SUR LA FORMULE DE HELMHOLTZ RELATIVE A LA FORCE ÉLECTROMOTRICE
D'UNE PILE ;

Par M. WITOLD BRONIEWSKI.

William Thomson ⁽²⁾ avait admis que toute la chaleur qui est dégagée par la réaction chimique de la pile se transforme en travail. Il détermina ainsi la force électromotrice de la pile par la formule :

$$E = 0,0433Q,$$

E étant la force électromotrice en volts, et Q la chaleur de réaction de la pile (gr. cal.) rapportée à un équivalent électrochimique.

Cette formule ne donnait que des résultats approximatifs (Boscha, Edlund, Braun). Tantôt l'énergie transformée en travail était plus petite que celle présumée par la formule et la pile s'échauffait, tantôt plus grande, et la pile se refroidissait alors en puisant le surplus d'énergie de la chaleur ambiante.

Helmholtz ⁽³⁾ modifia la formule précédente en supposant : que l'énergie potentielle chimique se compose de deux parties dont une (libre) peut se transformer en travail, l'autre (dépendante) ne peut se

⁽¹⁾ C. DAVUÈRE, *loc. cit.*

⁽²⁾ THOMSON, *Phil. Mag.*, 4^e série, t. II, p. 429; 1851.

⁽³⁾ HELMHOLTZ, *Berl. Ber.*, 1882, p. 22 et 825; *J. de Phys.*, 2^e série, t. III, p. 396; 1884.

transformer qu'en chaleur; que le principe de Carnot est applicable aux piles réversibles, dans lesquelles on ne considère que l'énergie libre.

Helmholtz arrive ainsi à la formule :

$$E = 0,0433Q + T \frac{dE}{dT},$$

où T est la température absolue de la pile.

Si l'on traite la relation algébriquement en admettant que $\frac{dE}{dT}$ peut être aussi bien positif que négatif, la formule de Helmholtz s'accorde bien avec les données expérimentales (Czapski, Gockel, Jahn), mais alors son interprétation physique ne s'accorde plus avec les principes qui ont servi à son établissement.

Ainsi, lorsque le coefficient de température $\frac{dE}{dT}$ est positif, ce qui a souvent eu lieu, l'énergie « libre » transformée en travail est plus grande que l'énergie dégagée par la réaction chimique, alors qu'elle devrait être égale à la différence de celle-ci et de l'énergie « dépendante ».

D'autres piles sont en contradiction avec le principe de Carnot tout en suivant la formule de Helmholtz. La pile de Bugarszky ⁽¹⁾, par exemple, fonctionne en donnant naissance à une réaction endothermique. L'énergie est puisée dans la chaleur ambiante qui se transforme ainsi simultanément en travail (3,78 calories par équivalent) et en énergie chimique (1,64 calorie), ce qui n'aurait pas pu avoir lieu si le principe de Carnot était applicable aux piles.

Ces faits m'ont poussé à vérifier l'établissement de la formule de Helmholtz et j'ai pu constater qu'elle pouvait être déduite sous une forme plus générale sans admettre ni l'existence de deux genres d'énergie, ni l'application du principe de Carnot.

La seule hypothèse que nous ferons est la suivante :

Si une pile pouvait fonctionner au zéro absolu, toute son énergie chimique serait transformée en travail, ou autrement dit, nous admettrons que le principe de W. Thomson serait exact au zéro absolu.

⁽¹⁾ BUGARSZKY, *Zs. anorg. Chem.*, t. XIV, p. 145; 1897. — La réaction de la pile est $\frac{1}{2} \text{Hg}^2\text{Cl}^2 + \text{KOH} = \frac{1}{2} \text{Hg}_2\text{O} + \text{KCl}$.

Cette hypothèse est, *a priori*, très plausible, car, à la température du zéro absolu les effets parasites (effet Peltier et Thomson) s'annulent et n'auraient pu absorber de l'énergie de la pile ; d'autre part, la pile n'aurait pas pu emprunter de l'énergie aux corps ambiants, ceux-ci ne possédant plus d'énergie calorifique.

La force électromotrice de la pile, déterminée ainsi au zéro absolu, varie avec la température suivant une fonction différente pour chaque pile. Cette fonction peut toujours être exprimée par une formule expérimentale d'un nombre de termes suffisant :

$$(1) \quad \mathbf{E} = a_0 + a_1 \mathbf{T} + a_2 \mathbf{T}^2 + \dots + a_n \mathbf{T}^n$$

T désignant la température absolue et $a_0, a_1, \dots, a_n$ des coefficients.
Déterminons ces coefficients.

Si $T = 0$, $E = a_0$, donc, suivant l'hypothèse :

$$(2) \quad a_0 = 0,04330.$$

Pour déterminer les autres coefficients, nous allons différencier n fois l'équation (4) :

[illegible]

Nous avons ainsi n équations qui nous permettent de déterminer la valeur de $a_1, a_2, \dots, a_n$.

En substituant ces valeurs dans la formule (4), nous obtenons l'expression :

$$(4) \quad E = 0,0433Q + T \frac{dE}{dT} - \frac{T^2}{2} \frac{d^2E}{dT^2} + \frac{T^3}{3.2} \frac{d^3E}{dT^3} - \dots \pm \frac{T^n}{n \dots 3.2} \frac{d^n E}{dT^n}$$

Si l'on se borne aux deux premiers termes, les autres étant très petits, on retombe sur la formule de Helmholtz.

L'expression ainsi obtenue est très générale, elle peut s'appliquer à toutes les propriétés physiques ayant une expression commune au zéro absolu. Par exemple la résistance électrique des métaux s'an-

nule pour le zéro absolu et peut s'exprimer pour tous les métaux par la même formule (4), si on y annule le premier terme.

Seulement le premier terme de la formule (4) a une valeur théorique, les autres ne forment qu'une identité avec la formule expérimentale, et on y retrouve ce qu'on a mis par les coefficients expérimentaux.

Aussi notre formule et la formule de Helmholtz ne peuvent servir qu'à vérifier l'hypothèse que nous avons admise, lorsqu'on connaît la variation de la force électromotrice avec la température, mais elles ne permettent pas de déterminer d'avance cette force électromotrice.

La formule que nous venons d'établir conduit pratiquement aux mêmes résultats que la formule de Helmholtz, mais elle a l'avantage d'être plus générale et surtout de se déduire facilement d'une hypothèse qui reste d'accord avec les conséquences physiques qu'on peut tirer de la formule.