COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,

PUBLIÉS,

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835,

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS.

TOME DEUX-CENT-VINGT-SIXIÈME.

JANVIER — JUIN 1948.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1948

plus de 1000 MeV, quoique très important, ne peut être considéré comme définitif. Cette présence de mésons π exigerait une vie moyenne nettement plus grande que les 10^{-8} secondes généralement admises.

On peut obtenir la valeur des masses en comparant les limites expérimentales du domaine d'impulsion des particules arrêtées avec les limites théoriques déduites de la relation impulsion-parcours. D'après la figure on prendra $m = 210$ unité de masse pour le méson léger et $m = 300$ pour le méson lourd. Si l'on admet sur les limites expérimentales une erreur de ± 10 MeV, l'erreur probable sur la masse sera de ± 20 unités de masse. Si l'on adopte, au contraire, l'hypothèse que tous les résultats sont dus à des fluctuations dans la mesure d'une masse unique, on sera conduit à lui donner une masse 250, nettement divergente de celle obtenue par Fretter [3].

CHIMIE PHYSIQUE. — *Piles à hydrogène empruntant leur énergie au milieu ambiant.* Note [*] de M. **Vasilesco Karpen**, présentée par M. Aimé Cotton.

Nous avons décrit précédemment [1] une pile électrique dont les électrodes sont l'une une feuille de platine platiné noir, l'autre une feuille de platine poli et l'électrolyte de l'eau en contact avec l'atmosphère. La force électromotrice, d'environ 0,25 volt, le platine platiné étant positif, varie peu avec la pression de l'air. Cette pile est une pile de concentration à oxygène, la concentration de ce gaz étant plus forte à la surface du platine platiné qui attire les molécules d'oxygène plus que ne le fait le platine poli.

Il était naturel de penser que si l'on remplaçait l'oxygène par l'hydrogène, on obtiendrait une pile de concentration à hydrogène, *le platine platiné devant être cette fois négatif.* Cependant la force électromotrice des piles de cette sorte à différents électrolytes, et des pressions d'hydrogène comprises entre 1/4 et 3/4 d'atmosphère était nulle ou insignifiante. Aussitôt après l'introduction de l'hydrogène et le scellement de l'ampoule contenant la pile, la force électromotrice s'élève bien, et atteint assez rapidement 0,7 volt; mais elle baisse ensuite graduellement et s'annule au bout de quelques jours.

Si pourtant, la pression d'hydrogène descend au-dessous de 1/20e d'atmosphère, la valeur finale de la force électromotrice augmente à mesure que la pression diminue, atteignant 0,16 volt pour une pression d'environ 3^{cm} d'eau (3/1000e d'atmosphère). On obtient les mêmes résultats si l'on remplace le platine par l'or ou le mercure.

La valeur élevée de la force électromotrice, aussitôt après l'introduction de

---

(3) *Phys. Rev.*, 70, 1946, p. 625.

(*) Séance du 12 avril 1948.

(1) *Comptes rendus*, 218, 1944, p. 228.

l'hydrogène, vient du fait qu'il n'est guère possible de débarrasser complètement d'oxygène les parois de l'ampoule, l'électrolyte et l'hydrogène. A l'électrode en platine platiné l'oxygène restant disparaît rapidement, le platine platiné catalysant sa combinaison avec l'hydrogène, de sorte qu'il se forme transitoirement une pile de Grove à hydrogène et oxygène (il suffit d'une très faible proportion d'oxygène pour annuler, à l'électrode en platine platiné, l'effet de l'hydrogène); mais à la longue l'oxygène finit par disparaître entièrement de l'ampoule, et la force électromotrice s'annule ou s'établit à une valeur déterminée par la pression de l'hydrogène.

Quel est l'effet de la pression ou de la concentration de l'hydrogène dans l'électrolyte, sur la valeur de la force électromotrice?

Les piles à hydrogène (comme celles à oxygène) sont, suivant notre théorie [1], des piles de concentration à électrons $(\bar{e})$, qui proviennent de la dissociation de l'hydrogène suivant l'équilibre $H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2\bar{e}$. Les électrodes se trouvent donc couvertes de minces couches d'électrolyte où la concentration $\mathcal{E}_{pt}$ des électrons à la surface de platine platiné est supérieure à la concentration $\mathcal{E}_p$ à la surface du platine poli. Suivant notre théorie la force électromotrice de la pile, différence entre les potentiels des électrodes par rapport à l'électrolyte de concentration électronique $\mathcal{E}$, est

$$E = RT\left[ln\frac{\mathcal{E}_{pt}+a}{\mathcal{E}_p+b} + ln\frac{\mathcal{E}_p-c}{\mathcal{E}_{pt}-d} + ln\frac{\mathcal{E}+d}{\mathcal{E}+c}\right],$$

a, b, c, d étant les variations des concentrations d'un côté et de l'autre des surfaces de séparation des milieux intervenant dans le phénomène, métal-couche adjacente, couche adjacente-reste de l'électrolyte. Ces variations sont dues à la diffusion compensée existant entre deux milieux non miscibles, diffusion qui constitue l'une des bases de notre théorie des forces électromotrices de contact.

