.18	5.38	2.37	1.55	0.78	
4 ^{ième} série	14.46	9.18	5.38	—	—	—	
	Valeur trouvée par Hulett 14.444		Valeur trouvée par Hulett 5.366				

sont groupés dans le tableau 4. On y trouve la F.E.M. moyenne d'un élément de chaque série de six éléments. ¹⁾

¹⁾ Comme on voit dans le tableau 4, la concordance entre les différentes valeurs de chaque série d'un même élément sont également splendides. J'y donne aussi la valeur trouvée par Hulett, pour l'élément à amalgame de 2/100 et 4/100 de cadmium.

Pour constater l'influence de la pression sur ces éléments réversibles nous avons associé six éléments en tension, pour chaque amalgame à étudier. Un support en ébonite (fig. 6) contenant les six éléments, est suspendu au moyen d'un crochet K à la face inférieure du couvercle métallique de la bombe.

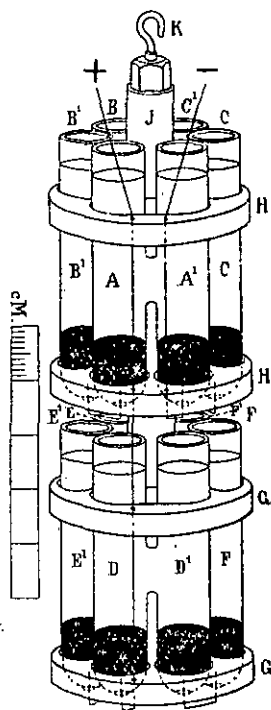


Fig. 6

On remplit celle-ci d'huile minérale. Les éléments plongent complètement dans cette huile. On remplit également d'huile minérale le thermostat dans lequel est suspendu la bombe et on règle la température exactement à 25°.00. Quand celle-ci est devenue rigoureusement constante, on mesure la F.E.M. de cet ensemble de 6 éléments à 1 atmosphère. Ces mesures sont répétées à des intervalles de 2 heures. On constate ainsi que la F.E.M. n'atteint une valeur constante qu'après plusieurs heures. Une fois que celle-ci ne change plus dans l'intervalle d'une demi journée, on note exactement la valeur trouvée dans chaque mesure (effectuée après que la F.E.M. est devenue constante.) Ces mesures se répètent encore toutes les deux heures pendant une demi journée et la valeur moyenne de celles-ci

est considérée comme étant la valeur de la batterie. On soumet ensuite les éléments à différentes pressions en mesurant la F.E.M. d'abord sous 1500 atmosphères, puis successivement sous 1000 et 500 atmosphères. On revient ensuite à 1 atmosphère; on détermine une seconde fois la F.E.M. à 500, 1000 et 1500, mais en commençant par 500 et en finissant par 1500 atmosphères. Ces mesures sous pression s'opèrent avec les mêmes précautions que celles à 1 atmosphère. Ainsi j'ai étudié chaque groupe de 6 éléments deux fois sous chaque pression. La moyenne des valeurs obtenues est considérée comme étant la valeur définitive pour ce groupe. De plus j'ai mesuré pour chaque concentration une double série d'éléments. Ainsi pour l'amalgame de Cd à 2/100, 3/100, etc. j'ai mesuré chaque fois deux groupes de six éléments. On obtient ainsi pour chaque combinaison deux

valeurs moyennes dont la moyenne est notée comme la valeur moyenne finale. Tous ces résultats ont été groupés dans les tableaux 5, 6, 7, 8, 9, 10 et 11. Le signe—indique qui ces valeurs ont été

TABLEAU 5

Forces électromotrices (en millivolts) de six éléments associés en tension.				
$t = 25^{\circ}.00$ Élément: Amalg. hétérog. de Cd (9.5% Cd.) — Solution CdSO ₄ — Am. homog. de Cd 2/100				
Pression en atmosphères . . .	1	500	1000	1500
→				
Série I	86.70 86.73 —	82.36 — 82.39 +	77.92 — 77.94 +	73.28 — 73.35 +
Moyenne	86.71	82.37	77.93	73.31
Série II.	86.73 86.80 —	82.42 — 82.46 +	77.96 78.00 +	73.38 — 73.41 +
Moyenne	86.76	82.44	77.98	73.39
Valeur moyenne finale . . .	86.74	82.41	77.95	73.35

TABLEAU 6

Forces électromotrices (en millivolts) de six éléments associés en tension				
$t = 25^{\circ}.00$ Élément: Amalg. hétérog. de Cd (9.5% Cd) — Solution CdSO ₄ — Am. homog. de Cd 3/100				
Pression en atmosphères . . .	1	500	1000	1500
→				
Serie I	55.08 55.11 —	50.68 — 50.67 +	46.08 — 46.09 +	41.40 — 41.44 +
Moyenne	55.09	50.67	46.08	41.42
Série II.	55.10 55.10 —	50.65 — 50.66 +	46.10 — 46.09 +	41.45 — 41.45 +
Moyenne	55.10	50.65	46.09	41.45 —
Valeur moyenne finale . . .	55.10	50.66	46.09	41.44

déterminées en faisant les mesures successivement à 1500, 1000, 500 et 1 atmosphère en commençant par la plus haute pression.

Le signe + indique que ces valeurs ont été déterminées en sens inverse, c. à d. en commençant par 500 atmosphères et en finissant à 1500 atmosphères.

TABLEAU 7

Forces électromotrices (en millivolts) de six éléments associés en tension				
$t = 25^{\circ}.00$ Élément: Amalg. hétérog. de Cd (9.5% Cd) — Solution CdSO ₄ — Am. homog. de Cd 4/100				
Pression en atmosphères . . . →	1	500	1000	1500
Série I	32.27 32.24 —	27.69 — 27.66 +	23.06 — 23.04 +	18.25 — 18.27 +
Moyenne	32.25	27.67	23.05	18.26
Série II.	32.27 32.29 —	27.73 — 27.73 +	23.06 — 23.08 +	18.29 — 18.32 +
Moyenne	32.28	27.73	23.07	18.30
Valeur moyenne finale . . .	32.27	27.70	23.06	18.28

TABLEAU 8

Forces électromotrices (en millivolts) de six éléments associés en tension				
$t = 25^{\circ}.00$ Élément: Amalg. hétérog. de Cd (9.5% Cd) — Solution CdSO ₄ — Am. homog. de Cd 5/100				
Pression en atmosphères . . . →	1	500	1000	1440
Série I	14.20 14.17 —	9.53 — 9.53 +	4.78 — 4.77 +	0.53 — 0.49 +
Moyenne	14.18	9.53	4.77	0.51
Série II.	14.22 14.22 —	9.54 — 9.55 +	4.82 — 4.81 +	0.55 — 0.56 +
Moyenne	14.22	9.54	4.81	0.55
Valeur moyenne finale . . .	14.20	9.54	4.79	0.53

La première valeur sous pression de 1 atmosphère, sans signe, correspond à la 1^{re} mesure de chaque groupe, dans la bombe.

