

RELATIONS ENTRE LES PHÉNOMÈNES ÉLECTRIQUES ET CAPILLAIRES;

PAR M. GABRIEL LIPPMANN,

Ancien élève de l'École Normale supérieure.

HISTORIQUE.

La forme d'une surface liquide en équilibre satisfait à l'équation bien connue donnée par Laplace. On sait que l'analyse de Laplace s'appuie sur l'hypothèse de certaines forces moléculaires agissant au voisinage de la surface; l'expérience a toujours confirmé les résultats de cette analyse. On peut diviser l'étude expérimentale de la capillarité en deux parties : 1^o vérification expérimentale de l'équation de Laplace, notamment de la loi de Jurin, qui en est une conséquence; 2^o détermination numérique du coefficient unique que contient l'équation de Laplace, et qu'on a appelé depuis *constante capillaire* ou *tension superficielle*. Si la première partie a donné des résultats satisfaisants, il n'en est pas de même de la seconde. Pour une surface de nature donnée, pour la surface de contact eau-mercure par exemple, l'expérience fournit des valeurs qui varient sans raison apparente, qui diminuent avec le temps. Ces variations ont été d'abord constatées par M. Quincke ⁽¹⁾. Ce physicien a trouvé que la tension superficielle des surfaces liquides qu'il a étudiées (eau-air, mercure-air, eau-mercure, alcool-mercure, etc.) allait en diminuant d'une manière continue à partir du premier moment

⁽¹⁾ *Annales de Poggendorff*, t. CXXXIX, p. 1; 1870.

de l'expérience. Ces variations ont été regardées comme des perturbations accidentelles dues au dépôt d'impuretés apportées par l'air ou par le liquide ; mais l'auteur n'a réussi ni à mettre ces impuretés en évidence par quelque autre moyen, ni à empêcher leur action de se produire. On verra plus loin que ces prétendues perturbations ont une origine électrique, et qu'on peut les faire disparaître à volonté.

L'étude des forces électromotrices de contact a fourni jusqu'à présent un chapitre entièrement distinct de l'étude du phénomène capillaire : elle a donné des résultats variables. La force électromotrice ou différence électrique au contact des métaux et de l'eau pure ou acidulée varie avec la préparation des surfaces (grattage, polissage, etc.) et avec le temps ; par exemple : la surface eau-mercure a donné à Hankel les nombres 0,06 et 0,30, la différence électrique zinc-cuivre étant prise pour unité ⁽¹⁾.

On eût sans doute pensé à rapprocher l'une de l'autre ces deux propriétés physiques des surfaces de contact, la force électromotrice et la tension superficielle, et à chercher une relation constante entre elles, si l'on ne s'était habitué à regarder cette dernière grandeur non comme une variable, mais comme une constante spécifique, et à expliquer par la présence d'impuretés invisibles les variations qu'elle subit ; aussi l'idée qu'une pareille relation devait *a priori* exister paraît-elle ne s'être présentée à personne.

Les expériences qu'on lira plus loin ont eu pour point de départ quelques observations fortuites faites en nettoyant du mercure, analogues aux expériences de Paalzow sur l'attaque du mercure par l'acide chromique ⁽²⁾. Elles se rattachent aux mouvements des électrodes de mercure. On trouvera au Chapitre VII l'histoire de ces phénomènes.

⁽¹⁾ WIEDEMANN, *Galvanismus*, t. I, p. 36 ; 1872.

⁽²⁾ *Annales de Poggendorff*, t. CIV, p. 419 ; 1858.

nes; on verra qu'ils ont été regardés d'abord comme des effets du courant où n'intervenait pas la tension superficielle, et plus tard comme des perturbations capillaires qu'on ne songea pas à rapprocher du changement que subit en même temps la différence électrique. L'explication fut trouvée suffisante et l'étude du phénomène abandonnée.

Les premiers résultats de mes expériences ayant été publiés très-sommairement en 1873 ⁽¹⁾, M. Quincke ⁽²⁾ s'occupa de les réfuter, mais sans en avoir, à ce qu'il semble, bien saisi le sens. Les définitions, les conclusions, et l'objet des expériences ont échappé à cet habile expérimentateur; il a confondu deux lois distinctes (Chapitres I et II), pour en former une troisième qu'il se donne la peine superflue de réfuter. L'auteur conclut : 1° que les variations de la tension superficielle qu'il a observées sont dues à des impuretés venues de l'intérieur et qu'il est impossible d'écarter; 2° que ces variations ne sont soumises à aucune loi; 3° que, pour ces raisons, on ne doit pas pouvoir appliquer les phénomènes capillaires à la mesure des phénomènes électriques : allusion à l'électromètre décrit au Chapitre VI.

Sans m'arrêter davantage au Mémoire de M. Quincke, je crois que ces conclusions peuvent trouver place dans cet historique, parce qu'elles marquent l'état de la question au début du présent travail.

⁽¹⁾ *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 9 juin 1873, et *Annales de Poggendorff*, t. CXLIX, p. 561; 1873.

⁽²⁾ *Annales de Poggendorff*, t. CLIII, p. 161-205; 1874.

CHAPITRE PREMIER.

PREMIÈRE LOI.

1. Définition. — 2. Première méthode. — 3. Deuxième méthode. Emploi du microscope. — 4. Résultats numériques. Forme de la fonction.

1. On a donné le nom de *constante capillaire* ou de *tension superficielle* au coefficient A de la formule de Laplace

$$(1) \quad p = A \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right).$$

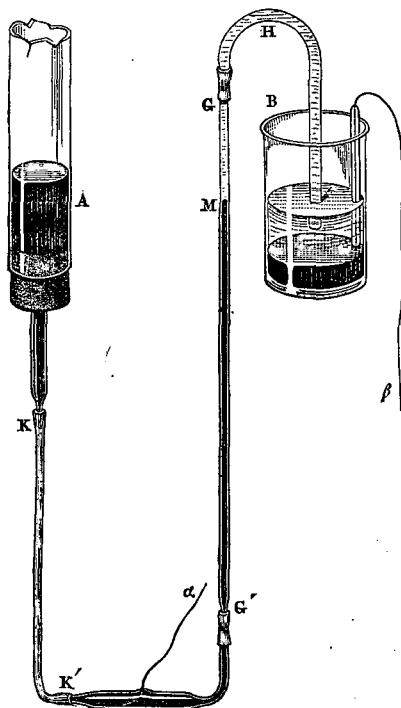
p est la pression normale en un point quelconque de la surface rapportée à l'unité de surface; R et R' sont les rayons de courbure principaux en ce point. Un liquide étant en équilibre, sa forme est déterminée lorsqu'on donne, outre les conditions aux limites, la valeur numérique de A . Réciproquement A se déduit de la forme qu'affecte la surface liquide : c'est un nombre donné par l'expérience.

L'équilibre électrique étant établi, on sait que le potentiel électrique a , à l'intérieur du mercure, a une valeur uniforme V ; de même le potentiel électrique a , à l'intérieur de la masse d'eau (ou d'eau acidulée), a une valeur uniforme V_0 . De part et d'autre de la surface de contact, la différence du potentiel est donc $x = V_0 - V$. C'est cette différence que j'appellerai *différence électrique* à la surface eau-mercure.

Cela posé, l'expérience démontre que, si l'on dispose l'appareil de manière que x ait une valeur fixe x_0 , A a une valeur A_0 exactement déterminée, c'est-à-dire que les perturbations observées avec la disposition ordinaire ne se produisent plus. Si l'on maintient x à une nouvelle valeur fixe x_1 , A prend une nouvelle valeur A_1 , valeur déterminée exactement et sans perturbations. A chaque valeur de x correspond ainsi une valeur de A et une seule.

2. *Première méthode.* — Un tube de verre capillaire vertical GG' communique par sa partie inférieure avec un réservoir A contenant du mercure (*fig. 1*). Ce mercure pénètre dans le tube capillaire en y subissant une dépression.

Fig. 1.



La partie supérieure du tube contient de l'eau additionnée de $\frac{1}{10}$ de volume d'acide sulfurique ⁽¹⁾; l'eau acidulée

(¹) L'acide sulfurique étendu et froid n'attaque pas le mercure. Il a sur l'eau distillée l'avantage de mieux conduire l'électricité et de mieux mouiller le verre : l'angle de raccordement du mercure avec le verre est égal à zéro dans l'acide étendu. Il en est de même dans l'eau distillée, mais seulement pour peu de temps; la lame d'eau comprise entre le verre

baigne le ménisque M qui termine la colonne de mercure et mouille la paroi du verre le long de cette colonne; cette eau remplit également un siphon de verre qui fait suite au tube GG' et se continue jusque dans l'intérieur d'un vase de verre B qui est rempli du même acide étendu. Au fond du vase B se trouve une couche de mercure. Le mercure en A et celui en B peuvent être mis en communication avec l'extérieur au moyen des fils de platine α et β .

En face du tube GG' on installe un cathétomètre. Les fils α et β étant mis en communication métallique l'un avec l'autre, on hausse la lunette du cathétomètre jusqu'à ce que le fil du réticule paraisse tangent à la position d'équilibre M_0 qu'a prise le ménisque M. L'appareil est alors installé.

Quand on supprime la communication établie entre α et β , de façon que α reste isolé, l'appareil ne diffère plus en rien de ceux qu'on emploie d'ordinaire pour mesurer la constante capillaire. Aussi, quand α reste isolé, observe-t-on les perturbations qu'on a toujours signalées dans la mesure de cette constante; lorsqu'on a déplacé un moment la colonne de mercure, le ménisque ne revient pas à sa position d'équilibre primitive M_0 . La valeur de la constante capillaire a changé par suite du déplacement. On verra plus loin suivant quelle loi se produit ce changement. Au contraire, au moment où l'on rétablit la communication métallique entre α et β , le ménisque M revient *exactement* à la position M_0 .

Tant que α et β sont en communication métallique, il n'y a plus trace de perturbations.

et le mercure se déchire peu d'instants après qu'elle a été formée, se rétracte en gouttelettes; l'angle de raccordement prend alors une valeur différente. Avec l'acide ce changement ne se produit qu'au bout de plusieurs heures : on n'a donc plus à s'en occuper.

Pour produire aisément les oscillations de la colonne de mercure, on peut faire varier la pression de l'air qui remplit le haut du réservoir ; à cet effet on adapte au haut de ce réservoir un bouchon avec un tube de caoutchouc dans lequel on souffle, et l'on aspire. Chaque fois qu'on laisse la pression atmosphérique s'y rétablir, le ménisque M revient immédiatement et exactement en M_0 , mais à la condition que la communication métallique entre α et β soit établie.

L'effet de cette communication est de maintenir constante la différence électrique à la surface de la colonne de mercure M.

Soient C la valeur inconnue du potentiel électrique à l'intérieur de la masse d'eau acidulée ; D la différence électrique (inconnue) à la surface de contact mercure-platine ; x_0 la différence électrique à la surface de contact eau acidulée-mercure en B ; x la quantité analogue en M.

La valeur du potentiel sur le fil α est

$$C - x - D ;$$

sur le fil β , la valeur du potentiel est

$$C - x_0 - D.$$

La différence des valeurs du potentiel sur les fils α et β est donc $x - x_0$.

Si l'on met ces fils en communication métallique on a $x - x_0 = 0$. L'effet de cette communication est donc de maintenir x constant et égal à x_0 .

