agréable de bourdon, à partir seulement de B, correspondant exactement à la fréquence N_0. L'amplitude de la languette est alors brusquement très diminuée. La pression passant de 19 à 30^{cm} d'eau, la courbe des fréquences présente un palier BC, à très faible pente montante; l'extrémité de la languette garde la même amplitude de vibration.

Pour une pression de 30^{cm} d'eau, le point figuratif saute de C en D sur la courbe de l'anche vibrant dans le vent. L'amplitude de l'anche est à peu

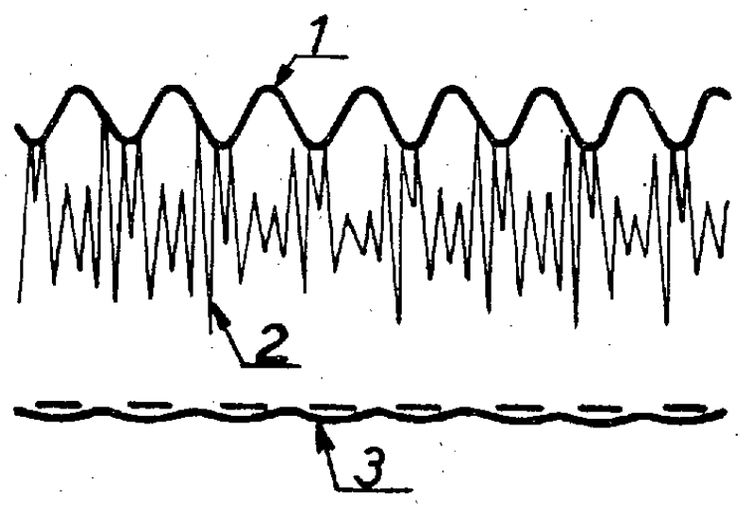

Fig. 2.

1, courbe du temps (période 1/200e de seconde); 2, courbe du son (timbre de bourdon); 3, trajectoire de l'extrémité de la languette.

près doublée. Le timbre devient aigre : le son de l'anche est prédominant. On peut retirer le tuyau sans modifier sensiblement le timbre du son. Le tuyau a cessé d'appartenir au domaine acoustique de l'anche.

Si, alors, on diminue la pression, la fréquence décroît régulièrement suivant la courbe DE, le timbre restant celui d'un son d'anche. Pour la pression de 19^{cm}, le point figuratif tombe brusquement en B à l'origine du palier BC : le son redevient agréable. La fréquence décroît ensuite suivant l'arc BA, lorsque la pression diminue, et pour une pression de 8^{cm} le tuyau cesse de parler.

ÉLECTRICITÉ. — *Rôle des électrons dans le fonctionnement des piles. La pile Daniell.* Note de M. **Vasilesco Karpen**, présentée par M. Aimé Cotton.

La théorie de la force électromotrice au contact métal-électrolyte exposée dans une Note précédente et se résumant dans la formule

$$(3) \qquad V = \theta - \frac{RT}{n} \log \frac{\mathfrak{M} - x}{\mathfrak{M}' + x} = -\tau + RT \log \frac{\mathcal{E} - nx}{\mathcal{E}' + nx}$$

Source gallica.bnf.fr / Bibliothèque nationale de France

trouve une première application dans la pile Daniell. Précisons, quantitativement, autant que possible, les grandeurs figurant dans cette formule.

Les travaux θ et τ sont, sans doute, dus à la différence des constantes diélectriques du métal et de la solution. Mais, vu la constitution et les dimensions des corpuscules, ceux-ci suivent d'autres lois que celles applicables à des conducteurs chargés de dimensions finies. Il y a des raisons d'admettre que $\theta + \tau$ est du même ordre de grandeur que la chaleur de vaporisation d'un équivalent de métal. Cette chaleur est de 1,53 joule pour le cuivre et de 0,62 joule pour le zinc; la différence 0,91 joule concorde assez bien avec la force électromotrice de la pile Daniell. Nous prendrons donc, provisoirement, pour le cuivre $\theta_c + \tau_c = 1,6$ joule (ou volt) par équivalent, et pour le zinc $\theta_z + \tau_z = 0,5$ volt.

Nous supposerons que l'énergie de l'électron est la même dans tous les métaux, et la même dans tous les électrolytes $\tau_c = \tau_z$; $\theta_c - \theta_z = 1,1$ volt, correspondant à la chaleur de réaction chimique de la pile.