Si on divise les valeurs moyennes finales par six, on obtient la

TABLEAU 9

Forces électromotrices (en millivolts) de six éléments associés en tension				
$t = 25^{\circ}.00$ Élément: Amalg. hétérog. de Cd (9.5 % Cd) — Solution CdSO ₄ — Am. homog. de Cd 5.3/100				
Pression en atmosphères	1	500	960	1500
→				
Série I	9.35	4.65 —	0.29 —	0 — (ou valeur négative) v. p. 47, Note II.
	9.35 —	4.66 +	0.29 +	id.
Moyenne	9.35	4.66	0.29	id.
Serie II.	9.29	4.60 —	0.23 —	id.
	9.30 —	4.62 +	0.26 +	id.
Moyenne	9.29	4.61	0.24	id.
Valeur moyenne finale . . .	9.32	4.63	0.27	id.

TABLEAU 10

Forces électromotrices (en millivolts) de six éléments associés en tension				
$t = 25^{\circ}.00$ Élément: Amalg. hétérog. de Cd (9.5 % Cd) — Solution CdSO ₄ — Am. homog. de Cd 5.6/100				
Pression en atmosphères	1	240	480	1000 et 1500
→				
Série I	4.70	2.46 —	0.22 —	0 —
	4.69 —	2.44 +	0.20 —	0 +
Moyenne	4.70	2.45	0.21	0
Serie II.	4.75	2.41 —	0.28 —	0 —
	4.70	2.39 +	0.29 +	0 +
Moyenne	4.72	2.40	0.28	0
Valeur moyenne finale . . .	4.71	2.42	0.25	0

valeur moyenne finale d'un seul élément pour chaque concentration. Ces valeurs ont été groupées dans le tableau 12.

TABLEAU 11

Forces électromotrices (en millivolts) de six éléments associés en tension				
$t = 25^{\circ}.00$ Élément: <i>Cadmium cristallin</i> — Solution CdSO_4 — Amalg. hétérog. de Cd 9.5 %				
Pression en atmosphères	1	500	1000	1500
Série I	302.43 302.60 —	308.03 — 308.19 +	313.75 — 314.04 +	319.65 — 319.80 +
Moyenne	302.52	308.11	313.90	319.73
Série II	302.74 302.77 —	308.48 — 308.47 +	314.23 — 314.18 +	320.23 — 320.18 +
Moyenne	302.76	308.47	314.21	320.21
Valeur moyenne finale	302.64	308.29	314.05	319.96

TABLEAU 12

Forces électromotrices (en millivolts) d'un élément à $25^{\circ}.00$.							
Pression en atmosphères	9.5 % Sol. CdSO_4 2/100	9.5 % Sol. CdSO_4 3/100	9.5 % Sol. CdSO_4 4/100	9.5 % Sol. CdSO_4 5/100	9.5 % Sol. CdSO_4 5.3/100	9.5 % Sol. CdSO_4 5.6/100	Cadmium cristallin Sol. CdSO_4 9.5 %
1	14.46	9.18	5.38	2.37	1.55	0.78	50.44
500	13.74	8.44	4.62	1.59	0.77	Press = 240 atm. 0.40	51.38
1000	12.99	7.68	3.84	0.80	Press. = 960 atm. 0.04	Press. = 480 atm. 0.04	52.34
1500	12.23	6.91	3.05	Press. = 1440 atm. 0.09	0 (ou valeur négative.) v. p. 47. Note II.	1000 et. 1500 atm. 0 0	53.33

Ce tableau 12 nous a servi à établir les graphiques des figures 7 et 8.

Portons en effet en abscisses les pressions exprimées en atmosphères et en ordonnées les forces électromotrices (E) d'un élément

de chaque concentration, exprimées en millivolts. Nous obtenons les courbes (fig. 7) représentant les F.E.M. comme fonction de la pression.

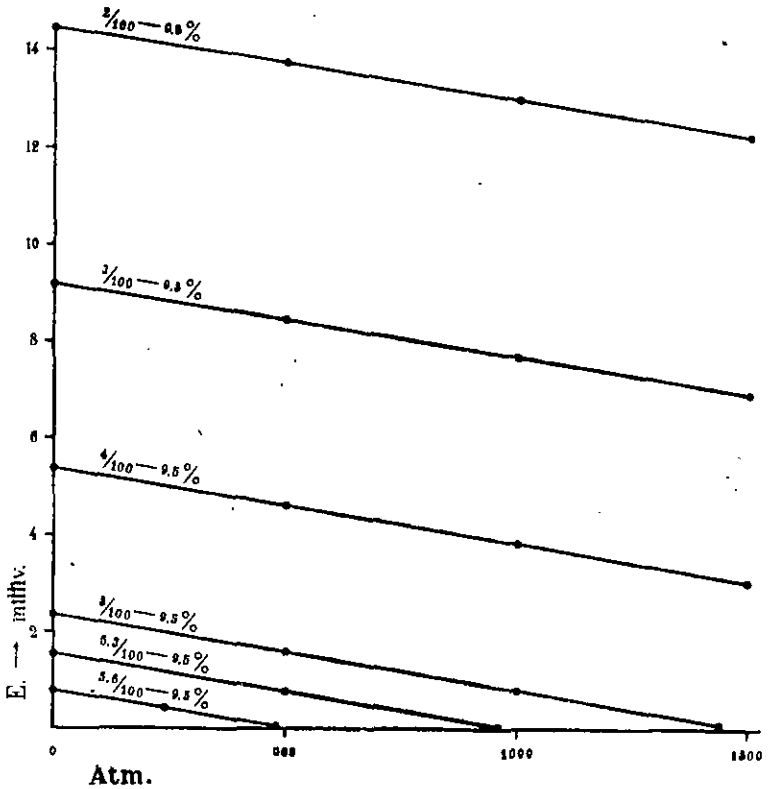


Fig. 7.

Portons d'autre part, pour chaque pression sous laquelle nous avons opéré (1, 500, 1000 et 1500 atm.), en abscisses les concentrations des amalgames homogènes liquides exprimées en pourcentages atomiques de cadmium, et en ordonnées les F.E.M. d'un élément de chaque concentration, exprimées en millivolts, nous obtenons les courbes (figure 8, p. 43) représentant les F.E.M. en fonction de ces concentrations.

On peut également exprimer numériquement les valeurs des F.E.M. en fonction de la pression, les déduisant des données expérimentales.