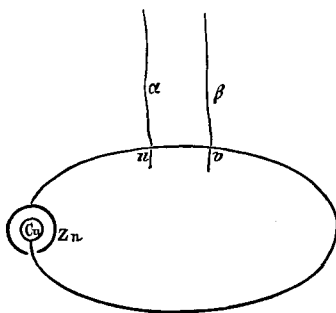
J'ai supposé dans ce qui précède que la valeur de x_0 restait constante. Pour que cette condition soit remplie, il y a deux précautions à prendre en installant l'appareil. La première est de mettre le mercure dans le vase B plusieurs heures avant de commencer les expériences et de n'y plus toucher ; on verra, en effet, plus loin que la différence électrique à la surface du mercure augmente par suite même du changement de forme qu'il subit pendant qu'on

le verse. Cette différence diminue ensuite avec le temps jusqu'à prendre une valeur parfaitement fixe, et qui ne dépend que de la composition du liquide où le mercure est immergé. J'appellerai cet état final auquel arrive la surface du mercure l'*état constant*. Il faut donc attendre que le mercure en B ait atteint l'état constant avant de commencer les expériences. — La seconde précaution à prendre est de donner à l'électrode du mercure en B une surface très-grande par rapport à la surface du mercure en M; la raison en sera donnée plus loin. Dans l'un des appareils employés, le rayon du tube GG' était de 0^{mm}, 32, le rayon du vase B d'environ 35 millimètres; le rapport des sections était donc de 10000.

Ainsi, pour $x = x_0$, il y a une position d'équilibre constante M_0 ; par conséquent A a une valeur constante exactement déterminée A_0 .

Le même appareil a servi à démontrer que, si la différence électrique prend une nouvelle valeur x_1 , la constante capillaire prend une nouvelle valeur A_1 qui reste exactement invariable en même temps que x_1 .

Fig. 2.



Afin de maintenir la différence électrique en M égale à x_1 , je disposai à côté de l'appareil un circuit métallique parcouru par le courant d'un élément Daniell (*fig. 2*). Les fils α

et β furent mis en communication avec deux points u et v de ce circuit, le point u étant pris entre le pôle zinc et le point v . Un courant dérivé de courte durée traverse l'appareil en allant de B vers M à travers l'eau acidulée. Par l'effet de ce courant, la différence électrique en M augmente jusqu'à ce que l'équilibre électrique soit rétabli; la différence électrique en B n'a pas changé pendant ce temps, parce que la quantité d'électricité suffisante pour charger (pour polariser par l'hydrogène) la surface M ne peut polariser la surface B, qui est, par exemple, 10 000 fois plus grande, que d'une manière insensible. Soit e_1 l'excès du potentiel v_1 au point v sur le potentiel u_1 au point u , d'après les lois de Ohm et de Kirchhoff. Il est clair que l'équilibre électrique sera établi quand on aura $v = C - x_0 - D$ et $u = C - x - D$; c'est-à-dire quand

$$e_1 = x_1 - x_0.$$

Le ménisque prend une nouvelle position d'équilibre M_1 , qui est invariable comme la précédente : A a donc une valeur A_1 correspondante.

En faisant varier les points v et u , on fait varier à volonté la valeur de e ; à chaque valeur de e correspond une position d'équilibre déterminée, par suite une valeur de A et une seule. Comme $x = e + x_0$, x_0 restant constant, il s'ensuit qu'à chaque valeur de x correspond une valeur de A, et une seule.

On peut mesurer le diamètre du tube capillaire, la valeur de la dépression qui correspond à chaque valeur de x , et déduire de là la valeur de A.

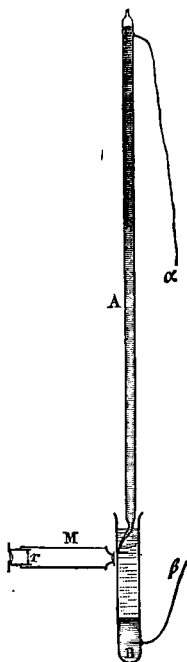
La méthode qui va être décrite donne non pas les valeurs de A, mais le rapport suivant lequel A varie. C'est une méthode des variations d'une extrême sensibilité.

3. Deuxième méthode : Emploi du microscope. —

Un tube de verre ordinaire A, de 7 millimètres de diamètre et de 1 mètre de hauteur environ, ouvert aux deux

bouts, est soutenu par un support bien solide dans une position verticale. La partie inférieure a été effilée à la lampe, de manière à présenter une partie capillaire, dont le diamètre intérieur est extrêmement petit ($0^{\text{mm}},005$ environ). On verse dans ce tube une colonne de mercure A assez

Fig. 3.



haute (750 millimètres) pour que le mercure pénètre par sa propre pression dans la partie effilée du tube et y reste soutenu par la pression capillaire du ménisque qui le termine. Cette partie effilée plonge dans de l'eau acidulée contenue dans un tube à réaction. Au fond de cette eau se trouve une masse de mercure B. Deux fils de platine, dont l'un au moins (α) doit être soigneusement isolé, servent à mettre la masse de mercure A et B en communication avec

l'intérieur. On chasse l'air qui reste dans l'extrémité effilée du tube en comprimant un instant l'air au-dessus du mercure A, de manière à faire sortir un peu de mercure par la pointe; α et β doivent rester en communication métallique pendant cette opération. Dès que la compression cesse, le mercure prend dans la partie effilée la position d'équilibre qu'il doit occuper. Un microscope grossissant 220 fois (les nombres que je cite se rapportent au premier appareil de ce genre avec lequel j'ai expérimenté), et muni d'un réticule, est braqué sur cette position d'équilibre, de façon que le fil horizontal du réticule soit tangent au ménisque. L'appareil est alors en état de fonctionner. On voit qu'il présente une dépression capillaire de 75 centimètres de mercure.

Cet appareil, avec plus de précision et de sensibilité, a les mêmes propriétés que l'appareil représenté par la fig. 1. D'abord, si on laisse α isolé de β , on retrouve les perturbations décrites plus haut; dès que l'on remet α en communication métallique avec β , le ménisque M revient *immédiatement* et *exactement* toucher le fil horizontal du réticule.

Si l'on intercale entre α et β diverses forces électromotrices par la méthode précédemment décrite (p. 502), on constate qu'à chacune d'elles correspond une position d'équilibre aussi exactement déterminée que la première. Même résultat lorsque le grossissement du microscope a été porté jusqu'à 500 diamètres.

On obtient ainsi la vérification la plus précise du fait énoncé plus haut; la loi se vérifie sans qu'aucune perturbation accidentelle apparaisse.

PREMIÈRE LOI. — *La constante capillaire à la surface de séparation du mercure et de l'acide sulfurique étendu est fonction de la différence électrique qui a lieu à cette surface.*

Cette loi a été vérifiée avec de l'eau contenant des pro-

portions variables d'acide sulfurique. Elle a été étendue à l'acide chlorhydrique et à l'acide phosphorique plus ou moins dilués. L'eau pure conduit mal l'électricité et mouille mal le verre; les vérifications réussissent pourtant aussi avec l'eau, mais à la condition que le verre soit mouillé par l'eau. La hauteur de la colonne de mercure (la dépression capillaire) a, dans quelques cas, été portée jusqu'à 1^m,30 du mercure. Une variation de ϵ de quelques centièmes de 1 Daniell déplace assez la position d'équilibre pour que le mercure sorte entièrement du champ du microscope; une variation de quelques dix-millièmes de 1 Daniell produit un déplacement très-appreciable.

L'existence de la loi étant démontrée, il reste à en trouver la forme en exécutant des mesures. L'appareil représenté par la *fig. 2* a servi à cet usage; il donne non pas les valeurs de la constante capillaire, car le tube est trop fin pour être calibré, mais ses variations, avec une grande sensibilité.

Les fils α et β étant en communication métallique, le microscope est fixé dans une position telle, que le fil horizontal du réticule soit tangent au ménisque. On ne déplace plus le microscope pendant qu'on exécute les mesures suivantes.

Par la méthode décrite page 502, on donne à ϵ une valeur connue ϵ_1 .

La colonne de mercure prend aussitôt une nouvelle position d'équilibre située en général hors du champ. On laisse le microscope en place et l'on ramène le ménisque à sa position primitive, marquée par le fil horizontal du réticule, en exerçant sur le sommet de la colonne de mercure une pression Δp_1 , au moyen d'une pompe foulante à air. La pression Δp_1 , mesurée à l'aide d'un manomètre à mercure, est notée et inscrite en regard de la force électromotrice ϵ_1 . Cette pression servant à compenser l'accroissement de la constante capillaire, de manière à maintenir

invariable la position et, par conséquent, la courbure du ménisque, je l'appellerai *pression compensatrice*. On voit facilement la signification théorique de cette quantité : on a, pour $e = 0$,

$$p_0 = A_0 \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right),$$

p_0 étant la pression de la colonne de mercure contenue dans le tube de verre A ; pour $e = e_1$ on a

$$p_0 + \Delta p_1 = (A_0 + \Delta A_1) \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right),$$

d'où

$$\frac{\Delta p_1}{p_0} = \frac{\Delta A_1}{A_0};$$

c'est-à-dire que le rapport $\frac{\Delta p_1}{p_0}$ est égal au rapport dans lequel la constante capillaire a varié.

Afin d'obtenir e avec une précision correspondant à la sensibilité de l'appareil, il faut que les variations de la résistance de la pile soient rendues négligeables. Il suffit pour cela de donner aux résistances métalliques une valeur très-grande par rapport à celle de la pile ; ainsi, la résistance de la pile étant 3 mètres, une résistance égale à 12 200 mètres a été intercalée dans le circuit ; entre les points u et v où aboutissaient les fils α, β furent intercalées successivement autant de résistances qu'on a voulu obtenir de valeurs de e ; exemple, en intercalant 7000 mètres entre u et v , on a obtenu pour la force électromotrice

$$e = \frac{7000}{12\,200 + 7000 + 3} = 0,364;$$

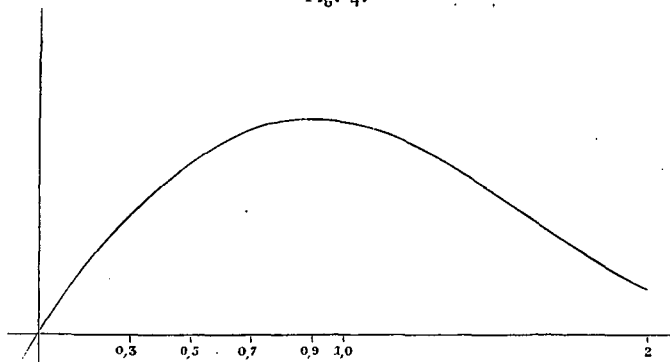
la pression compensatrice correspondante a été de 235 millimètres de mercure.

Les pressions compensatrices sont, comme on le voit,

loin d'être faibles; elles ont atteint près de $\frac{1}{2}$ atmosphère. Toutes les déterminations ont été du reste aussi concordantes qu'on pouvait le désirer.

4. Comment la constante capillaire varie-t-elle avec la différence électrique? Portons les valeurs de e (force électromotrice de polarisation) en abscisses, les valeurs de Δp en ordonnées; nous obtiendrons une courbe de la forme représentée (fig. 4).

Fig. 4.



La constante capillaire augmente à peu près proportionnellement à la force électromotrice, jusqu'à un maximum qui a lieu pour $e = 0,9$ Daniell, et qui est les $\frac{147}{100}$ de la valeur primitive $\left(\frac{358,5}{750} = 0,47\right)$. Elle diminue ensuite quand e continue à augmenter jusqu'à 2 Daniell.

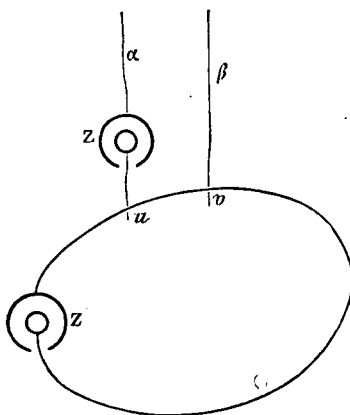
Je citerai ici une partie des nombres que j'ai obtenus avec l'acide sulfurique contenant $\frac{1}{6}$ de volume d'acide, pour $p_0 = 750^{\text{mm}}$.

e .	Δp .	e .	Δp .
	^{mm}		^{mm}
0,016	15	0,588	314
0,024	21,5	0,833	356,5
0,040	40	0,900	358,5
0,109	89	0,909	358,5

e .	Δp . mm	e .	Δp . mm
0,140	111	1,000	353
0,170	131	1,261	301
0,197	148	1,333	279
0,269	188,5	1,444	239
0,364	235	1,713	128
0,450	270,5	1,833	110
0,500	288	1,888	104
		2,000	94

Les valeurs de e supérieures à 1 Daniell ont été obtenues en intercalant un élément Daniell sur le trajet du fil α , le zinc étant en communication avec le mercure A et le cuivre avec le point u . La force électromotrice de ce Daniell s'ajoute alors à la différence de potentiel qui existe entre v et u (fig. 5).

