Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 26 (1953)
Heft: V

Artikel: La mesure statique et dynamique des forces électromotrices
Autor: Poppelbaum, W.J.
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-112425

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 02.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

La mesure statique et dynamique des forces électromotrices

par **W. J. Poppelbaum**, Lausanne.

(8 V 1953.)

1. Introduction.

La généralisation des équations de MEIXNER[1]), reliant dans un conducteur le champ électrique et le courant de chaleur d'une part au courant électrique et au gradient thermique d'autre part, permet d'établir un formalisme suffisamment général pour englober des phénomènes apparemment aussi différents que l'induction, la thermoélectricité et les phénomènes chimiques dans une pile.

La distinction entre tensions voltaïques et tensions galvaniques[2]) amène un traitement très simple des «différences de potentiel de contact» rencontrées dans la mesure statique des forces électromotrices.

2. Caractéristiques d'une phase isolée.

Considérons une phase isolée, chargée, homogène et isotherme en équilibre. Supposons que l'espèce d'ions $\alpha, \cdots$ soit présent au nombre $N^\alpha, \cdots$. Introduisons

a) le *potentiel électrique extérieur* ψ: c'est le potentiel qui intervient dans les calcules de l'électrostatique tant que l'on reste à l'extérieur de la phase. En particulier le quotient de la charge totale (somme des charges des ions) par ψ au voisinage immédiat (10^{-4} cm) donne la capacité de la phase. Le travail correspondant aux forces images (devenant sensibles à une distance de 10^{-4} cm) se trouve englobé dans Λ.

b) La *différence de potentiel électrique de surface* χ: c'est le saut de potentiel lorsque l'on traverse la double-couche éventuelle (formée de molécules polarisées) à la surface de la phase.

c) Le *potentiel électrique intérieur* φ: c'est le potentiel é. s. à l'intérieur de la phase. On a

$$\varphi = \psi + \chi \tag{2.1}$$

d) Les *potentiels électrochimiques* Λ: si $Z = U - TS + PV$ est l'enthalpie libre (ou potentiel thermodynamique total) de la phase, le potentiel électrochimique Λ^α de l'espèce d'ions α est

$$\Lambda^\alpha = \left(\frac{\partial Z}{\partial N^\alpha}\right)_{T, P, N^\beta \quad \beta \neq \alpha}. \tag{2.2}$$

e) Les *potentiels chimiques* ξ: par définition

$$\xi^\alpha = \Lambda^\alpha - e^\alpha \varphi \tag{2.3}$$

où e^α est la charge d'un ion de l'espèce α.

3. Constance des ξ dans un milieu isotherme à pression constante.

Prenons un gaz ionique classique, c.-à.-d. un ensemble de particules chargées obéissant aux lois des gaz parfaits se trouvant dans un système ayant un potentiel électrique intérieur φ. Caractérisons les ions α par leur masse m^α, leur nombre N^α, leur poids ionique M^α, leur chaleur spécifique par unité de masse c^α et leur charge e^α. On voit alors sans autre[3]) que

$$U = \sum N^\alpha m^\alpha c^\alpha T + \sum N^\alpha e^\alpha \varphi \tag{3.1}$$

$$S = \sum N^\alpha m^\alpha c^\alpha \ln T + \sum \frac{R N^\alpha m^\alpha}{M^\alpha} \ln \frac{R T}{P}. \tag{3.2}$$

Or

$$\left.\begin{aligned} Z &= U - TS + PV \text{ avec} \\ P &= \sum P^\alpha = \frac{RT}{V} \sum \frac{N^\alpha m^\alpha}{M^\alpha} \end{aligned}\right\} \tag{3.3}$$

c'est-à-dire

$$\begin{aligned} Z = \varphi \sum e^\alpha N^\alpha &+ T \ln \left(\frac{e}{T}\right) \sum N^\alpha m^\alpha c^\alpha \\ &+ RT \ln \left(\frac{eP}{RT}\right) \sum \frac{N^\alpha m^\alpha}{M^\alpha}. \end{aligned} \tag{3.4}$$

Il s'en suit que

$$\begin{aligned} \Lambda^\alpha &= \left(\frac{\partial Z}{\partial N^\alpha}\right)_{T, P, N^\beta} = e^\alpha \varphi + \xi^\alpha \text{ avec} \\ \xi^\alpha &= m^\alpha c^\alpha T \ln \left(\frac{e}{T}\right) + \frac{m^\alpha}{M^\alpha} RT \ln \left(\frac{eP}{RT}\right) \\ &= \xi^\alpha (T, P, m^\alpha, c^\alpha, M^\alpha). \end{aligned} \tag{3.5}$$

On voit ainsi d'abord que ξ^α est effectivement une grandeur intensive (définissable localement) et ensuite que dans un mélange à température et à pression constantes, ξ^α est constant[4]).

Remarquons encore que la séparation de Λ^α en partie chimique ξ^α et partie électrique $e^\alpha \varphi$ est purement arbitraire, mais toujours légitime[5]) [6]).