La formule précédente montre que si la concentration de l'hydrogène donc, si les concentrations ε_{pt}, ε_p, ε, sont assez grandes, il peut arriver que les variations a, b, c, d deviennent négligeables et la force électromotrice s'annule, mais que cette force électromotrice peut devenir notable si les mêmes concentrations sont suffisamment réduites.

Les caractéristiques des piles à hydrogène sont les mêmes que celles des piles à oxygène, et il est peut-être inutile de faire remarquer qu'il ne saurait y avoir de réaction chimique entre le platine des électrodes et l'eau contenant de l'hydrogène. D'autre part le fait que dans les piles à oxygène le platine platiné est positif et qu'il est négatif dans les piles à hydrogène, plaide en faveur d'une force électromotrice due à la présence de ces gaz en concentrations différentes aux électrodes.

---

[1] *Comptes rendus*, **209**, 1939, p. 474, 509 et 790.

Comme dans toute pile de concentrations, l'énergie d'ailleurs minime des piles à hydrogène est entièrement empruntée au milieu extérieur mais, *contrairement à ce qui se passe dans les piles de concentration habituelles, les concentrations du gaz aux électrodes reviennent automatiquement à leurs valeurs primitives lorsque, après avoir débité, la pile est maintenue pendant quelque temps en repos.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la mercerisation de la cellulose.* — I. *Étude calorimétrique.* Note de M. **Édouard Calvet**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Nous avons étudié au microcalorimètre la fixation de la soude sur la cellulose (coton naturel linters) plongée dans les lessives de soude sur les échantillons qui avaient servi à Mlles G. et Th. Petitpas dans l'étude par la rétention et par la structure aux rayons X du même processus [1].

I. *Chaleurs d'immersion du coton dans les solutions de soude à* 17° C. — On prend des quantités de coton assez faibles (10-20$^{mm^3}$) par rapport à la solution de soude (5$^{cm^3}$) pour que les concentrations varient très peu. Au début de l'expérience, dégagement de chaleur brutal; tout effet thermique notable est terminé en deux heures environ. Il y a trois phénomènes thermiques superposés : 1° hydratation du coton; 2° absorption de la soude; 3° dilution de la solution restante. Le premier est important avec le coton sec. Pour éviter les erreurs dues au séchage et aux manipulations de coton sec, nous sommes parti de coton à 3,5 % d'humidité, obtenu après deux jours d'exposition dans un vide de 15^{mm} en présence de P_2O_5 à 17°. Pour obtenir les chaleurs d'immersion du coton sec, nos résultats sont donc à majorer de la chaleur d'hydratation du coton naturel sec jusqu'à 3,5 % d'humidité, soit ∼6 calories.

N...	0,000		0,0945		0,468		0,860		0,945		1,777
q...	3,0		3,07		3,1		4,95		6,0		7,72
N...	3,938	4,727	5,25	5,55	5,726	6,224	7,054	7,67	9,452	12,44
q...	19,8	21,6	23,2	25,0	26,2	26,4	28,2	30,0	37,0	59,0

N = molg/l; q = calg dégagées par gramme de cellulose.

La courbe $q = f(N)$ *ne passe pas par l'origine.* La quantité de chaleur reste sensiblement constante depuis l'eau pure jusqu'à une concentration de ∼0,5 N. Elle croît ensuite à peu près linéairement jusqu'à ∼6 N. Il y a *discontinuité* pour cette concentration (19,5 % de soude). La pente dQ/dN diminue brusquement, puis croît lentement pour retrouver sa valeur initiale vers 10 N. La discontinuité se produit pour les solutions de soude à 18-20 % en poids, c'est-à-dire pour la concentration la plus favorable à la mercerisation. La diminution brusque de pente dQ/dN indique que la mercerisation est une *transformation endothermique.*

[1] *Comptes rendus*, **226**, 1948, p. 672.