Fig. 5.



On voit que, quand e croît de zéro à 2 Daniell, A croît jusqu'à un maximum qui a lieu pour $e = 0,9$. A chaque valeur de e correspond une valeur de A et une seule; en d'autres termes, A est fonction de e . Comme on a

$$x = e + x_0,$$

x_0 étant une constante, on peut écrire

$$A = f(x).$$

Remarque. — A chaque valeur de x ne correspond qu'une seule valeur de A ; mais à chaque valeur de A correspondent deux valeurs de x .

CHAPITRE II.

DEUXIÈME LOI.

1. Énoncé. — 2. Vérification. — 3. Expérience de l'entonnoir. Production d'un courant électrocapillaire indéfini. — La première loi est une conséquence nécessaire de la seconde loi, le principe de la conservation de l'énergie étant admis. — 4. La première et la seconde loi régissent deux séries de phénomènes inverses.

1. L'expérience a démontré une nouvelle propriété de la surface de contact eau-mercure.

Lorsqu'on déforme mécaniquement cette surface, de manière à augmenter son aire, la valeur de la différence électrique à cette surface augmente. Au contraire, lorsque l'aire diminue, la différence électrique x diminue.

On a vu (première loi) que A est fonction de x ; A augmente donc aussi quand l'aire augmente, A diminue quand l'aire diminue.

Si x a une valeur plus grande que celle qui donne le maximum de A , x diminue quand l'aire de la surface augmente. L'inverse a lieu quand l'aire diminue. On peut réunir ces quatre cas dans un même énoncé :

DEUXIÈME LOI. — Lorsque, par des moyens mécaniques, on déforme une surface liquide, la différence électrique de cette surface varie dans un sens tel, que la tension superficielle développée en vertu de la première loi s'oppose à la continuation du mouvement.

Cet énoncé rappelle la loi de Lenz ; et, en effet, l'expé-

rience et la théorie ont montré séparément que la seconde loi et la première régissent deux séries de phénomènes réversibles et inverses l'une de l'autre.

2. Pour déformer la surface eau-mercure, on peut employer plusieurs moyens différents : incliner le vase qui contient le mercure, ou bien déprimer la surface de ce mercure ; ou bien encore, au moyen d'une pipette dont le bec plonge dans le mercure, enlever ou ajouter du mercure, etc. Mais il ne peut s'agir ici d'étaler de l'eau avec un pinceau sur une surface de mercure primitivement sèche. Ce serait là former une surface nouvelle à côté de l'ancienne ; ce ne serait pas distendre la surface déjà existante.

Pour constater le changement de la différence électrique, il faut introduire dans l'eau acidulée une seconde électrode ; le plus simple est de prendre celle-ci en mercure. On peut donc disposer l'expérience comme il suit : deux verres, contenant tous les deux du mercure recouvert par de l'eau acidulée, sont placés l'un à côté de l'autre ; ils sont mis en communication électrique l'un avec l'autre au moyen d'une mèche de coton ou de papier à filtrer ; les deux masses de mercure peuvent être mises en communication avec l'extérieur au moyen des fils de platine qui ne touchent pas l'eau acidulée.

On met ces fils en communication avec les extrémités du fil d'un galvanomètre. Cela fait, on incline l'un des deux verres. Aussitôt l'aiguille du galvanomètre est déviée, indiquant un courant qui va à travers le liquide du verre penché vers le verre resté droit.

Si, au lieu d'un galvanomètre, on emploie un électromètre, cet instrument indique que le mercure du verre penché est électrisé négativement par rapport au mercure du verre resté droit.

Cette électrisation se dissipe avec le temps.

Si, après avoir incliné le verre, on le redresse immédiatement, l'électrisation disparaît aussitôt. La tension élec-

trique varie d'ailleurs très-régulièrement avec l'inclinaison du verre.

Au lieu d'incliner l'un des verres, on peut augmenter la surface du mercure qu'il contient en déprimant cette surface; on y plonge, par exemple, l'extrémité d'une baguette de verre, de bois ou de papier. Il n'est pas nécessaire d'employer un galvanomètre sensible. Si l'on se sert de l'électromètre, on peut employer soit l'électromètre à quadrants de Thomson, soit mieux encore l'*électromètre capillaire* décrit plus loin.

On peut substituer à l'un des verres de l'expérience précédente un vase muni à sa partie inférieure d'une ouverture par laquelle on fait entrer ou sortir du mercure. On peut employer un entonnoir ou bien un tube de verre soit large, soit capillaire.

Dans ce dernier cas l'appareil ne diffère plus de celui de la *fig. 1*. Si l'on met les fils α , β de cet appareil en communication avec les pôles d'un électromètre, on constate que l'électromètre est dévié à chaque mouvement de la colonne de mercure; α se charge d'électricité négative ou positive suivant que le mercure monte ou descend dans le tube GG'.

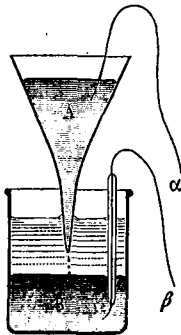
Avec les différentes dispositions qui viennent d'être décrites, on peut produire une diminution de la surface, au lieu d'une augmentation. Le sens du phénomène électrique est alors renversé.

Quant aux variations de la constante capillaire qui accompagnent les variations de la différence électrique, on les a déjà constatées plus haut (Chapitre I).

3. Une expérience curieuse, fondée sur le même principe, est la suivante. Un entonnoir effilé contient du mercure A qui s'écoule par sa pointe. Cette pointe plonge dans de l'eau acidulée contenue dans un verre B. Au fond de ce verre se trouve une couche de mercure B qui reçoit le mercure sortant de l'entonnoir. Au moyen des fils α et β

on met les deux masses de mercure en communication avec les extrémités du fil d'un galvanomètre. Celui-ci indique alors un courant, qui va de haut en bas à travers le

Fig. 6.



liquide, et qui dure autant que l'écoulement, c'est-à-dire indéfiniment; car on peut indéfiniment puiser le mercure en B et le reverser en A.

On a donc ici un appareil qui fournit un courant indéfini, une quantité de travail électrique aussi grande que l'on veut, et qui pourtant, à la fin d'une expérience si prolongée qu'on veuille la supposer, se trouve ramenée exactement au même état qu'au commencement. C'est qu'en effet le travail électrique est fourni aux dépens du travail mécanique que l'on accomplit en reportant le mercure de B en A. Examinons de plus près le mécanisme par lequel de l'électricité est produite et du travail mécanique absorbé.

La production du courant est une conséquence de la deuxième loi. Lorsqu'une goutte se forme et grossit au bec de l'entonnoir, la différence électrique à sa surface augmente; le mercure A devient par là négatif par rapport au mercure B.

Au moment où une goutte détachée du bec vient se

fondre avec le mercure B, il se produit en B une action qui s'ajoute à la première : la disparition de la goutte est une diminution de surface qui diminue la différence électrique en B. On peut vérifier directement que la différence électrique entre les fils α et β varie pendant la formation de chaque goutte ; mais on ne peut se servir pour cela d'un électromètre Thomson dont les indications ne donnent qu'une moyenne et seraient trop lentes ; il faut employer l'électromètre capillaire décrit plus loin ⁽¹⁾.

L'absorption de travail mécanique qui a lieu quand le travail électrique se produit est une conséquence de la première loi. En effet, le travail dépensé se compose de deux parties : la première partie dépend de la vitesse et sert à vaincre le frottement pendant le mouvement ; nous n'avons pas à nous en occuper ici ; la seconde partie est employée à vaincre la pression capillaire ; elle est la somme de deux termes. Soit S la surface totale des gouttes formées pendant une minute, par exemple ; A la valeur moyenne de la constante capillaire à leur surface ; d'après l'équation de Gauss, le travail dépensé pour la formation des gouttes est égal à AS. Quand les gouttes viennent se fondre avec le mercure B, la pression capillaire restitue, sous forme de mouvement, un travail égal à A'S', A' étant la valeur moyenne de la constante capillaire en B ; on a $S = S'$, puisque les gouttes qui se forment en haut sont les mêmes qui disparaissent en bas. Le travail disparu a donc pour expression $(A - A')S$. Il n'y a de travail électrique fourni par le courant que si $x - x' \geq 0$, x et x' étant les

(¹) L'expérience de l'entonnoir a été répétée récemment (QUINCKE, *Annalen de Poggendorff*, t. CLIII, p. 161 ; 1874) et étendue à un grand nombre de liquides : alcool, eau salée, eau distillée pure et privée d'air, etc. Le sens du courant est le même avec tous les liquides employés par M. Quincke.

valeurs moyennes de la différence électrique au bec de l'entonnoir et en B. Pour que dans ce cas il y ait dépense de travail mécanique, il faut et il suffit que $(A - A') S \geq 0$, ou que $A \geq A'$ quand $x \geq x'$. C'est la première loi. Ainsi il suffit d'admettre que le travail électrique n'a pas pu être créé de rien pour déduire la première loi de la seconde.

4. On remarquera d'ailleurs que la première et la seconde loi régissent deux séries de phénomènes inverses. Soit un globule de mercure entouré d'eau acidulée; en augmentant la différence électrique à sa surface, on augmente la constante capillaire, par suite on produit une contraction du globule, une diminution de sa surface (GAUSS).

Inversement, quand on accroit la surface, la différence électrique augmente; c'est la seconde loi. Aussi les phénomènes électrocapillaires étudiés dans ce travail sont-ils réversibles (*voir* Chapitre IV).

Lorsqu'on déforme une surface liquide, la différence électrique varie, dans un sens tel que la tension superficielle développée en vertu de la première loi s'oppose à la continuation du mouvement.

L'appareil à entonnoir décrit plus haut rend sensible aux yeux cette relation qui existe entre le phénomène électrique et le phénomène capillaire. Supposons les fils α et β isolés l'un de l'autre, c'est-à-dire le circuit ouvert; si l'on a soin de ne pas mettre trop de mercure dans l'entonnoir, le mercure ne sort pas de la pointe. Il y est soutenu par un effet de capillarité. On peut d'ailleurs s'assurer qu'alors α est négatif par rapport à β . Vient-on à fermer le circuit, le courant électrique passe, et aussitôt le mercure sort par la pointe de l'entonnoir, et cela tant que le courant passe. Si l'on interrompt le circuit, l'écoulement du mercure s'arrête de nouveau; de sorte que l'écoulement ne se produit que si l'appareil fournit un courant; quand celui-ci ne passe plus, le mercure cesse de sortir; la dépense de travail cesse avec le courant.

CHAPITRE III.

THÉORIE MATHÉMATIQUE.

1. Notation. — 2. Conservation de l'énergie. — 3. Conservation des quantités d'électricité. — 4. Conséquences. Expressions des deux capacités électriques d'une surface. — 5. Réciprocité des deux lois trouvées par l'expérience.

1. Soient A la tension superficielle, x la différence électrique à la surface de contact eau-mercure; soit S l'aire de cette surface.

A est fonction de x ; c'est-à-dire que A a pour chaque valeur de x une valeur et une seule: c'est la première loi expérimentale démontrée plus haut.

On peut représenter graphiquement l'état de la surface de contact à chaque instant de la manière suivante. Sur deux axes de coordonnées rectangulaires, portons S en abscisse et A en ordonnée: nous obtenons ainsi un point P (fig. 7). Quand l'état de la surface change, P se déplace en décrivant une certaine courbe. A étant une fonction de x indépendante de S , il en résulte que la courbe représentative peut avoir une forme quelconque, et en particulier qu'elle peut être fermée.