Les valeurs groupées dans le tableau 12, nous montrent que les F.E.M. des différents éléments sont une fonction légèrement curviligne de la pression. Elles peuvent être exprimées par l'égalité

$$E_{\pi} = E_i + b \pi + c \pi^2$$

$$\text{D'où } \frac{dE}{d\pi} = b + 2c \pi.$$

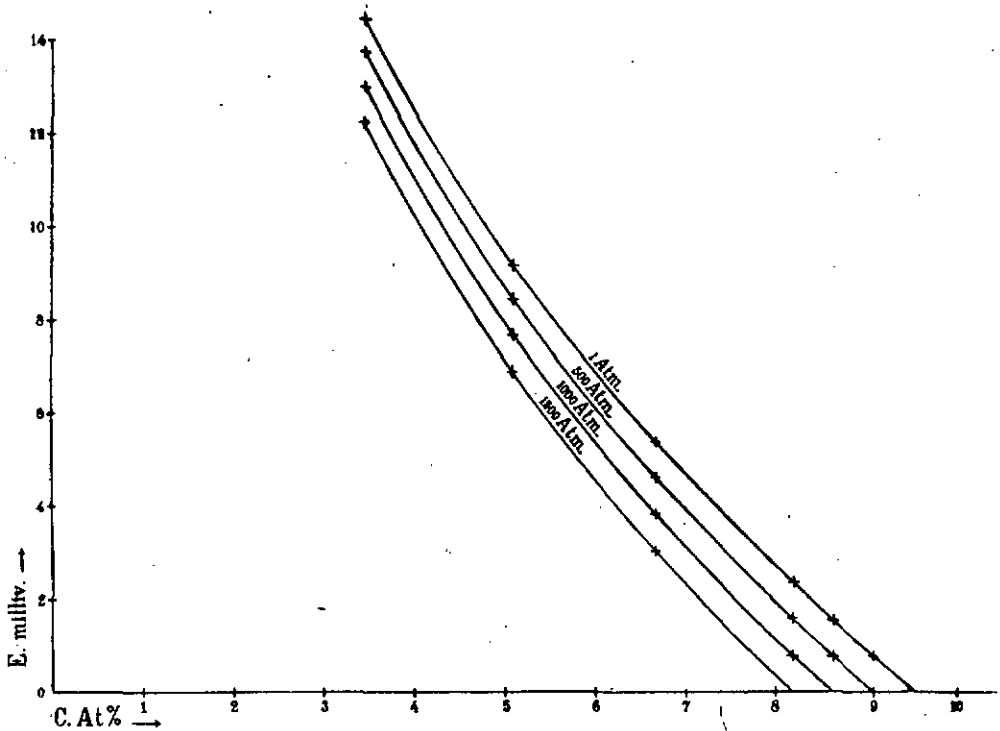


Fig. 8.

Si nous appliquons cette égalité aux différents éléments, nous trouvons les valeurs suivantes de E_{π} et de $\frac{dE}{d\pi}$;

Élément:

Amalgame hétérogène de Cd 9.5 % — Solution CdSO_4 — Amalgame homogène de Cd 2/100.

$$\left(E_{\pi}\right)_{25^{\circ}} = 14.46 - 0.001417 \pi - 0.000000047 \pi^2.$$

D'où l'on déduit

$$\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_{25^\circ} = -0.001417 - 0.000000094 \pi \frac{\text{milliv.}}{\text{atm.}}$$

D'où en exprimant dE en volts

$$-\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_{25^\circ} \Big|_{1 \text{ atm.}} = 1.42 \times 10^{-6} \frac{\text{volt}}{\text{atm.}}$$

Élément:

Amalg. hétérog. de Cd 9.5 % — Solution CdSO₄ — Amalg. homog. 3/100.

$$(E_\pi)_{25^\circ} = 9.18 - 0.001463 \pi - 0.000000033 \pi^2.$$

D'où

$$\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_{25^\circ} = -0.001463 - 0.000000066 \pi \frac{\text{milliv.}}{\text{atm.}}$$

D'où

$$-\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_{25^\circ} \Big|_{1 \text{ atm.}} = 1.46 \times 10^{-6} \frac{\text{volt}}{\text{atm.}}$$

Élément:

Amalg. hétérog. de Cd 9.5 % — Solution CdSO₄ — Amalg. homog. 4/100.

$$(E_\pi)_{25^\circ} = 5.38 - 0.001503 \pi - 0.000000033 \pi^2.$$

D'où

$$\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_{25^\circ} = -0.001503 - 0.000000066 \pi \frac{\text{milliv.}}{\text{atm.}}$$

D'où

$$-\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_{25^\circ} \Big|_{1 \text{ atm.}} = 1.50 \times 10^{-6} \frac{\text{volt}}{\text{atm.}}$$

Élément:

Amalg. hétérog. de Cd 9.5 % — Solution CdSO₄ — Amalg. homog. 5/100.

$$(E_\pi)_{25^\circ} = 2.37 - 0.00155 \pi - 0.00000002 \pi^2.$$

¹⁾ à 25° et à 1 atmosphère.

D'où

$$\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_{25^\circ} = -0.00155 - 0.00000004 \pi \frac{\text{milliv.}}{\text{atm.}}$$

D'où

$$-\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_{25^\circ} = 1.55 \times 10^6 \frac{\text{volt}}{\text{atm.}}$$

Élément: ¹⁾Amalg. hétérog. de Cd 9.5% — Solution CdSO₄ — Amalg. homog. 5.3/100.

$$(E_\pi)_{25^\circ} = 1.55 - 0.00155 \pi.$$

D'où

$$-\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_{25^\circ} = 1.55 \times 10^6 \frac{\text{volt}}{\text{atm.}}$$

Élément: ¹⁾Amalg. hétérog. 9.5% — Solution CdSO₄ — Amalg. 5.6/100.

$$(E_\pi)_{25^\circ} = 0.78 - 0.00156 \pi.$$

D'où

$$-\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_{25^\circ} = 1.56 \times 10^6 \frac{\text{volt}}{\text{atm.}}$$

Élément:

Cadmium — Solution de CdSO₄ — Amalg. hétérog. de Cd. 9.5%.

$$(E_\pi)_{25^\circ} = 50.44 + 0.001855 \pi + 0.0000000466 \pi^2$$

D'où

$$\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_{25^\circ} = 0.001855 + 0.0000000932 \pi \frac{\text{milliv.}}{\text{atm.}}$$

D'où

$$\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_{25^\circ} = 1.85 \times 10^6 \frac{\text{volt}}{\text{atm.}}$$

¹⁾ Pour l'élément à amalg. homog. 5.3/100 et 5.6/100 de Cd., les F.E.M. sont une fonction sensiblement rectiligne de la pression. Nous aurons donc ici à appliquer simplement l'équation. $E_\pi = a + b \pi$.

Note I.

Sinnige¹⁾ a obtenu comme valeur moyenne expérimentale de $\frac{dE}{d\pi}$ pour ce dernier élément $1.95 \times 10^{-6} \frac{\text{volt}}{\text{atm.}}$, valeur qu'il a comparée à celle trouvée par application de l'équation²⁾ $E_{\pi} - E_0 = \pi (v_1 - v_2)$ à cet élément.

Remarquons cependant ici que Sinnige a obtenu cette valeur expérimentale moyenne en supposant que la F.E.M. est une fonction rectiligne de la pression, et en prenant comme résultat la valeur moyenne des variations de la F.E.M. sous 250, 500, 750 et 1000 atmosphères.