Ce sont les travaux θ_a et τ_a relatifs à l'air, qui empêchent cations et électrons de sortir d'un métal, à la température ordinaire; et c'est la différence $\theta_a - \tau_a$ qui fait que, à température élevée, ce sont les électrons qui sortent les premiers. Si l'air est remplacé par l'eau, de constante diélectrique bien plus élevée, θ et τ étant plus petits que θ_a et τ_a, la sortie des corpuscules du métal est rendue possible, même à la température ordinaire.

La concentration $\mathcal{E}$ des électrons, compte tenu de la valence, doit être presque la même dans tous les métaux, car l'effet Peltier RT $\log \mathcal{E}/\mathcal{E}'$ est toujours très petit. Nous admettrons que la concentration $\mathfrak{M}$ des cations est aussi la même dans tous les métaux. L'effet Peltier RT $\log \mathfrak{M}/\mathfrak{M}'$ entre métal et électrolyte de concentration normale $\mathfrak{M}'_n$ est presque le même pour le zinc et pour le cuivre, soit $-0,25$ volt. Si nous supposons la dissociation des sulfates presque totale, $\mathfrak{M}'_n = e^{54}$ cations par litre, donc pour les deux métaux environ $\mathfrak{M} = e^{44}$, $\mathcal{E} = 2e^{44}$. Quant à $\mathcal{E}'$, concentration des électrons dans l'électrolyte, nous la considérons, comme déjà dit, fort petite par rapport à $\mathfrak{M}$ ou $\mathcal{E}$.

Avec ces données on trouve que x, de la formule (3), est toujours négligeable, par rapport à $\mathfrak{M}$ et à $\mathcal{E}$, et par rapport à $\mathfrak{M}'$, pour les concentrations habituelles. La formule (3) devient donc, *dans tous les cas*,

$$(4) \qquad V = \theta - \frac{RT}{n} \log \frac{\mathfrak{M}}{\mathfrak{M}' + x} = -\tau + RT \log \frac{\mathcal{E}}{\mathcal{E}' + nx}.$$

Dans le cas de la pile Daniell, la première partie de cette formule, relative aux cations, donne respectivement, pour le cuivre et pour le zinc,

$$(5) \qquad V_c = \theta_c - \frac{RT}{2} \log \frac{\mathfrak{M}_c}{\mathfrak{M}'_c}; \qquad V_z = \theta_z - \frac{RT}{2} \log \frac{\mathfrak{M}_z}{\mathfrak{M}'_z}.$$

La force électromotrice de la pile pour $\mathfrak{M}'_c = \mathfrak{M}'_z$, sera, en laissant de

côté les différences de potentiel au contact des solutions et à la soudure zinc-cuivre,

$$E = \theta_c - \theta_z - \frac{RT}{2} \log \frac{\mathfrak{M}_c}{\mathfrak{M}_z}; \tag{6}$$

c'est-à-dire environ 1,1 volt, car l'expérience montre que le dernier terme, relatif à la variation de E avec la température, est négligeable; donc $\mathfrak{M}_c \approx \mathfrak{M}_z$, comme nous l'avons admis.

Il est à remarquer que, contrairement aux idées actuellement reçues, les deux électrodes sont positives par rapport à l'électrolyte.

Si l'on utilise la seconde partie de la formule (4), relative aux électrons, on trouve

$$V_c = -\tau_c + RT \log \frac{\mathcal{E}_c}{\mathcal{E}' + 2x_c}; \qquad V_z = -\tau_z + RT \log \frac{\mathcal{E}_z}{\mathcal{E}'_z + 2x_z}. \tag{7}$$

Il se produit de plus, à la soudure zinc-cuivre, une différence de potentiel, que nous avons précédemment négligée,

$$V_s = \tau_c - \tau_z - RT \log \frac{\mathcal{E}_c}{\mathcal{E}_z}. \tag{8}$$

La force électromotrice de la pile est $V_c - V_z + V_s$;

$$E = RT \log \frac{\mathcal{E}'_z + 2x_z}{\mathcal{E}'_c + 2x_c}, \tag{9}$$

x_c et x_z étant donnés par (4) et pouvant être positifs ou négatifs.

Cette formule, analogue à celle des piles de concentration, est valable pour toutes les piles et non seulement pour les piles genre Daniell. Pour celles-ci elle est naturellement équivalente à (6).

On voit que, si x était nul, la force électromotrice de la pile se réduirait à $RT \log(\mathcal{E}'_z/\mathcal{E}'_c)$; elle serait indépendante des métaux dont sont faites les électrodes, fait contredit par l'expérience.

L'impossibilité de l'équilibre statistique entre les corpuscules d'un métal et d'un électrolyte en contact et l'établissement d'un régime permanent, signalés dans une Communication précédente, sont donc démontrés.