Le travail extérieur dT , fourni pendant une déformation infiniment petite de la surface, a pour expression

$$dT = -A dS.$$

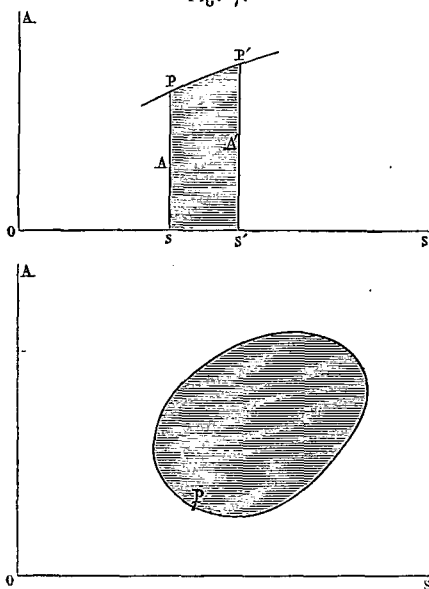
Ce travail est donc représenté graphiquement par l'aire engendrée par le déplacement de l'ordonnée A . Dans le cas où la courbe représentative est une courbe fermée, le travail extérieur fourni pendant la déformation est égal à l'aire comprise à l'intérieur de la courbe représentative.

Soit dq la quantité d'électricité qui traverse la surface en allant de l'eau au mercure. On peut poser

$$dq = X dS + Y S dx.$$

X représente la quantité d'électricité qui traverse la surface, lorsqu'on fait varier S de 1 millimètre carré, x demeurant constant. X peut s'appeler *la capacité électrique de l'unité de surface à différence électrique constante*. L'expression analytique de la seconde loi est $X \geq 0$. Y est la quantité d'électricité qu'il faut faire passer à travers l'unité de surface pour accroître x d'une unité, S demeu-

Fig. 7.



rant constant; c'est ce que l'on a appelé *la capacité électrique d'une électrode de métal*; il faut ajouter : *à surface constante*. Y est une fonction de x indépendante de S .

Cela posé, je vais chercher à quelles conditions doivent satisfaire ces fonctions X et Y , pour que le principe de l'équivalence (ou de la conservation de l'énergie) soit respecté pendant une déformation quelconque de la surface. On peut arriver à cette condition par deux voies différentes.

Je considère d'abord le cas où la courbe représentative est fermée. Le travail extérieur fourni par la surface est représenté par l'intégrale $-\int A dS$. Le travail électrique dépensé en même temps ou, si l'on veut, la diminution de l'énergie électrique, a pour expression $\int x dq$. Pour voir qu'il en est ainsi, supposons la masse d'eau acidulée assez considérable pour que son potentiel électrique conserve une valeur V_0 invariable pendant que l'appareil parcourt un cycle entier; supposons que l'on fasse varier le potentiel du mercure, en mettant successivement ce mercure en communication avec diverses masses de mercure isolées, de capacités électriques infinies, et ayant respectivement des potentiels $V, V', \dots$.

Lorsque la quantité d'électricité dq traverse la surface en allant de l'eau au mercure, la charge de la masse d'eau, dont le potentiel est V_0 , diminue de dq ; l'énergie électrique de la surface libre de l'eau diminue de $V_0 dq$. En effet, la charge totale répandue sur la surface libre de l'eau (sur la surface de contact entre l'eau et l'air) étant q , et le potentiel V_0 , l'énergie électrique correspondante est égale à $\frac{1}{2} V_0 q$; V_0 étant proportionnel à q , il s'ensuit que $d(\frac{1}{2} V_0 q) = V_0 dq$; au contraire, l'énergie électrique du mercure augmente de $V dq$; la diminution de l'énergie électrique est donc $V_0 dq - V dq = x dq$, car $x = V_0 - V$ par définition. L'énergie électrique diminue donc en somme de $\int x dq$. Après avoir parcouru un cycle fermé, l'état de la surface se retrouvant le même qu'au commencement, le travail extérieur fourni est nécessairement égal à la diminution de l'énergie électrique; on a donc

$$\int x dq = - \int A dS \quad \text{ou} \quad \int (x dq + A dS) = 0$$

pour tout cycle fermé. En d'autres termes, il faut que $x dq + A dS$ soit une différentielle exacte; il faut donc (en remplaçant dq par sa valeur) que

$$x X dS + x Y S dx + A dS$$

soit une différentielle exacte; cette condition sera remplie si l'on a

$$(\alpha) \quad \frac{d(A + xX)}{dx} = xY.$$

Telle est l'équation de condition cherchée ⁽¹⁾. On peut encore la trouver comme il suit.

Autre démonstration.

Soit φ l'énergie intérieure totale de l'unité de surface eau-mercure. φ est une fonction inconnue de x . φS est l'énergie intérieure totale de la surface S . Lorsque x varie de dx et S de dS , φS augmente de $d(\varphi S)$; en même temps l'énergie électrique diminue de $x dq$, et l'énergie potentielle des forces extérieures diminue de $-dT = +A dS$. Il faut donc que l'on ait

$$d(\varphi S) = A dS + x dq$$

ou, en développant et en remplaçant dq par sa valeur,

$$\varphi dS + S \frac{d\varphi}{dx} dx = A dS + x X dS + x Y S dx;$$

cette équation devant être satisfaite quelles que soient les valeurs de dx et de dS , les coefficients de ces différentielles doivent être nuls séparément. On doit donc avoir

$$(\alpha)' \quad \varphi = A + xX$$

⁽¹⁾ Il résulte de cette équation que X est une fonction de x indépendante de S .

et

$$\frac{d\varphi}{dx} = xY,$$

d'où, en éliminant φ ,

$$(\alpha) \quad \frac{d(A + xX)}{dx} = xY.$$

A propos de la valeur de φ , qui vient d'être trouvée, on peut faire deux remarques :

1° On peut trouver la valeur de φ d'une manière plus directe. Lorsqu'une surface égale à l'unité diminue jusqu'à s'annuler, en même temps que, à l'aide d'un courant, on maintient sa différence électrique constante, il y a à la fois production d'un travail mécanique égal à A et d'un travail électrique égal à xX . La somme de ces travaux $A + xX$ est égale à l'énergie intérieure φ de la surface, puisque celle-ci s'est annulée en les produisant.

2° On sait que Gauss attribuait, dans sa théorie de la capillarité, une énergie potentielle constante aux forces moléculaires qui agissent par chaque unité de surface. Il posait, par suite, $\varphi = A = \text{const.}$ C'est précisément ce que l'on trouve en faisant, dans $(\alpha)'$, $X = 0$, c'est-à-dire en faisant abstraction de la seconde loi.

3. Pour achever de déterminer X et Y , il faut connaître une seconde relation entre ces fonctions. Cette relation est donnée par la condition que $\int dq$ soit nulle pour tout cycle fermé. Je dis que cette condition est nécessaire.

$\int dq$ représente la quantité d'électricité positive perdue par l'eau acidulée; supposons $\int dq > 0$. On peut restituer cette quantité d'électricité à la masse d'eau acidulée, en mettant celle-ci en communication avec une source d'électricité par l'intermédiaire d'un fil de platine.

Si l'on répète n fois la même opération, après que la surface S a parcouru n cycles fermés, le fil de platine aura amené une quantité d'électricité égale à $n \int dq$. Or, le fil de platine servant d'électrode d'entrée à un flux d'électricité, il s'y est dégagé ou condensé une quantité $n \int dq$ d'oxygène. Cette quantité est nécessairement nulle; car l'hydrogène correspondant ne peut être resté condensé en un point de la surface, puisque toute cette surface (tant la surface libre que la surface eau-mercure) est revenue, après n cycles fermés, à l'état initial; l'hydrogène ne s'est pas dégagé non plus. Il ne peut être resté en excès, puisque la composition de l'eau est invariable. Donc $\int dq$ ne peut être positif.

On démontrerait de même que $\int dq$ ne peut être négatif, en raisonnant pour l'hydrogène comme on vient de le faire pour l'oxygène.

Ainsi il faut que $\int dq = 0$ pour tout cycle fermé; il faut donc que dq soit une différentielle exacte, ou que

$$(\beta) \quad \frac{dX}{dx} = Y.$$

4. Cette équation jointe à (α) détermine X et Y . On en tire

$$(\gamma) \quad X = - \frac{dA}{dx}$$

et

$$(\delta) \quad Y = - \frac{d^2 A}{dx^2}.$$

Ces équations peuvent se traduire en langage ordinaire :

1° *La capacité électrique de l'unité de surface à force*

électromotrice constante est égale à la dérivée première de la tension superficielle changée de signe.

2° *La capacité électrique de l'unité de surface, à surface constante, est égale à la dérivée seconde de la tension superficielle changée de signe.*

On remarquera que les signes de X et Y sont conformes à l'expérience.

La fonction A a été déterminée empiriquement (Chapitre I), mais on ne la connaît pas sous forme analytique; il en est donc de même de X et de Y .

5. De l'équation (7) on déduit simplement que la première loi expérimentale est une conséquence nécessaire de la seconde, et inversement; car, si X est différent de zéro (seconde loi), $\frac{dA}{dx}$ est différent de zéro, ou A est fraction de x , ce qui est la première loi.

Inversement, si $\frac{dA}{dx}$ est différent de zéro (première loi), X est également différent de zéro, ce qui est la seconde loi.

La première de ces conséquences avait été démontrée précédemment par un raisonnement différent (p. 513) (1).

CHAPITRE IV.

MOTEUR ÉLECTROCAPILLAIRE.

1. Réalisation du cycle fermé. Description et fonctionnement de la machine. — 2. Propriétés de l'appareil. La puissance d'un moteur capillaire ne dépend pas de son volume. Le rendement maximum est le même que celui d'un moteur électromagnétique. — 3. Le moteur est réversible. Expérience.

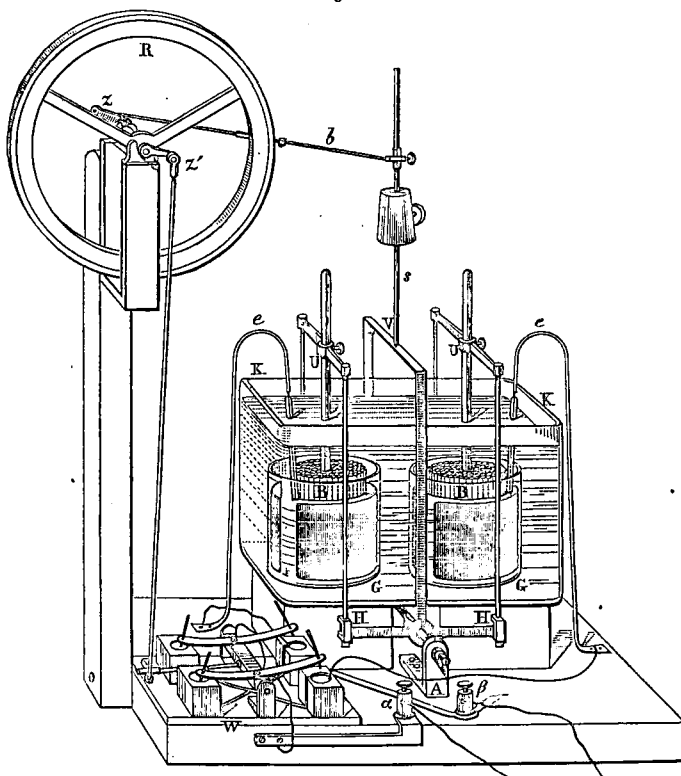
1. Une surface de mercure qui parcourt un cycle fermé

(1) 1° On remarquera l'analogie de l'équation $\int d\eta = 0$ avec l'équation de Carnot.

2° La démonstration de cette équation est indépendante de celle de l'équation (2).

constitue un appareil capable de transformer une quantité indéfinie de travail électrique en travail mécanique, ou inversement, sans subir lui-même aucun changement ; du travail électrique est fourni ou absorbé, suivant que le cycle est parcouru par le point P dans le sens des aiguilles d'une montre ou en sens contraire. On peut construire l'appareil de bien des manières. La forme suivante a été réalisée.