Il y a dans cette manière de faire une double erreur:

En effet 1°. Les F.E.M. sont une fonction curviligne de la pression, et non une fonction rectiligne, comme il le suppose. On peut le démontrer par ses propres expériences, et surtout par les résultats que nous-mêmes avons obtenus. En se basant sur celles de ses expériences, qui nous semblent à première vue les plus exactes, nous trouvons:

$$\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_{25^{\circ}} = 0,000187 + 0,000000075 \pi \frac{\text{milliv.}}{\text{atm.}}$$

d'où, en exprimant le coefficient en $\frac{\text{volt}}{\text{atm.}}$

$$\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_{25^{\circ}} = 1.87 \times 10^{-6} \frac{\text{volt}}{\text{atm.}}$$

Cette valeur concorde très bien avec la nôtre qui est:

$$\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_{25^{\circ}} = 1.85 \times 10^{-6} \frac{\text{volt}}{\text{atm.}}$$

2°. En voulant comparer la valeur expérimentale $1.95 \times 10^{-6} \frac{\text{volt}}{\text{atm.}}$ à la valeur obtenue par application de $E_{\pi} - E_0 = (v_1 - v_2) \pi$, il

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 67, 1 (1909).

²⁾ A la page 60 on verra que par application de cette équation,

$$\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_{25^{\circ}, 1 \text{ atm.}} = 1.74 \times 10^{-6} \frac{\text{volt}}{\text{atm.}}$$

oublie que sa valeur expérimentale est déduite de la moyenne des valeurs trouvées à 250, 500, 750 et 1000 atmosphères, et qu'elle sera ainsi encore plus éloignée des résultats obtenus à 1 atm., soit à la pression sous laquelle ($v_1 - v_2$) a été déterminée.

Note II.

Avant de terminer cette partie expérimentale une question intéressante se pose encore :

Nous constatons en effet que l'élément dont le pôle positif est formé d'amalgame à 5.3/100 de Cd en poids ¹⁾ possède une force électromotrice sensiblement nulle à 1000 atmosphères. Or si nous augmentons la pression au dessus de 1000 atmosphères, cette force électromotrice peut ou rester nulle, ou bien prendre une valeur négative. Une étude détaillée de ces valeurs négatives reste encore à faire. Qu'il nous suffise de mentionner ici qu'une série de six éléments à amalgame homogène liquide d'une concentration de 5.3/100 Cd (v. tableau 9) a donné

à ± 1500 une F.E.M. = -0.81 millivolt.

à ± 1335 " " = -0.65 "

à ± 1146 " " = -0.25 "

Ces valeurs négatives ont vraisemblablement leur propre coefficient de pression, ainsi que semblent l'indiquer les valeurs données ci-dessus. Nous constatons d'autre part que des légères variations de la pression font aussitôt changer ces valeurs.

Ces valeurs négatives s'obtiennent aisément si on augmente très prudemment (lentement et sans secousses) la pression. Si, ayant obtenu une valeur négative, on diminue brusquement la pression jusqu'à 1 atmosphère, et qu'ensuite on soumet la même série d'éléments instantanément à une nouvelle pression dépassant les 1000 atmosphères, cette valeur négative ne se reproduit ordinairement pas et la F.E.M. reste nulle. Cela semble montrer que ces valeurs négatives s'obtiennent grâce à un état peu stable du système. Or il n'y a dans l'élément considéré que l'amalgame homogène liquide qui puisse passer dans un état métastable. Le reste de la combinaison est stable au point de vue des F.E.M., ainsi que le démontrent les expériences faites avec différents amalgames hétérogènes em-

¹⁾ Elém.: Amalg. hétérog. 9.5 % — Solution CdSO₄ — Amalg. homog. 5.3/100.

ployés antérieurement, (p. ex. l'amalg. à 8 % de Cd à un pôle, et 10 % de Cd à l'autre pôle, ¹⁾ ou avec différentes solutions de CdSO_4 à différentes concentrations. Il faut donc admettre que l'amalgame homogène sous une pression dépassant 1000 atmosphères peut prendre un état métastable, état qui est différent de celui du pôle hétérogène à amalg. de 9.5 %. On pourrait supposer qu'il se forme des cristaux mixtes d'une autre espèce, mais cela est peu probable, car on peut difficilement supposer qu'une action extérieure (diminution ou augmentation subite de pression) transforme brusquement des cristaux mixtes de cet espèce en cristaux mixtes dont les F.E.M. deviennent égales à celles de l'autre pôle. Il est plus rationnel d'admettre ici une sursaturation de cadmium dans le mercure. Grâce à cette sursaturation on doit constater une F.E.M. déterminée et un renversement des pôles.

¹⁾ Voir page 30.

CHAPITRE IV

Application de $E_{\pi} - E_0 = (v_1 - v_2) \pi \dots$

Dans l'introduction nous avons dit, qu'en se basant sur des données thermodynamiques, on a cherché à exprimer les forces électromotrices d'un système réversible en fonction de la pression.

L'égalité trouvée est la suivante.

$$E_{\pi} - E_0 = (v_1 - v_2) \pi - \left\{ \int_0^{\pi} p dv_1 - \int_0^{\pi} p dv_2 \right\}^1)$$

En faisant abstraction du dernier terme du second membre elle devient:

$$E_{\pi} - E_0 = (v_1 - v_2) \pi$$

$(v_1 - v_2) \pi$ représente le produit de la pression par la différence des volumes qu'occupent les corps réagissants avant et après le passage d'une quantité déterminée d'électricité.

I Méthode pour la détermination de $(v_1 - v_2)$.

Il y a 2 méthodes: l'une directe, l'autre indirecte.

La méthode directe est la suivante:

L'élément étant réversible, et $(v_1 - v_2)$ représentant la différence des volumes qu'occupent les corps réagissants avant et après le passage de 96.494 coulombs, il suffira de faire passer à travers l'élément une certaine quantité d'électricité, de mesurer exactement cette quantité et de déterminer expérimentalement le changement de tout le système. Des nombres ainsi trouvés on peut déduire le rapport existant entre le passage de 96.494 coulombs (correspondant à un équivalent atomique de cadmium) et le changement de volume. Le nombre obtenu doit représenter, mais avec signe contraire, la différence $(v_1 - v_2)$, si toutefois cette différence ainsi déterminée est indépendante de la concentration de l'amalgame. Car il s'agit ici du changement de volume différentiel, c. à d. du

¹⁾ v. page 9 Introduction.

changement de volume résultant de l'addition d'un équivalent atomique de cadmium à une quantité infiniment grande d'amalgame.

Cette indépendance se constate lorsque le passage d'électricité ne fait pas varier la F.E.M. de l'élément. Ceci a lieu e.a. pour l'élément : Cd — Solut. CdSO_4 — Am. hétérogène de Cd (c. à d. pour l'élément dont le pôle positif est formé par des amalgames possédant une concentration en cadmium¹⁾ variant entre 5,9 % et 15,4 % en poids de cadmium à 25°). Cette méthode n'est pas applicable aux

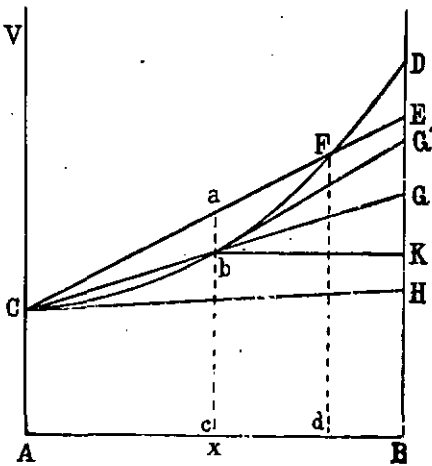


Fig. 9.

AC indique le volume moléculaire de l'eau.

BD le volume moléculaire du sel fondu.

BE le volume moléculaire du sel solide.

ED représente le changement de volume survenant lors de la fusion du sel. Soit Ax le nombre des molécules du sel, dissoutes dans xB molécules d'eau.

Le volume moléculaire d'une telle solution est représentée par cb.

Il y a donc contraction du système lors de la dissolution. Cette contraction est égale à ab.

Comme on voit, cette diminution de volume en partant d'une solution très diluée, augmente d'abord, puis diminue et devient nulle pour une concentration égale à Ad.

¹⁾ D'après Bijl, Zeitschr. f. physik. Chemie, 41. 641 (1902).

²⁾ Le schéma et sa signification sont empruntés en majeure partie à „Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre“ von H. W. Bakhuis-Roozeboom, 2e Heft, p. 401. Braunschweig 1904.

Pour une concentration variant entre d et B, la dissolution s'opère avec augmentation de volume. Cette augmentation est maximum au point de fusion du sel.

Voilà comment les choses se passent pour des quantités déterminées, non infinies du dissolvant.

Quel sera maintenant le changement de volume lors qu'il s'agit du changement de volume différentiel?

Quand on dissout 1 mol. du sel dans une quantité infinie d'eau, le changement de volume est représenté par EH (qui est le changement de volume différentiel), le point H étant donné par la tangente (limite) CH, à la courbe CD en C. Ainsi on obtiendra également le changement de volume différentiel pour la dissolution d'une molécule-gramme du sel dans une quantité infinie de solution de concentration Ax_1 .

Si on trace la tangente bG' au point b de la courbe, tangente qui coupe l'axe des ordonnées en G', EG' représente alors ce changement de volume différentiel.

Le changement de volume intégral au contraire sera égal à EG. Il est clair que lorsque CD est une droite, il n'existe pas de différence entre le changement de volume différentiel et intégral.

Tâchons d'appliquer ces deux méthodes aux cas qui nous occupent.

2. Applications.

a) de la 1^{re} méthode ¹⁾

Elle est applicable e. a. aux éléments dont le pôle négatif est formé par du cadmium, et le pôle positif d'amalgame hétérogène de cadmium ²⁾.

En effet comme les F.E.M. ne changent pas dans les limites des amalgames hétérogènes, le changement de volume est indépendant de la concentration, et par suite la variation de volume observée lors du passage d'une quantité mesurée d'électricité — rapportée à l'équivalent atomique et avec signe contraire — sera réellement égale à $v_1 - v_2$.

Cette méthode a été déjà appliquée par Cohen et Sinnige ³⁾ à

¹⁾ Voir Cohen et Sinnige, Zeitschr. f. physik. Chemie, 67. 1 (1909).

²⁾ v. page 49.

³⁾ v. Cohen et Sinnige, Zeitschr. f. physik. Chemie, 67. 1 (1909).

la combinaison; Cd — Solution de CdSO_4 — Amalg. hétérog. de cadmium (9.5 %).

Ils ont obtenu ainsi pour cet élément un changement de volume égal à 1.658 cm^3 .

Cette méthode n'est pas applicable à la combinaison réversible Amalg. hétérog. de cadmium — Solut de CdSO_4 — Amalg. homogène de cadmium, la F.E.M. changeant avec la moindre variation dans la concentration de l'amalgame homogène liquide.

2^e Méthode:

Comment peut on déterminer ($v_1 - v_2$) au moyen de la seconde méthode?

Dans le cas des mélanges de cadmium et de mercure, nous pourrions appliquer le diagramme de la figure 9, considérant le mercure comme le dissolvant et le cadmium comme la substance dissoute.

AC représente alors le volume atomique du mercure pur.

BD le volume atomique du cadmium fondu.

BE le volume atomique du cadmium solide.

Soit b le point qui correspond à la concentration x_1 , cb sera le volume atomique. EG' équivaut au changement de volume différentiel que subira une quantité infinie de la concentration x_1 si on y ajoute un atome-gramme de cadmium.

Or dans les éléments qui nous occupent:

Cd — Solution de CdSO_4 — Amalgame hétérogène de Cd (9.5 %) ou

Amalg. hétérog. de Cd — Solut. de CdSO_4 — Amalgame de Cd, tout changement de volume, par suite du passage d'une quantité d'électricité, provient du fait qu'une certaine quantité de cadmium passe du pôle négatif dans l'amalgame du pôle positif.

Les phénomènes qui se produisent dans l'élément et qui nous conduisent à cette conclusion sont en effet les suivants:

Lorsqu'on ferme le circuit, les ions de cadmium du pôle négatif entrent en solution dans l'électrolyte (c. à d. dans la solution de CdSO_4) et une même quantité d'ions de cadmium passe de la solution de CdSO_4 dans l'amalgame du pôle positif et s'y dissout. La concentration et la masse de l'électrolyte restent donc complètement identiques et par conséquent son volume ne change pas. ¹⁾

¹⁾ Il faut remarquer que la température reste constante.

Il reste donc à connaître le changement de volume qui provient de la dissolution du cadmium (enlevé au cadmium du pôle négatif) dans l'amalgame du pôle positif.

Nous connaissons donc le changement de volume différentiel de cette dissolution en déterminant la valeur EG' (fig. 9) appliquée à chaque cas en particulier.

Comment peut on déterminer cette valeur?

Traçons la droite bK (fig. 9) parallèle à l'axe des abscisses AB . Nous aurons

$$EG' = BE - BK - KG' \text{)}$$

or

$$KG' = bK \operatorname{tg} KbG'$$

En représentant

EG' (le changement de volume différentiel) par Δv

BE (le volume atomique de cadmium) par v_{Cd}

BK (le volume moléculaire de l'amalgame à concentration c_1 , exprimée en pourcentages atomiques de cadmium par v_{c_1}

Et puisque

$$bK = (100 - c_1).$$

et

$$\operatorname{tg} KbG' = \left(\frac{dv_c}{dc} \right)_{c=c_1}$$

Nous aurons

$$\Delta v = v_{Cd} - v_{c_1} - (100 - c_1) \left(\frac{dv_c}{dc} \right)_{c=c_1}$$

Pour trouver ainsi Δv , nous devons connaître

1. Le volume atomique de cadmium.
2. Les pourcentages atomiques c_1 du cadmium pour chaque amalgame.
3. Le coefficient $\left(\frac{dv_c}{dc} \right)_{c=c_1}$
4. Les volumes moléculaires v_{c_1} de chaque amalgame de concentration c_1 .

¹⁾ v. Moesveld. Dissertatie. Toetsing der wet van Braun (Utrecht, 1918) p. 76; et Zeitschr. f. physik. Chemie, 93. 385. (1919)

1. Le volume atomique de cadmium :

En admettant comme poids spécifique du cadmium $\frac{25^\circ}{4^\circ}$ le nombre 8.6434 ¹⁾, son volume atomique

$$V_{25^\circ} \text{ est égal à } \frac{112.4}{8.6434} = 13.005$$

2. Volumes moléculaires des amalgames.

Si nous connaissons les poids spécifiques et les poids moléculaires des amalgames nous pouvons trouver leurs volumes moléculaires.