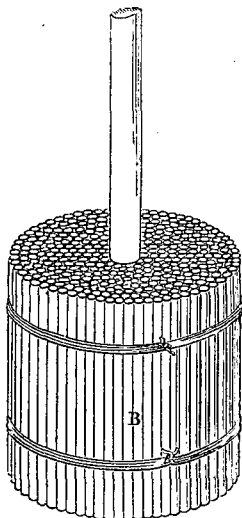
Fig. 8.



Deux verres GG (*fig. 8*), contenant du mercure, sont placés dans une auge de verre KK, remplie d'eau acidulée.

($\frac{1}{6}$ de volume d'acide sulfurique). Dans le mercure de chaque verre plonge un faisceau B (*fig. 9*), formé de tubes de verre verticaux d'environ 2 millimètres de diamètre et ouverts aux deux bouts. Chaque faisceau est serré par du fil de platine, et porte, suivant son axe, une baguette de verre, qui sert, comme la tige d'un piston, à transmettre au dehors le mouvement de va-et-vient que le faisceau reçoit

Fig. 9.



par le jeu des forces capillaires. Chacun des faisceaux B est entièrement rempli de liquide, d'eau acidulée en haut, de mercure en bas, de façon que les deux liquides se trouvent en contact à l'intérieur aussi bien qu'en dehors du faisceau; chaque faisceau a environ 6 centimètres de haut sur 6 de diamètre, et enfonce de 4 centimètres environ dans le mercure. Le mercure subit, à l'intérieur des tubes aussi bien que dans les intervalles qui les séparent, une dépression capillaire; inversement le faisceau subit de la part du mercure une poussée verticale de bas en haut égale au

poids du liquide déprimé. Cette poussée soulèverait d'avantage le faisceau si la tige de verre centrale, qui en est solidaire, n'était retenue à frottement dur par l'arc métallique U. Cet arc lui-même est retenu par le fléau ou balancier HH, à l'extrémité duquel il est articulé et auquel il transmet la poussée capillaire. Ce fléau HH est mobile autour d'un axe horizontal A. L'appareil étant construit symétriquement, les poussées verticales, subies par les faisceaux BB et transmises par les arcs UU, se font équilibre aux extrémités de HH, comme les poids des plateaux d'une balance se font équilibre aux extrémités du fléau. Cet équilibre est détruit périodiquement par l'action du courant électrique.

Les conducteurs métalliques *ee* portent des fils de platine qui plongent dans le mercure des verres GG, sans toucher l'eau acidulée; le haut des fils de platine est entouré de tubes de verre qui les isolent de l'eau acidulée. Les conducteurs *ee* peuvent être mis en communication avec les pôles d'un élément Daniell. Supposons, pour fixer les idées, que le mercure de droite soit en communication avec le pôle zinc de l'élément; la constante capillaire augmente de ce côté et diminue de l'autre; le faisceau de droite subit une poussée plus forte qu'auparavant; il est soulevé, tandis que l'inverse se passe de l'autre côté. Le fléau H bascule autour de l'axe horizontal A. Par l'intermédiaire des pièces rigides V, *s*, de la bielle *b* et de la manivelle *z*, ce mouvement oscillatoire se transmet au volant R, qui se met à tourner. Le courant de la pile, au lieu d'arriver directement aux conducteurs *ee*, leur est distribué par un commutateur à godets W. Le mouvement du volant R se transmet à ce commutateur, de façon à renverser le sens du courant quand le mouvement de bascule de HH est achevé; ce mouvement de bascule se produit alors en sens contraire, et le volant R continue sa rotation.

La rotation, une fois commencée, continue indéfiniment,

c'est-à-dire tant que la pile est en état. La vitesse atteint de 100 à 120 tours par minute. L'appareil travaille indéfiniment sans subir aucune altération. Il importe seulement d'employer un Daniell et non pas un élément Bunsen pour le faire marcher, car un élément Bunsen décomposerait l'eau et oxyderait le mercure.

Pour obtenir la vitesse maximum, il faut employer un élément Daniell de faible résistance, et réduire au minimum le frottement des pièces mobiles. Il est bon également de régler la manivelle z' de façon que le courant soit renversé un peu avant que les faisceaux BB aient atteint l'extrémité de leur course.

2. Le modèle qui vient d'être décrit ne fournit par seconde qu'une fraction de kilogrammètre de travail; il n'a donc, comme moteur, qu'un intérêt pratique très-limité, du moins avec les dimensions indiquées ci-dessus. Au point de vue de la théorie, c'est le premier exemple d'une classe d'appareils curieux à plusieurs points de vue :

1° C'est un moteur mû par les forces capillaires, et qui, par l'intermédiaire de ces forces, transforme une quantité indéfinie de travail électrique en travail mécanique.

2° La puissance d'un tel moteur peut être, sous un volume donné, aussi grande que l'on veut. Le travail fourni dépend en effet de la variation de la surface de contact S , et non d'une variation de volume; car le travail a pour expression $\int A dS$ ⁽¹⁾. Or, sauf, bien entendu, les difficultés de construction, on peut supposer la surface de contact entre le mercure et l'eau acidulée aussi grande que l'on veut sous un volume donné.

(1) S est la surface de contact eau acidulée-mercure, y compris la surface de contact verre-mercure, à condition que le verre soit mouillé par l'eau. Quand l'appareil est resté longtemps sans fonctionner, le verre a cessé d'être mouillé par l'eau; aussi est-il nécessaire, dans ce cas, de soulever un instant les faisceaux B hors du mercure avant de fermer le courant : le verre est alors de nouveau mouillé et reste en état tant que l'appareil fonctionne.

Les moteurs électrocapillaires possèdent le même coefficient économique que les moteurs électromagnétiques [VERDET ⁽¹⁾]. Ils peuvent fournir une quantité de travail équivalente à la totalité de la quantité de chaleur sensible que la pile eût produite pour la même dépense de zinc, si le circuit avait été fermé par un fil métallique.

Je suppose d'abord un cas simple :

Une surface de mercure augmente de A en B, pendant que sa différence électrique est maintenue constante et égale à x_0 . Puis la surface augmente de B en C, pendant que les communications électriques sont interrompues. Puis la surface diminue de C en D, pendant que la différence électrique est maintenue constante et égale à x_1 . Enfin la surface diminue de D en A, pendant que les communications électriques sont de nouveau interrompues.

On obtient ainsi un cycle fermé analogue à celui de Carnot, et qui est composé de deux lignes à différence électrique constante AB et CD, et de deux lignes *sans courant* BC et DA. D'après la première loi, les lignes AB et CD sont des droites parallèles à l'axe des abscisses; quant aux lignes sans courant BC et DA, on ne peut les construire que par points.

D'après le Chapitre précédent, elles sont déterminées par l'équation différentielle

$$-dq = d\left(S \frac{dA}{dx}\right) = 0.$$

On obtiendrait leur équation sous forme finie en éliminant x entre cette équation et celle qui détermine A en fonction de x .

Mais la forme de ces lignes importe peu ici. Supposons seulement que la déformation du mercure soit infiniment

(¹) *Exposé de la théorie mécanique de la chaleur*, Note W.

lente, afin que l'intensité i du courant électrique soit infiniment petite. La dépense de zinc par seconde étant proportionnelle à i , la quantité de chaleur dégagée proportionnelle à i^2 , cette seconde quantité est infiniment petite par rapport à la première. Le coefficient économique de la machine est donc infiniment voisin de l'unité. Le maximum de rendement est alors atteint.

Ce maximum est atteint pour une infinité de cycles autres que celui qui a été considéré; car la condition suffisante est, comme on vient de le voir, que i soit infiniment petit en même temps que la vitesse de la machine, ou, en d'autres termes, que les conditions de l'équilibre électrique soient remplies à chaque instant. Pour le cas particulier du moteur décrit plus haut, on verra sans peine que le coefficient maximum est atteint quand la condition suivante est remplie : il suffit que le courant reste interrompu pendant une fraction du mouvement, telle que la différence des potentiels électriques sur les conducteurs ee ait changé de signe sans changer de valeur pendant la durée de l'interruption.

Remarquons que la propriété que la surface de mercure possède en vertu de la seconde loi joue dans le moteur électrocapillaire le même rôle que la propriété correspondante de la détente dans les machines thermiques. Quand on permet à la surface du mercure de se contracter, elle exécute un travail mécanique; en même temps, sa différence électrique diminue, ainsi que la constante capillaire qui en dépend, à moins que, par le passage d'un courant, on ne maintienne ces quantités constantes : il y a alors absorption de travail électrique. C'est ainsi que, lorsque l'on permet à une vapeur saturée de se détendre, sa température diminue, ainsi que la force élastique qui en dépend, à moins que, par conduction de chaleur, on ne maintienne ces quantités constantes : il y a alors absorption de chaleur.

3. Le moteur électrocapillaire permet de démontrer expérimentalement, d'une manière directe, la réversibilité des actions qui s'y passent. Au lieu de l'employer à produire un travail, on peut l'employer à produire un courant électrique.

Pour faire l'expérience, on supprime la pile D, et l'on met à sa place un galvanomètre. On imprime alors, avec la main ou avec un moteur quelconque, un mouvement de rotation au volant R. L'aiguille du galvanomètre est déviée, et reste déviée tant que dure la rotation, c'est-à-dire aussi longtemps qu'on le veut.

Vient-on à renverser le sens de la rotation, l'aiguille est déviée encore, et cette fois en sens inverse. L'appareil constitue ainsi un électromoteur et produit un courant aux dépens du travail musculaire qui le maintient en mouvement.

CHAPITRE V.

MESURE DE LA CONSTANCE CAPILLAIRE DU MERCURE DANS UN LIQUIDE CONDUCTEUR.

1. Nécessité de mesurer la constante capillaire en maintenant la différence électrique constante. Exemple numérique d'une détermination. —
2. Explication des perturbations qui se produisent dans les anciennes méthodes. —
3. Remarque relative au cas des liquides non conducteurs et de l'air.

1. On a vu précédemment que la constante capillaire variait avec la différence électrique. On ne peut donc déterminer la constante capillaire à la surface du mercure dans l'eau acidulée que pour une valeur donnée de la différence électrique, de même qu'on ne peut déterminer la tension d'une vapeur que si l'on fixe la température.

L'appareil (*fig. 1*) permet de maintenir la différence électrique constante et de mesurer en même temps la constante capillaire. Comme exemple d'une détermination

de la constante capillaire faite dans ces conditions, qui sont les seules rationnelles, je donnerai les nombres suivants. Ils ont été obtenus avec l'appareil (*fig. 1*) pour cinq positions successives du réservoir A. Ce réservoir, étant relié au tube capillaire GG' par un tube de caoutchouc, pouvait se déplacer verticalement pendant que le tube vertical restait immobile. On déplaçait en même temps le niveau de l'eau acidulée en B, de manière qu'il fût à peu près à la hauteur du ménisque M, afin que la correction due à la pression de l'eau acidulée qui surmonte le ménisque fût très-faible. Les fils α et β se touchaient.

La colonne I contient la hauteur, lue au cathétomètre de la surface horizontale du mercure A ; la colonne II contient la hauteur du ménisque M ; la colonne III contient la hauteur du niveau de l'eau acidulée en B ; la colonne IV contient la correction réduite en mercure due à la pression de l'eau acidulée ; la colonne V contient la dépression corrigée.

I.	II.	III.	IV.	V. ^{mm}
260,8	246,4	250,3	— 0,34	14,10
264,6	250,6	250,3	+ 0,02	14,02
263,7	249,6	250,2	— 0,05	14,05
273,8	260,0	258,4	+ 0,11	13,91
272,2	258,2	258,4	— 0,01	13,99
Moyenne. . . .				14,01

Poids spécifique de l'eau acidulée : 1,105.