Les poids spécifiques des amalgames homogènes ont été étudiés par Hulett et Delury ²⁾.

Cohen et Sinnige ³⁾ ont fait une étude analogue pour les amalgames hétérogènes.

Hulett a trouvé que pour les amalgames homogènes les poids spécifiques sont une fonction de leur concentration.

L'égalité, exprimant cette relation, est la suivante :

$$S_{25^\circ} = 13.5340 - 0.0606 p.$$

S_{25° représente le poids spécifique à 25° , et p le pourcentage en poids de cadmium

Cohen et Sinnige ³⁾ ont trouvé également que les poids spécifiques des amalgames hétérogènes sont une fonction linéaire de leur concentration, et que cette fonction est représentée par l'égalité :

$$S_{25^\circ} = 13.2998 - 0.0189 p.$$

Le point d'intersection des deux droites représentées par l'égalité de Cohen et Sinnige d'une part, et de Hulett et de Lury d'autre part, correspond à une concentration $p = 5.61$

Or Hulett et de Lury ont trouvé directement un point d'intersection correspondant à $p = 5.573$

Ces deux égalités, vérifiées ainsi par Hulett, nous permettent de calculer les poids spécifiques des amalgames.

Considérons d'abord les amalgames homogènes liquides.

Réduisons les pourcentages 2/100 — 3/100 — 4/100 etc. en pour-

¹⁾ Cohen et Sinnige, Zeitschr. f. physik. Chemie, 67. 517 (1909).

²⁾ Journal of the Americ. Chemical Society, 30—1805 (1908).

³⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie, 67. 29 (1909).

centages donnant le poids de mercure et le poids de cadmium sur 100 parties de l'amalgame.

Nous aurons:

$$2/100 = 1.9607 \% \text{ en poids de Cd sur 100 parties d'amalgame.}$$

$$3/100 = 2.9126 \% \text{ Cd}$$

$$4/100 = 3.8461 \% \text{ Cd}$$

$$5/100 = 4.7619 \% \text{ Cd}$$

$$5.3/100 = 5.0332 \% \text{ Cd}$$

$$5.6/100 = 5.3030 \% \text{ Cd}$$

D'où il résulte pour leurs poids spécifiques à 25°:

$$S_{25^\circ} 2/100 = 13.5340 - 0.0606 \times 1.9607 = 13.4152.$$

$$S_{25^\circ} 3/100 = 13.3575.$$

$$S_{25^\circ} 4/100 = 13.3009.$$

$$S_{25^\circ} 5/100 = 13.2454.$$

$$S_{25^\circ} 5.3/100 = 13.2290.$$

$$S_{25^\circ} 5.6/100 = 13.2126.$$

Il reste à trouver les volumes moléculaires.

A cet effet il faut commencer à réduire les pourcentages exprimés en poids, en pourcentages atomiques.

Si nous représentons par $p\%$ les pourcentages en poids et par $At.$ les poids atomiques, nous aurons

$$\text{les pourcentages atomiques de cadmium} = \frac{\frac{p\% \text{ Cd}}{At. \text{ Cd}} \times 100}{\frac{p\% \text{ Cd}}{At. \text{ Cd}} + \frac{p\% \text{ Hg}}{At. \text{ Hg}}}$$

En groupant tous ces pourcentages, nous avons:

Pourcentages sur 100 parties de Hg.	Pourcentages en poids ordinaire.	Pourcentages atomiques	
		cadmium	mercure
2/100	1.9607 %	3.4462	96.5538
3/100	2.9126 %	5.0819	94.9181
4/100	3.8461 %	6.6630	93.3370
5/100	4.7619 %	8.1924	91.8076
5.3/100	5.0332 %	8.6414	91.3586
5.6/100	5.3030 %	9.0861	90.9139
	9.5 %	15.7780	84.2220

Les volumes moléculaires v de ces différents amalgames sont donc les suivants :

$$\begin{aligned} 2/100 : \quad V_{25^\circ} &= \frac{0.0034 \times 112.4 + 0.96554 \times 200.6}{13.4152} = 14.7266 \\ 3/100 : \quad V_{25^\circ} &= 14.6822 \\ 4/100 : \quad V_{25^\circ} &= 14.6398 \\ 5/100 : \quad V_{25^\circ} &= 14.5993 \\ 5.3/100 : \quad V_{25^\circ} &= 14.5875 \\ 5.6/100 : \quad V_{25^\circ} &= 14.5759 \end{aligned}$$

Connaissant le volume atomique du mercure pur :

$$V_{25^\circ} = \frac{200.6}{13.534} = 14.8217$$

et sachant que les volumes moléculaires des amalgames sont une fonction légèrement curviligne des concentrations, on peut calculer v d'après la concentration, en appliquant l'équation :

$$v \text{ (vol. moléc. de l'amalg.)} = a + bx + cx^2$$

dans laquelle $a = 14.8217$ (le volume atomique de Hg), et $x =$ les concentrations exprimées en pourcentages atomiques de Cd.

Nous trouvons ainsi $v_{c_1} = 14.8217 - 0.0279566 c_1 + 0.00009930 c_1^2$ (I)

En appliquant cette égalité aux différents amalgames on obtient :

$$\begin{aligned} 2/100 : \quad V_{25^\circ} &= (14.7266) \\ 3/100 : \quad V_{25^\circ} &= (14.6822) \\ 4/100 : \quad V_{25^\circ} &= (14.6398) \\ 5/100 : \quad V_{25^\circ} &= (14.5994) \\ 5.3/100 : \quad V_{25^\circ} &= (14.5875) \\ 5.6/100 : \quad V_{25^\circ} &= (14.5759) \end{aligned}$$

On remarque que l'égalité I, exprime exactement les volumes moléculaires de ces amalgames en fonction de la concentration :

De cette égalité (I) on déduit :

$$\left(\frac{dv}{dc} \right)_{25^\circ \text{ 1 atm.}} = -0.0279556 + 0.0001986 c \quad (II)$$

D'où on tire comme valeur de :

$$(100 - c_1) \left(\frac{dv_c}{dc} \right)_{c=c_1}$$

pour 2/100 :	= - 2.63314
3/100 :	= - 2.55769
4/100 :	= - 2.48578
5/100 :	= - 2.41719
5.3/100 :	= - 2.39719
5.6/100 :	= - 2.37750

Ainsi en appliquant

$$\Delta v = v_{Cd} - v_{c_1} - (100 - c_1) \left(\frac{dv_c}{dc} \right)_{c=c_1}$$

et en considérant que dans le cas qui nous occupe,

$$(100 - c_1) \left(\frac{dv_c}{dc} \right)_{c=c_1} \text{ est négatif, puisque } \left(\frac{dv_c}{dc} \right) < 0$$

(voir égalité II), nous trouvons

$$\Delta v = v_{Cd} - \left\{ v_{c_1} + \left[-(100 - c_1) \left(\frac{dv_c}{dc} \right)_{c=c_1} \right] \right\} \text{ ou}$$

$$\Delta v = v_{Cd} - \left[v_{c_1} - (100 - c_1) \left(\frac{dv_c}{dc} \right)_{c=c_1} \right]$$

D'où à 25°, et à 1 atm., pour

2/100 :	$\Delta v = 13.0050 - [14.7266 - 2.63318] = 0.9117 \text{ cm}^3$
3/100 :	$\Delta v = 13.005 - [14.6822 - 2.55769] = 0.8805 \text{ cm}^3$
4/100 :	$\Delta v = 13.005 - [14.6398 - 2.48578] = 0.8510 \text{ cm}^3$
5/100 :	$\Delta v = 13.005 - [14.5993 - 2.41719] = 0.8229 \text{ cm}^3$
5.3/100 :	$\Delta v = 13.005 - [14.5875 - 2.39719] = 0.8147 \text{ cm}^3$
5.6/100 :	$\Delta v = 13.005 - [14.5759 - 2.37750] = 0.8066 \text{ cm}^3$

Ces valeurs représentent la diminution de volume lorsque dans une quantité infinie d'amalgame à 2/100, 3/100 etc., on dissout 1 atome-gramme de cadmium. Comme le cadmium est bivalent la diminution différentielle de volume pas suite de la dissolution de 1 équivalent-gramme de cadmium dans les amalgames devient:

pour 2/100 :	$\frac{0,9117}{2} = 0.4558 \text{ cm}^3$
3/100 :	= 0.4402 cm ³
4/100 :	= 0.4255 cm ³
5/100 :	= 0.4114 cm ³
5.3/100 :	= 0.4073 cm ³
5.6/100 :	= 0.4033 cm ³

3. Application de l'égalité $E_{\pi} - E_0 = \pi(v_1 - v_2)$

Avant d'appliquer ces nombres au calcul du terme $\pi(v_1 - v_2)$ de l'égalité ci-dessus, nous devons tenir compte que nous nous sommes servis d'éléments:

Amalg. hétérog. de Cd 9.5 % — Solut. CdSO₄ — Amalg. homog. et non de l'élément:

Cadmium — Solution CdSO₄ — Amalg. homog.

Si nous voulons donc comparer les résultats obtenus au moyen de l'égalité

$$E_{\pi} - E_0 = \pi(v_1 - v_2)$$

aux résultats expérimentaux, nous devons savoir quel sera le Δv total, si nous enlevons à une quantité infinie d'un amalgame hétérogène (à 9.5 %) un équivalent-gramme de cadmium, qui se dissout dans l'amalgame homogène du pôle positif.¹⁾

Ce changement de volume se calcule de la manière suivante: Nous connaissons d'une part la diminution de volume qui résulte de la dissolution d'un équivalent-gramme de cadmium dans une quantité infinie d'amalgame de cadmium de 9.5 %, diminution qui a été trouvée pour Cohen et Sinnige,²⁾ et qui équivaut à 1.656 cm³.

Nous connaissons d'autre part la diminution différentielle de volume dans le cas des amalgames homogènes liquides.

La différence entre ces deux grandeurs nous donne la valeur de $(v_1 - v_2)$ dans l'élément, à ces deux pôles d'amalgames³⁾.

Les valeurs de $(v_1 - v_2)$ deviennent ainsi négatives.

Elles prennent les valeurs suivantes pour les éléments dont les deux pôles sont respectivement formés par les amalgames ci-dessous: (l'électrolyte étant partout une solution de 35 à 40 % de CdSO₄).

a) Amalgame hétérog. 9.5 % Cd — Am. hom. 2/100 Cd

$$- 1.656 + 0.4558 = - 1.2002 \text{ cm.}^3$$

b) Amalgame hétérog. 9.5 % Cd — Am. hom. 3/100 Cd

$$- 1.656 + 0.4402 = - 1.2158 \text{ cm.}^3$$

¹⁾ Voir mécanisme de l'élément Am. hétérog. Cd. — Solut. CdSO₄ — Am. homog. page 52.

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie, 67, 1 (1909). Nous prenons la moyenne des valeurs qu'ils ont trouvées.

³⁾ En effet le mécanisme de l'élément est tel que durant le passage de courant on soustrait une quantité de Cd à l'amalgame hétérogène, et qu'une quantité équivalente de cadmium se dissout dans l'amalg. homog. du pôle positif.

- c) Amalgame hétérog. 9.5 % Cd — Am. hom. 4/100 Cd
 $- 1.656 + 0.4255 = - 1.2305 \text{ cm.}^3$
- d) Amalgame hétérog. 9.5 % Cd — Am. hom. 5/100 Cd
 $- 1.656 + 0.4114 = - 1.2446 \text{ cm.}^3$
- e) Amalgame hétérog. 9.5 % Cd — Am. hom. 5.3/100 Cd
 $- 1.656 + 0.4073 = - 1.2487 \text{ cm.}^3$
- f) Amalgame hétérog. 9.5 % Cd — Am. hom. 5.6/100 Cd
 $- 1.656 + 0.4033 = - 1.2527 \text{ cm.}^3$

Introduisons ces valeurs successivement pour les différents éléments dans l'égalité $E_{\pi} - E_o = \pi(v_1 - v_2)$. En exprimant $E_{\pi} - E_o$ en volts, et en considérant ¹⁾ qu'un litre-atmosphère = 101,34 volt-coulombs, nous trouvons que l'égalité devient pour un changement de pression de 1 atmosphère et dans le voisinage d'1 atm., pression pour laquelle ont été calculés les changements de volume différentiels $(v_1 - v_2)$:

$$(E_{\pi} - E_o)_{1 \text{ atm.}} = 1.05 \times 10^{-3} \times (v_1 - v_2) 10^3 \text{ volt.}$$

Ainsi à 25° et à 1 atm., nous trouverons pour les éléments dont le pôle négatif est formé par l'amalgame hétérogène de 9,5 % Cd, l'électrolyte d'une solution de 35 à 40 % CdSO₄, et le pôle positif successivement par les amalgames homogènes liquides mentionnés ci-dessus, resp. les valeurs de $E_{\pi} - E_o$ suivantes:

2/100 Cd

$$E_{\pi} - E_o = - (1.05 \times 10^{-3} \times 1.0202 \times 10^3) = - 1.261 \times 10^{-6} \text{ volt}$$

3/100 Cd

$$E_{\pi} - E_o = - (1.05 \times 10^{-3} \times 1.2158 \times 10^3) = - 1.276 \times 10^{-6} \text{ volt}$$

4/100 Cd

$$E_{\pi} - E_o = - (1.05 \times 10^{-3} \times 1.2305 \times 10^3) = - 1.291 \times 10^{-6} \text{ volt}$$

5/100 Cd

$$E_{\pi} - E_o = - (1.05 \times 10^{-3} \times 1.2446 \times 10^3) = - 1.307 \times 10^{-6} \text{ volt}$$

¹⁾ Nernst. Zeitschr. f. Electrochemie, 10, 629 et 882 (1904).