Le cathétomètre employé ne donnait que le dixième de millimètre. On voit que les nombres de la colonne V ne diffèrent pas de leur moyenne de $\frac{1}{10}$ de millimètre. Le tube GG' avait un rayon de 0^{mm},32 ; de là résulte, pour la constante capillaire, la valeur 30^{mgr},4 (¹).

(¹) Le même nombre a été trouvé avec un tube de diamètre différent, ce qui est une vérification de la loi de Jurin.

2. La méthode employée ci-dessus ne diffère de la méthode ordinaire que par l'introduction de communications électriques qui maintiennent constante la différence électrique à la surface du ménisque. Ces communications suppriment les perturbations qu'on observe dans l'ancienne méthode et qu'on attribuait à l'action d'impuretés apportées par l'air. L'explication de ces perturbations est maintenant facile; chaque variation de la surface produit une variation de sa différence électrique et de sa constante capillaire (seconde loi). Ce sont ces variations qui constituent les perturbations en question. Supposons, par exemple, qu'avec une pipette on introduise, au fond d'un vase contenant de l'eau ou de l'eau acidulée, une goutte large de mercure, afin d'en mesurer la hauteur et d'en déduire la valeur de la constante capillaire, méthode employée par M. Quincke. Pendant que la goutte se forme, sa surface va en croissant; par suite, sa constante capillaire augmente en même temps que sa différence électrique ⁽¹⁾; cette modification, d'origine mécanique, des propriétés électriques et élastiques de la surface, se dissipe avec le temps d'abord très-vite, puis de plus en plus lentement; et, en effet, on a toujours observé que la constante capillaire du mercure fraîchement introduit diminue d'abord rapidement, puis lentement, avec le temps. Même phénomène quand on introduit le mercure dans un tube où l'on veut observer sa dépression capillaire.

A l'aide de l'électrode B et des fils α et β , on peut vérifier directement le changement de la différence électrique. On met α et β en communication avec les pôles d'un électromètre, et l'on constate que α se charge négativement par rapport à β quand le mercure s'élève dans le tube. En réunissant α et β par l'intermédiaire du fil d'un galva-

(¹) La première quantité peut varier de 0,47 de sa valeur, la seconde peut varier de 0,9 Daniell.

nomètre, la perturbation, et la charge de α disparaissent aussitôt, en même temps que l'aiguille du galvanomètre est déviée, indiquant un courant qui va dans le liquide de A vers B.

3. Si, au lieu d'un liquide conducteur, comme l'eau, on prend un liquide isolant, comme l'huile, on ne peut plus répéter les expériences décrites plus haut, car on ne peut plus fermer le circuit.

Il est remarquable que, dans le cas d'un liquide isolant, les perturbations soient les mêmes que dans l'eau quand le circuit est ouvert; il est naturel de se demander si les lois établies pour l'eau acidulée subsistent dans le cas d'un liquide isolant; aucune méthode actuellement connue ne permet de vérifier alors ces lois. Je me réserve de revenir sur ce point dans un prochain travail.

Je me bornerai ici à signaler un fait : c'est que la constante capillaire du mercure dans l'air est loin d'être une quantité constante.

CHAPITRE VI.

ÉLECTROMÈTRE CAPILLAIRE.

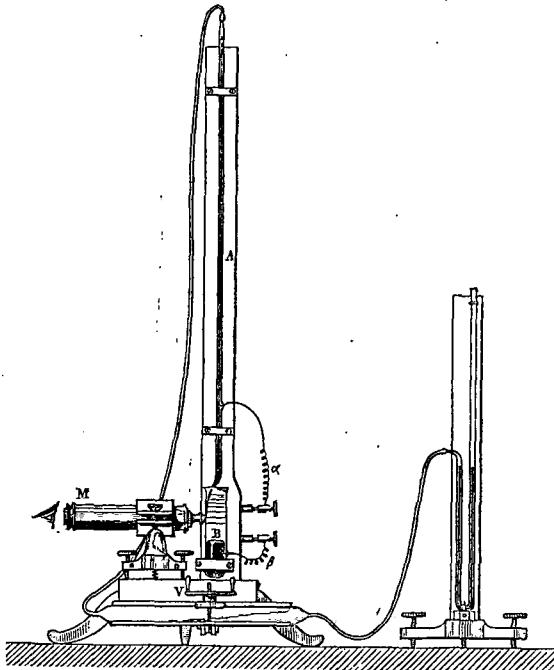
1. Description de l'appareil. — 2. Mode d'emploi. Graduation. — 3. Détermination de quelques forces électromotrices. Exemples numériques. — 4. Propriétés de l'électromètre. Constance. Sensibilité. — 5. Rapidité des indications. Applications de cette propriété. — 6. Les mesures sont indépendantes de la résistance. Expériences sur l'électricité de frottement. — 7. Autres propriétés de l'appareil.

1. L'expérience a montré qu'on pouvait appliquer la loi exposée au Chapitre I^{er} à la mesure des forces électromotrices.

L'*électromètre capillaire* fondé sur ce principe paraît même être le plus sensible et le plus constant des électromètres; il est d'ailleurs d'une grande simplicité de manie- ment. Il ne diffère en aucun point essentiel de l'appareil représenté (*fig. 3*, Chapitre I^{er}).

Un tube de verre ordinaire A (*fig. 10*), de 1 mètre de hauteur et de 7 millimètres de diamètre environ, ouvert aux deux bouts, est soutenu par un support bien solide dans une position verticale. La partie inférieure a été effilée à la lampe en deux fois, de façon que le diamètre

Fig. 10.



intérieur de la partie la plus fine soit réduit à quelques millièmes de millimètre. Cette *pointe capillaire* plonge dans de l'acide sulfurique étendu ($\frac{1}{8}$ d'acide en volumes) contenu dans un tube à réaction B fixé au-dessous du premier tube. Au fond de ce tube B se trouve une masse de mercure.

Dans le tube A, on verse une colonne de mercure assez haute pour que le mercure pénètre par sa propre pression

dans la pointe capillaire (750 millimètres par exemple). Les masses de mercure A et B sont mises en communication avec deux bornes électriques isolées, par l'intermédiaire des fils de platine α et β soudés à ces bornes. Le fil β ne touche pas l'acide du tube B.

La pointe capillaire vient s'appliquer contre la paroi du tube B, afin d'être à portée du microscope M, qui est fixé horizontalement devant ce tube et qui grossit 250 fois. Afin de faciliter la mise au point, ce microscope est porté par un petit trépied à vis calantes. Les pointes des trois vis calantes reposent sur une plate-forme qui fait partie du support de l'appareil. La pointe de l'une de ces vis tourne dans une petite cavité conique; la pointe de la deuxième vis est mobile dans une rainure rectiligne; la pointe de la troisième appuie sur un plan horizontal; un fort ressort à boudin tend à rapprocher le trépied de la plate-forme. Cette disposition permet de mettre au point, et supprime tout ballotement. Le microscope est pourvu d'un réticule, ou mieux encore d'un micromètre oculaire tracé sur verre. Pour obtenir une image nette, il faut que l'axe du microscope soit bien perpendiculaire à la paroi du tube B.

Pour comprimer l'air au-dessus du mercure A, l'appareil porte une presse à vis qu'on manœuvre au moyen de la manivelle V; sous cette presse se trouve un sac de caoutchouc allongé, à paroi épaisse, contenant de l'air. Ce sac communique d'une part avec le haut du tube A, de l'autre avec un manomètre à air libre, disposé à côté de l'appareil.

Après avoir rempli l'appareil, on chasse la bulle d'air qui reste dans la pointe capillaire en comprimant l'air au-dessus de A, de façon à faire sortir même un peu de mercure; pendant cette opération, on met α et β en communication métallique. Cela fait, on rétablit la pression atmosphérique au-dessus du mercure A. Le ménisque M, qui termine le mercure dans la pointe capillaire, s'arrête alors dans une position d'équilibre déterminée, qu'on

peut appeler le zéro de l'appareil. On déplace le microscope de manière à amener le zéro de son micromètre à être tangent à l'image du ménisque; le microscope ne quittera plus cette position. L'appareil est alors installé.

Il est bon de remarquer que le zéro ne devient absolument fixe que quelque temps après le remplissage de l'appareil; il descend très-lentement pendant deux ou trois jours.

2. L'électromètre capillaire a toutes les propriétés d'un électromètre très-sensible. Il peut servir notamment à mesurer des forces électromotrices.

Pour mesurer la force électromotrice d'un élément de pile, par exemple, on fait communiquer son pôle négatif avec α , son pôle positif avec β ; on tourne la manivelle V jusqu'à ce que le ménisque soit revenu au zéro, et on lit au manomètre la valeur de la pression exercée.

La mesure est alors terminée; il reste à convertir en force électromotrice la pression observée. A cet effet, on peut se servir soit d'un tableau dressé d'avance, soit d'une courbe obtenue en portant les forces électromotrices en abscisses et les pressions compensatrices en ordonnées. (Pour la formation de ce tableau, voir Chapitre I^{er}, p. 505.) La formation de ce tableau, qui contient les forces électromotrices en regard des pressions compensatrices qui leur correspondent, constitue une graduation empirique de l'électromètre. Ainsi qu'on l'a vu (p. 506), tous les électromètres capillaires sont comparables, pour une même concentration de l'acide.

Ainsi supposons qu'on ait un appareil où la hauteur de la colonne A soit de 900 millimètres au lieu de 750; on obtiendra sa graduation en multipliant les pressions compensatrices inscrites au tableau (p. 507) par le rapport $\frac{900}{750}$. Si simple que soit ce calcul de réduction, il est aussi court et plus direct de refaire soi-même la graduation, à condition qu'on possède une boîte de résistances bien construite.

Je ferai encore observer qu'il suffit pour la graduation de l'électromètre de faire varier la force électromotrice de zéro à $\frac{1}{2}$ Daniell; on peut toujours ramener la grandeur à mesurer à être moins que $\frac{1}{2}$ Daniell; car la force électromotrice à mesurer, si grande qu'elle soit, est toujours égale à un nombre entier de Daniells plus ou moins une fraction moindre que $\frac{1}{2}$. En opposant un ou plusieurs Daniells à l'élément qu'on étudie, on obtient une différence qu'on mesure et qui est moindre que $\frac{1}{2}$ Daniell. Il y a avantage à opérer ainsi : l'instrument est plus sensible dans cet intervalle, et la courbe est facile à construire, parce qu'elle s'éloigne peu d'une ligne droite.

3. Voici quelques exemples de déterminations numériques.

*Mesure de la force électromotrice d'un élément
Leclanché.*

Le pôle charbon du Leclanché communiquant avec le pôle cuivre du Daniell, on met le zinc du Daniell en communication avec β , le zinc du Leclanché avec α . Le mercure sort du champ. On tourne la manivelle V jusqu'à ce que le mercure soit ramené au zéro. Le manomètre marque 270^{mm},5 de mercure. La force électromotrice inscrite en face de ce nombre (p. 508) est $e = 0,450$: donc

$$1 \text{ Leclanché} = 1,450 \text{ Daniell.}$$

*Mesure de la force électromotrice d'un élément Daniell
chargé avec de l'acide.*

Un élément Daniell chargé avec de l'acide est opposé à un élément chargé avec du sulfate de zinc, c'est-à-dire que, les pôles cuivre communiquant entre eux, le zinc de l'élément normal communique avec α , le zinc de l'autre élément avec β . Le mercure étant ramené au zéro au moyen

de la manivelle V, le manomètre marque 52 millimètres. La force électromotrice correspondante est 0,061. Donc l'élément chargé avec de l'acide a une force électromotrice égale aux 0,939 de la force électromotrice de l'élément normal.

Mesure de la force électromotrice d'un élément zinc amalgamé-sulfate de zinc-zinc ordinaire.

Le zinc amalgamé communique avec α , le zinc ordinaire avec β . On ramène le mercure au zéro en tournant la manivelle V. Le manomètre indique 8 millimètres de pression. La force électromotrice est 0,0081 Daniell.