5.3/100 Cd

$$E_{\pi} - E_0 = - (1.05 \times 10^{-3} \times 1.2487 \times 10^3) = -1.31 \times 10^{-6} \text{ volt}$$

5.6/100 Cd.

$$E_{\pi} - E_0 = - (1.05 \times 10^{-3} \times 1.2527 \times 10^3) = -1.315 \times 10^{-6} \text{ volt}$$

Pour l'élément:

Cadmium cristallin — Solut. CdSO₄ — Am. de Cd hétérogène 9.5%
Cohen et Sinnige out trouvé ¹⁾

$$E_{\pi} - E_0 = + (1.05 \times 10^{-3} \times 1.656 \times 10^3) = 1.74 \times 10^{-6} \text{ volt}$$

Nous croyons qu'il est utile de grouper en un seul tableau les valeurs de $\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_{25^\circ, 1 \text{ atm.}}$ obtenues:

1° par voie expérimentale et

2° par application de $E_{\pi} - E_0 = \pi (v_1 - v_2)$

TABLEAU 13

$t = 25^\circ$		$\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_{1 \text{ atm.}} \times 10^{-6} \frac{\text{volt}}{\text{atm.}}$ trouvé par application de $E_{\pi} - E_0 = \pi (v_1 - v_2)$	$\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_{1 \text{ atm.}} \times 10^{-6} \frac{\text{volt}}{\text{atm.}}$ déduit des données expérimentales.
Elément Am. hétérog. 9.5% Sol. CdSO ₄ 35 à 40% Am. homog. de Cd.	2/100	- 1.261	- 1.42
	3/100	- 1.276	- 1.46
	4/100	- 1.291	- 1.50
	5/100	- 1.307	- 1.55
	5.3/100	- 1.31	- 1.55
	5.6/100	- 1.315	- 1.56
Elément Cd. Sol. CdSO ₄ Am. Cd. 9.5%	→	+ 1.74	+ 1.85

Note:

A la page 20 nous avons eu l'occasion de dire que les données expérimentales nous donnaient pour l'élément du type (Cadmium — Solution CdSO_4 — Amalg. de Cd homogène) de faibles coefficients de pression.

Nous pouvons trouver maintenant ces coefficient par voie expérimentale indirecte.

En effet la valeur expérimentale de $\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_{1 \text{ atm. } 25^\circ}$ pour l'élément du type: Cadmium — Solut. CdSO_4 — Am. de Cd (9.5%) est égale à 1.85×10^6 volt.

D'autre part cette valeur expérimentale de $\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_{1 \text{ atm. } 25^\circ}$ pour l'élément du type:

Amalgame 9.5% — Solution CdSO_4 — Am. homog. liquide nous est connue pour différentes concentrations de l'amalgame homogène liquide.

Nous n'avons qu'à additionner ces deux valeurs pour trouver la valeur de $\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_{1 \text{ atm. } 25^\circ}$ pour l'élément du type:

Cadmium — Solution CdSO_4 — Amalgame homogène liquide.

Ainsi nous aurons pour les éléments de ce type, dont l'amalgame homogène liquide possède la concentration mentionnée ci-dessous, les

valeurs de $\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_{1 \text{ atm. } 25^\circ} \times 10^6 \frac{\text{volt}}{\text{atm.}}$ suivantes:

2/100:	$1.85 + (-1.42) = 0.43$
3/100:	$1.85 + (-1.46) = 0.39$
4/100:	$= 0.35$
5/100:	$= 0.30$
5.3/100:	$= 0.30$
5.6/100:	$= 0.29$

En appliquant la relation $(E_\pi - E_0) = (v_1 - v_2)\pi$, et faisant usage des chiffres qui expriment les changement de volume $(v_1 - v_2)$ pour l'élément dont la concentration de l'amalgame homogène liquide est indiquée ci-dessous, nous trouvons:

$$2/100 \left(\frac{dE}{d\pi} \right)_{1 \text{ atm. } 25^\circ} = 1.05 \times 10^{-3} \times 0.4558 \times 10^{-3} = 0.48 \times 10^{-6} \frac{\text{volt}}{\text{atm.}}$$

$$3/100 \left(\frac{dE}{d\pi} \right)_{1 \text{ atm. } 25^\circ} = 1.05 \times 10^{-6} \times 0.44 = 0.46 \times 10^{-6} \frac{\text{volt}}{\text{atm.}}$$

$$4/100 \left(\frac{dE}{d\pi} \right)_{1 \text{ atm. } 25^\circ} = 0.45 \times 10^{-6} \frac{\text{volt}}{\text{atm.}}$$

$$5/100 \left(\frac{dE}{d\pi} \right)_{1 \text{ atm. } 25^\circ} = 0.43 \times 10^{-6} \frac{\text{volt}}{\text{atm.}}$$

$$5.3/100 \left(\frac{dE}{d\pi} \right)_{1 \text{ atm. } 25^\circ} = 0.43 \times 10^{-6} \frac{\text{volt}}{\text{atm.}}$$

$$5.6/100 \left(\frac{dE}{d\pi} \right)_{1 \text{ atm. } 25^\circ} = 0.42 \times 10^{-6} \frac{\text{volt}}{\text{atm.}}$$

Nous remarquons (voir tableau 13) que la concordance entre les valeurs de $\left(\frac{dE}{d\pi} \right)_{25^\circ, 1 \text{ atm.}}$, obtenues au moyen de la relation $E_\pi - E_0 = (v_1 - v_2) \pi$, et celles trouvées expérimentalement ne sont pas parfaites. Or l'exactitude avec laquelle nos expériences ont été exécutées nous donnent la conviction que ces différences ne sont pas dues à des erreurs expérimentales. Une étude détaillée, expliquant ces différences, doit encore être faite.

RÉSUMÉ.

1. Dans la partie expérimentale de cette thèse nous avons montré que les éléments réversibles du type :

Amalg. hétérogène 9.5 % — Solution CdSO_4 — Amalg. homogène liquide, peuvent être étudiés expérimentalement avec une très grande exactitude, sous la pression de 1 atmosphère et sous des pressions élevées. La constance de leur F.E.M., la possibilité de les reproduire identiques à eux-mêmes, et la détermination de l'influence de la pression sont tout à fait satisfaisantes.

2. En effectuant la réduction des oxydes par l'hydrogène, nous avons réalisé une méthode expérimentale, tout à fait précise, pour la préparation des amalgames de cadmium homogènes liquides ou hétérogènes (à phase liquide et solide), et pour le montage des éléments du type mentionné ci-dessus.

3. Nous avons constaté que, les F.E.M. de ces éléments réversibles étant une fonction de la pression, les affinités des corps chimiques réagissant entre eux et qui composent ces éléments, sont également une fonction de la pression.

4. Le chapitre IV montre que la concordance entre les valeurs de $\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_{1 \text{ atm. } 25^\circ}$ obtenues d'après la relation $E_\pi - E_0 = (v_1 - v_2) \pi$ et les valeurs de ce même coefficient trouvées expérimentalement n'est pas complète, et que cette relation n'exprime pas exactement l'influence de la pression sur la F.E.M. des éléments réversibles étudiés.