L'électromètre capillaire a servi à faire un grand nombre de mesures; il a servi notamment à répéter les mesures de forces électromotrices de piles antérieurement faites par M. Bunsen, et la série des expériences de M. du Bois-Reymond sur les courants musculaires et nerveux.

4. La constance des indications de l'électromètre capillaire a toujours été parfaite. Lorsqu'on charge l'appareil, le mercure est chassé du zéro; lorsqu'on le décharge en reliant α et β par un fil de métal, le mercure revient immédiatement et exactement au zéro. Cette constance reste parfaite, quelles que soient la pression et la force électromotrice employées.

La sensibilité de l'appareil varie avec ses dimensions; elle dépend de la hauteur de la colonne A et de la forme plus ou moins cylindrique de la pointe capillaire.

En effet, la pression compensatrice qui correspond à une force électromotrice donnée est, d'après la théorie de l'appareil, proportionnelle à cette hauteur. Pour 750 millimètres de hauteur la pression compensatrice de 0,500 Daniell est 288 millimètres de mercure; pour 1 mètre de hauteur la pression compensatrice serait de 360 millimètres de mercure.

La forme de la pointe capillaire détermine la sensibilité à un autre point de vue; de cette forme dépend la variation minima de la force électromotrice qui produit un déplacement visible de la colonne de mercure. Si une portion de cette pointe était exactement cylindrique, l'équilibre du ménisque y serait instable pour toute valeur de la constante capillaire; dans une portion de la pointe où la section méridienne serait une hyperbole équilatère dont le paramètre aurait une valeur très-petite, facile d'ailleurs à calculer, l'équilibre serait indifférent pour une valeur déterminée de la constante capillaire, instable pour les valeurs voisines de celle-ci. Dans une pointe un peu plus conique, l'équilibre est stable et la sensibilité très-grande.

En fait, cette dernière condition, la plus favorable au fonctionnement de l'appareil, se trouve réalisée d'elle-même dans la pratique; elle exige une pointe conique, mais extrêmement près d'être cylindrique. Or une pointe très-fine s'obtient en étirant très-vivement et remplit par suite la condition énoncée.

Aussi tous les électromètres capillaires sur lesquels j'ai expérimenté ont-ils une sensibilité qui est de l'ordre des dix-millièmes d'un Daniell.

Voici un exemple numérique relatif à un appareil particulier.

Le micromètre oculaire porte 30 divisions; on intercale entre α et $\beta \frac{1}{80}$ Daniell, le mercure se déplace de 28 divisions. Un déplacement de 1 division correspondrait donc à $\frac{1}{28.60}$ Daniell = $\frac{1}{1680}$ Daniell. Les divisions étaient assez séparées pour qu'on pût estimer une fraction de leur intervalle, par exemple $\frac{1}{6}$. Cette fraction correspondrait donc à $\frac{1}{1680.6} = \frac{1}{10080}$ Daniell.

5. Les indications données par l'appareil sont extrême-

ment promptes, c'est-à-dire que les mouvements du mercure sont le plus souvent assez rapides pour qu'on ne puisse les suivre de l'œil; on peut charger et décharger l'appareil plusieurs fois par seconde; les mouvements du mercure suivent les variations de la charge; on peut rendre les oscillations assez rapides pour qu'on ne puisse plus les compter.

Cette propriété de l'électromètre capillaire est précieuse quand on veut étudier un phénomène électrique de courte durée, ou variable avec le temps; les phénomènes de ce genre échappent aux instruments employés jusqu'ici (électromètre Thomson, galvanomètres). J'en citerai quelques exemples.

On connaît le phénomène de la variation négative du courant nerveux, lorsque le nerf est tétanisé; au contraire une irritation momentanée du nerf ne produit aucun effet sur le galvanomètre. Avec l'électromètre capillaire on constate la variation négative qui accompagne l'irritation simple.

L'électromètre étant mis en communication avec deux fils de platine qui ont servi à la décomposition de l'eau, on peut suivre d'une manière continue la déperdition graduelle de la charge; on peut suivre de même la formation lente du résidu de charge, c'est-à-dire de la charge qui se reforme lentement après que les deux fils ont été déchargés par l'intermédiaire d'un fil métallique.

6. Les mesures fournies par l'électromètre capillaire sont indépendantes de la résistance électrique de l'appareil dont on mesure la force électromotrice; on peut supposer cette résistance aussi variable et aussi grande que l'on voudra: ni la mesure de la force électromotrice ni la sensibilité n'en sont affectées; on sait qu'avec les méthodes où l'on emploie un galvanomètre la sensibilité est en raison inverse de la résistance.

En effet, l'électromètre capillaire mesure, non pas

l'intensité d'un courant, mais la différence de potentiel qui existe entre ses pôles, l'équilibre électrique étant établi. C'est pourquoi il faut l'appeler *électromètre*.

L'appareil a d'ailleurs toutes les propriétés d'un électromètre ordinaire extrêmement sensible. Dans les expériences décrites plus haut, il servait à mesurer la tension libre aux pôles d'une pile ou d'un appareil quelconque; mais il va sans dire qu'il obéit aussi à l'influence exercée à distance par un corps électrisé.

Ainsi β communiquant avec la terre, α étant isolé, on approche de α un corps électrisé, un bâton de résine frotté par exemple; la colonne de mercure est soulevée; on éloigne le bâton, le mercure revient au zéro, et ainsi de suite; on peut opérer à distance, et agiter le bâton de résine aussi vite que l'on voudra; la colonne de mercure suit tous ses mouvements.

7. On peut faire sur l'électromètre capillaire lui-même deux expériences curieuses, qui sont des conséquences et des vérifications de la deuxième loi (Chapitre II).

Lorsque α et β sont en communication métallique, le mercure dans la pointe capillaire est extrêmement mobile. En pressant avec le doigt le sac en caoutchouc qui produit les pressions compensatrices, on voit qu'on le fait osciller sans effort. Mais, si l'on isole α de β , cette mobilité disparaît tout à coup: il semble que le liquide devienne visqueux.

Deuxième expérience. α et β étant en communication métallique l'un avec l'autre, on tourne la manivelle V de manière à comprimer l'air, jusqu'à ce que le mercure sorte rapidement par l'extrémité de la pointe. Si alors on supprime la communication métallique entre α et β , l'écoulement s'arrête brusquement; il reprend si l'on rétablit la communication, et ainsi de suite.

Dans l'une et l'autre expérience on peut s'assurer di-

rectement, au moyen d'un électromètre auxiliaire, que l'arrêt du mouvement est dû à l'électrisation que le mouvement a produite en vertu de la deuxième loi.

CHAPITRE VII.

THÉORIE DES TOURBILLONS DÉCOUVERTS PAR GERBOIN.

1. Historique. — 2. Extension de l'analyse de Laplace au cas d'une surface en mouvement. — 3. Application à l'étude des tourbillons.

Les lois expérimentales énoncées plus haut ont été démontrées pour le cas de l'équilibre; elles relient les conditions de l'équilibre mécanique aux conditions de l'équilibre électrique. On n'a considéré, dans ce qui précède, que le cas où il y a repos, ou bien où la surface subit une déformation infiniment lente.

Ces lois permettent également d'expliquer les phénomènes de mouvement dont il nous reste à parler, et qui ont été découverts depuis longtemps.

1. Henry, de Manchester, observa en 1800 ⁽¹⁾ que du mercure qu'il employait comme électrode positive dans la décomposition de l'eau changeait de forme tout en se ternissant. En 1801, Gerboin ⁽²⁾ découvrit un nouveau phénomène. Lorsque le courant de la pile traverse de l'eau pure ou acidulée placée au contact du mercure, cette eau est violemment agitée par des tourbillons qu'on peut mettre en évidence au moyen d'une poudre inerte en suspension dans l'eau (sciure de bois ou cire d'Espagne); ces tourbillons sont à poste fixe, tant qu'on ne déplace pas les fils qui amènent le courant. En 1809, Erman ⁽³⁾ reprit l'étude de ces tourbillons; il en dessina la forme, parfois très-complexe. Ainsi les deux électrodes en platine étant voi-

⁽¹⁾ *Gilberts Annalen*, t. VI, p. 270.

⁽²⁾ *Annales de Chimie et de Physique*, t. XLI, p. 196, 1801.

⁽³⁾ *Gilberts Annalen*, t. XXXII, p. 261, 1809.

sines du mercure et le courant étant énergique, on voit à la surface du mercure des courants qui divergent à partir des électrodes, pour se heurter tout le long d'une ligne fermée qui les sépare, et y former ce qu'on peut appeler une barre liquide; cette ligne forme parfois sur le mercure le sommet d'une arête saillante. Erman observa aussi, le premier, qu'une goutte de mercure placée ainsi entre les deux électrodes sur un fond rugueux se déplace en se rapprochant de l'électrode négative. L'oxydation du mercure par l'effet du courant vient ordinairement compliquer le phénomène.

J.-F.-W. Herschel (¹), en 1824, reprit l'étude des tourbillons de Gerboin. Il remplaça le mercure par un alliage étain-plomb-bismuth fondu sous de l'eau sucrée. Gore (²) employa plus tard du bismuth, du plomb, du cadmium et de l'étain fondu sous du cyanure de potassium; tous ces métaux liquides se comportent comme le mercure, tandis qu'un métal solide (le platine) ne donne rien. Herschel vit clairement deux faits essentiels : 1^o tous les points de la surface du mercure ont une vitesse tangentielle, tandis que la forme de la surface reste invariable. Cette vitesse, en se communiquant latéralement et par frottement au reste du liquide, y produit des remous, des tourbillons (ce sont les tourbillons de Gerboin). Quand il y a frottement de la surface contre le fond rugueux du vase, le globule de mercure progresse par un effet de réaction; 2^o les produits solides d'oxydation qui peuvent se produire se comportent comme des corps purement inertes; ils peuvent former une pellicule qui empêche la communication latérale du mouvement d'avoir lieu, mais ils ne peuvent ni produire ni empêcher le mouvement de la surface.

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXVIII, p. 280, et *Philosophical Transactions*, p. 162, 1824.

(²) *Phil. Mag.* [4], t. XIX, p. 149, 1860.

Draper⁽¹⁾, en 1845, observa que la dépression que subit le mercure dans un tube capillaire plein d'eau diminue pendant le passage d'un courant électrique allant de l'eau au mercure; ce physicien admit comme explication que l'eau acquiert pendant le passage du courant la propriété de mouiller le mercure. C'était là une erreur; l'eau mouille le mercure, même avant qu'on ne fasse passer de courant; en outre la dépression ne reprend pas sa valeur primitive dès que l'on interrompt le circuit. Draper regarde comme vraisemblable « l'identité des forces capillaires et électriques. »

Paalzow⁽²⁾ attribue le mouvement des électrodes à ce que l'eau mouille plus ou moins bien la surface du mercure suivant que cette surface est oxydée ou désoxydée par l'action du courant. A l'appui de cette explication, Paalzow apporte des expériences nouvelles : l'acide chromique (corps oxydant) produit l'effet d'un courant qui entrerait par le mercure; l'hyposulfite de soude produit l'effet contraire. Un cristal d'acide chromique jeté dans l'eau au voisinage d'un globule de mercure s'y dissout en produisant des tourbillons comme dans l'expérience de Gerboin. Ces expériences de Paalzow peuvent servir de type à une série nombreuse d'expériences où l'emploi du courant est remplacé par l'introduction de substances étrangères dans le mercure ou bien dans l'eau : par exemple, par l'introduction dans le mercure de potassium ou d'autres métaux. Nous n'avons pas à en donner ici l'explication. On trouvera dans les auteurs déjà cités, dans ceux ajoutés en note⁽³⁾ et dans l'ouvrage de

(¹) *Philosophical Magazine* [3], t. XXVI, p. 185, 1845, et *Annales de Poggendorff*, t. LXVII, p. 284.

(²) *Annales de Poggendorff*, t. CIV, p. 419, 1858.

(³) RUNGE, *Annales de Poggendorff*, t. VIII, p. 107, 1826, t. XV, p. 95, t. XVI, p. 304, t. XVII, p. 472. — SÉRULLAS, *Annales de Chimie et de Phy-*

M. Wiedemann (*Galvanismus*, t. I, p. 542; 1872), la description de ces expériences.

M. Quincke ⁽¹⁾ regarde le mouvement des électrodes de mercure comme un phénomène capillaire dû au dépôt d'une couche plus ou moins épaisse d'hydrogène libre et gazeux mis en liberté par le courant.

2. L'explication exacte du phénomène des vitesses tangentielles possédées par une surface liquide de forme invariable exige qu'on étende la démonstration de la formule de Laplace au cas du mouvement.

PROBLÈME. — *Trouver l'expression des forces qui agissent sur un élément d'une surface liquide.*

Le cas le plus général est celui où il y a mouvement et où la tension n'est pas la même en tous les points de la surface. J'imagine, tracées sur la surface, des lignes d'égale tension infiniment rapprochées, et je considère un élément de surface rectangulaire infiniment petit, découpé sur la surface par quatre plans normaux, orientés de telle façon que deux côtés opposés σ du rectangle appartiennent à deux lignes d'égale tension, les côtés σ' étant perpendiculaires aux premiers. Soient R et R' les rayons de courbure des côtés σ et σ' ; α et α' leurs angles de contingence; on a

$$\sigma = R\alpha, \quad \sigma' = R'\alpha'.$$

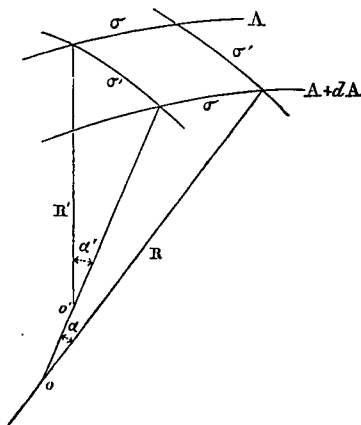
La composante normale des forces qui agissent sur l'élément de surface $\sigma\sigma'$ est la somme de plusieurs termes. Le premier est la composante normale des actions exercées

sique, t. XXXIV, p. 192, 1827. — DAVY, *Philosophical Transactions*, t. XV, p. 135, et *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXXIII, p. 315, 1826. — GORE, *Philosophical Magazine* [4], t. XIX, p. 149, 1860, t. XXII, p. 555, t. XXIV, p. 401 et 403. — STOKES, *Philosophical Magazine*, t. XXIV, p. 404.

(¹) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXIX, p. 70, 1870, et t. CLIII, p. 261, 1874.

sur la surface de l'élément par les corps qu'elle limite. Soit $p\sigma\sigma' = pR\alpha R'\alpha'$ cette composante. Le reste de la surface exerce sur l'élément $\sigma\sigma'$ des actions qui peuvent être remplacées par des forces tangentielles (je suppose la surface parfaitement *flexible*). Les actions le long de σ ont une résultante égale à $A\sigma = AR\alpha$, normale à σ et tangente à la surface. La projection de cette résultante sur la normale à

Fig. 11.



la surface est $AR\alpha \frac{\alpha'}{2}$; de même le côté parallèle à σ fournit le terme $(A + dA)R\alpha \frac{\alpha'}{2}$. La tension variant d'une manière *continue* le long de la surface, dA est négligeable devant A . Les forces qui agissent le long des côtés $\sigma'\sigma'$ ont pour projections deux termes égaux chacun à $A'R'\alpha' \frac{\alpha}{2}$, A' étant une valeur moyenne de la tension le long de $\sigma'\sigma'$ et infiniment peu différente de A . La composante N suivant la normale est égale à la somme de ces quatre projections. On a donc, en mettant $RR'\alpha\alpha'$ en facteur commun et en

tenant compte des signes,

$$N = RR' \alpha \alpha' \left[p - A \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right) \right].$$

Les actions exercées par le reste de la surface sur l'élément $\sigma\sigma'$ ont pour composantes tangentielles, suivant σ' et σ , σdA et O . Soient $T\sigma\sigma'$ et $T'\sigma\sigma'$ les composantes de toutes les autres forces (frottement, etc.) comptées suivant les mêmes directions. Les composantes totales suivant ces directions sont

$$T_1 = T\sigma\sigma' - \sigma dA,$$

$$T_2 = T'\sigma\sigma'.$$

N , T_1 et T_2 sont les expressions cherchées.

De là les conséquences suivantes :

1° Les conditions d'équilibre d'une surface liquide, sur laquelle n'agit aucune force tangentielle extérieure, sont $dA = 0$ et $N = 0$. La dernière de ces conditions est l'équation de Laplace. La première exprime que la tension A est la même en tous les points de la surface; elle équivaut à deux équations. Ces trois équations doivent donc être satisfaites pour tous les points de la surface; elles sont d'ailleurs suffisantes, car on voit aisément que les actions considérées ont une somme de moments nulle par rapport à un axe quelconque.

2° L'équation de Laplace, $N = 0$, exprime que l'accélération normale de l'élément considéré est nulle. Elle est satisfaite dans le cas où la vitesse de l'élément de surface est dirigée suivant la tangente à la surface.

3° L'accélération tangentielle de l'élément est celle qui serait due à l'action simultanée des forces extérieures et d'une force tangentielle dirigée suivant σ' , c'est-à-dire perpendiculaire aux lignes d'égale tension et égale à la dérivée $\frac{dA}{\sigma'}$.

3. Les tourbillons découverts par Gerboin sont précisé-

ment la réalisation du cas où l'équation de Laplace est seule vérifiée, tandis que les autres conditions d'équilibre ne le sont pas.

Lorsqu'une goutte de mercure est en contact avec de l'eau acidulée traversée par le courant de la pile, une partie du courant entre dans le mercure par certains points de la surface, en sort par d'autres, et produit en ces différents points différentes forces électromotrices de polarisation. Supposons l'état stationnaire établi. Si l'on considère les lignes d'égale différence électrique qu'on pourrait alors tracer sur la surface, ces lignes sont en même temps, d'après la première loi (Chapitre I^{er}), des lignes d'égale tension capillaire; donc, d'après la remarque faite plus haut, chaque point de la surface devra avoir une vitesse tangentielle perpendiculaire à ces lignes d'égale tension. On peut prévoir le sens et la position des courants liquides. En un point a de la surface, voisin du fil positif, la différence électrique est maximum; en un point b , elle est minimum; elle varie d'une manière continue entre ces deux points. Si cette valeur en a est au plus égale à la valeur m , qui donne la constante capillaire maximum, tous les points de la surface parcourent des trajectoires dirigées de b vers a ; c'est l'un des cas décrits plus haut.

Si la valeur de la différence électrique en a surpasse m , la constante capillaire a sa valeur maximum le long d'une courbe qui sépare a de b . Dans ce cas, le phénomène est celui de la barre liquide signalée plus haut. Tous les points de la surface décrivent des trajectoires, qui partent d'une part de a , d'autre part de b , pour aller rencontrer orthogonalement la ligne m . La ligne m est la ligne de rencontre de deux courants superficiels, qui ont des vitesses de sens contraires. Cette ligne forme l'arête saillante d'une petite barre liquide produite par cette rencontre. Si l'on opère avec de l'eau contenant $\frac{1}{6}$ de volume d'acide sulfurique, la ligne (m) est celle pour laquelle la force électromotrice de polarisation est de 0,9 Daniell (p. 507).

RÉSUMÉ.

Deux lois distinctes ont été démontrées par l'expérience. La première (Chapitre I) relie la constante capillaire à la différence électrique. La seconde (Chapitre II) relie la variation de la différence électrique aux variations de l'aire de la surface.

Ces deux lois, établies séparément par l'expérience, sont rattachées entre elles par un lien théorique essentiel.

On a montré (Chapitre II), rigoureusement et sans hypothèse, que dans l'expérience de l'entonnoir, laquelle repose sur la seconde loi, du travail électrique serait créé de rien si l'on n'admettait pas la première loi.

Dans la théorie mathématique du Chapitre III, cette relation a été établie de nouveau sous forme analytique; cette analyse repose sur deux principes : 1° conservation de l'énergie; 2° conservation des quantités d'électricité. Aucune hypothèse, d'ailleurs, n'a été invoquée, ni dans cette analyse ni dans le reste du présent travail; c'est pour n'en pas introduire que je me suis abstenu de donner une théorie physique, une explication des propriétés qui ont été observées (1).

Le moteur électrocapillaire décrit Chapitre IV montre directement : 1° qu'une quantité indéfinie de travail électrique peut être convertie en travail mécanique par l'intermédiaire de la capillarité; 2° que les phénomènes décrits plus haut sont *réversibles*.

(1) L'hypothèse qui attribue la variation de la différence électrique aux électrodes à l'action chimique du courant (d'où les noms de *polarisation par l'hydrogène, par l'oxygène*) n'a été ni invoquée, ni discutée dans le présent travail; j'essayerai ailleurs de montrer que l'action chimique et le phénomène électrique peuvent être produits *séparément*.

Si l'on compare ces phénomènes à ceux de la Thermodynamique, on voit que la première loi répond à la loi de la dilatation des corps par la chaleur, et la seconde loi à celle du refroidissement pendant la détente.

La première loi a reçu deux applications : 1^o mesure de la constante capillaire ; cette mesure était jusqu'à présent illusoire (Chapitre V) ; 2^o mesure des forces électromotrices. L'électromètre décrit au Chapitre VI est de beaucoup le plus précis des électromètres actuellement connus.

Le Chapitre VII contient l'explication des tourbillons décrits par Gerboin. Le principe qui a servi à les expliquer paraît susceptible de quelques applications ultérieures.

NOTES.

NOTE A. — *Remarque sur l'angle de raccordement.*

L'angle de raccordement entre le mercure et le verre, sous l'eau pure ou acidulée, est égal à zéro, à condition toutefois que la paroi du verre soit mouillée. Cette condition n'est remplie par l'eau pure que pendant quelques instants ; avec l'eau acidulée, elle l'est pendant plusieurs heures et même pendant plusieurs jours. Lorsque le moteur décrit plus haut est resté longtemps sans fonctionner, il est bon de soulever un instant les faisceaux de verre B hors du mercure, afin de les faire mouiller de nouveau par l'eau acidulée. La même condition se trouve remplie pour l'électromètre après une première déviation fournie par l'instrument.

NOTE B. — *Sur une précaution à prendre lorsqu'on veut vérifier la première loi.*

Dans les Chapitres I et VI on a constamment supposé

que le fil α est en communication avec le pôle *négalif* de la force électromotrice intercalée entre α et β . Si cette force électromotrice est très-faible, on peut, sans inconvénients, intervertir les communications; on constatera alors que la courbe (p. 507) se continue au-dessous de l'axe des x ; mais, si cette force électromotrice est, par exemple, un Daniell, il est interdit de faire communiquer le pôle cuivre avec α , si l'on ne veut mettre l'appareil hors de service, du moins pour quelque temps. En effet, la force électromotrice développée dans ce cas par le courant à la surface M (polarisation par l'oxygène) atteint un maximum inférieur à un Daniell; le courant continue donc à passer quand ce maximum est atteint, et cela jusqu'à ce que la force électromotrice qui se développe à la surface de B rétablisse l'équilibre électrique : en même temps le mercure en A est oxydé. Or, du moment que la force électromotrice x_0 en B cesse d'être constante, la valeur de x ne peut plus être déterminée (voir p. 500 et 502). Le zéro de l'appareil a été déplacé.

NOTE C. — *Sur la mesure numérique du coefficient X.*

Des mesures exécutées pour déterminer la valeur numérique de X (Chapitre III) ont montré que X est indépendant de s ; cette valeur n'a pu être déterminée que d'une manière approchée et par défaut. Cela tient à ce que les valeurs de x se rapprochent, avec le temps, d'une valeur constante x_0 , et cela d'autant plus rapidement qu'elles en sont plus éloignées; cette sorte de déperdition de la charge a pu être exactement compensée lors de la vérification de la première loi. L'étude en paraît être encore trop complexe pour être abordée ici.

.....