4. Les équations de Meixner pour les états quasi-stationnaires.

Plaçons un milieu conducteur contenant les k ions $\cdots \alpha \cdots$ [ayant un potentiel chimique ξ^α donné par une expression du type (3. 5)] dans un champ électromagnétique lentement variable. Soit $\vec{u}$ la

densité du courant d'énergie, $\vec{n}^\alpha$ la densité du courant particulaire des ions α, $\vec{s}$ la densité du courant d'entropie, T la température, $\vec{w}^*$ la densité du courant de chaleur de CALLEN[7]),

$$\vec{\jmath} = \sum e^\alpha \vec{n}^\alpha \tag{4.1}$$

la densité de courant totale et $\vec{p}$ le vecteur de POYNTING. Alors le premier principe donne

$$\vec{w}^* = \vec{u} - \sum \vec{n}^\alpha \xi^\alpha - \vec{p} \tag{4.2}$$

Caractérisons la quasi-stationnarité par les conditions

$$\left.\begin{aligned} \operatorname{div} \vec{u} &= 0 \\ \operatorname{div} \vec{n}^\alpha &= 0 \\ -\operatorname{div} \vec{p} &= \vec{E} \cdot \vec{\jmath} \end{aligned}\right\} \quad \alpha = 1 \cdots k \tag{4.3}$$

$\vec{E}$ étant le champ électrique total de MAXWELL (champs é. s.+champ induit). On voit que la dernière équation néglige $\vec{E} \cdot \dot{\vec{D}} + \vec{H} \cdot \dot{\vec{B}}$.

La production interne d'entropie $\dot{\mathfrak{Z}}$ par unité de volume et par unité de temps est alors donnée par

$$\dot{\mathfrak{Z}} = \operatorname{div} \vec{s} \quad \text{avec} \quad \vec{s} = \left(\frac{\vec{w}^*}{T}\right) \tag{4.4}$$

c'est-à-dire

$$\begin{aligned} \dot{\mathfrak{Z}} &= \vec{u} \operatorname{grad} \left(\frac{1}{T}\right) - \sum \vec{n}^\alpha \xi^\alpha \operatorname{grad} \left(\frac{1}{T}\right) \\ &\quad - \sum \frac{\vec{n}^\alpha}{T} \operatorname{grad} \xi^\alpha - \vec{p} \operatorname{grad} \left(\frac{1}{T}\right) - \frac{1}{T} \operatorname{div} \vec{p} \\ &= \vec{w}^* \operatorname{grad} \left(\frac{1}{T}\right) - \frac{1}{T} \sum \vec{n}^\alpha \operatorname{grad} \xi^\alpha + \frac{1}{T} \vec{E} \cdot \vec{\jmath}. \end{aligned} \tag{4.5}$$

Introduisons des densités de courant partiels

$$\vec{\jmath}^\alpha = \vec{n}^\alpha e^\alpha, \quad \text{alors} \quad \vec{\jmath} = \sum \vec{\jmath}^\alpha$$

et

$$\dot{\mathfrak{Z}} = \vec{w}^* \operatorname{grad} \left(\frac{1}{T}\right) - \frac{1}{T} \sum \vec{\jmath}^\alpha \left[-\vec{E} + \operatorname{grad} \left(\frac{\xi^\alpha}{e^\alpha}\right)\right]. \tag{4.6}$$

Choisissons les composantes de $\vec{w}^*$ et de

$$\left[\vec{E} - \operatorname{grad} \left(\frac{\xi^\alpha}{e^\alpha}\right)\right] \cdot \frac{1}{T} = \frac{1}{T} \vec{E}^{\alpha *} \tag{4.7}$$

comme «flux» et celles de $\vec{\jmath}^\alpha$ et de

$$\operatorname{grad} \left(\frac{1}{T}\right) = + \frac{1}{T^2} \vec{G} \tag{4.8}$$

comme «forces» au sens d'ONSAGER, les deux dernières équations déifnissant $\vec{E}^{\alpha *}$ et $\vec{G}$.

Supposons maintenant que l'on ait une chaîne linéaire de phases, $\vec{G}$ *et* $\vec{j}^{\alpha}$ ayant toujours la direction instantanée de l'axe des $\varkappa$. Soit $E_{\varkappa}^{\alpha *}$ la projection de $\vec{E}^{\alpha *}$ sur cet axe et soient G et j^{α} les intensités ($= G_{\varkappa}$ et $j_{\varkappa}^{\alpha}$) de $\vec{G}$ et $\vec{j}^{\alpha}$ respectivement.

Alors les équations linéaires reliant les flux et les forces se réduisent à

$$E_{\varkappa}^{\alpha *} = T\left[\sum M^{\alpha\beta} j^{\beta} + \frac{M^{\alpha, k+1}}{T^2} G\right]$$

$$w_{\varkappa}^{*} = \sum M^{k+1, \beta} j^{\beta} + \frac{M^{k+1, k+1}}{T^2} G$$

$$\alpha, \beta = 1 \cdots k$$

Posons

$$\left.\begin{aligned} T M^{\alpha\beta} &= \varrho^{\alpha\beta} \\ \frac{M^{\alpha, k+1}}{T} &= \varepsilon^{\alpha} \end{aligned}\right\} \qquad \left.\begin{aligned} M^{k+1, \beta} &= -\pi^{\beta} \\ \frac{M^{k+1, k+1}}{T^2} &= \lambda \end{aligned}\right\} \tag{4.9}$$

alors il vient un groupe d'équations linéaires du type de celles de MEIXNER:[1] [8] [9]

$$\left.\begin{aligned} E_{\varkappa}^{\alpha *} &= \sum \varrho^{\alpha\beta} j^{\beta} + \varepsilon^{\alpha} G \\ w_{\varkappa}^{*} &= -\sum \pi^{\beta} j^{\beta} + \lambda G \end{aligned}\right\} \tag{4.10}$$

$$\alpha, \beta = 1 \cdots k$$

Mais par définition

$$\left.\begin{aligned} \vec{E}^{\alpha *} &= \vec{E} - \operatorname{grad}\left(\frac{\xi^{\alpha}}{e^{\alpha}}\right) \text{ avec} \\ \vec{E} &= \vec{E}^{s} + \vec{E}^{i} \text{ où} \\ \vec{E}^{s} &= -\operatorname{grad} \varphi \\ \vec{E}^{i} &= -\dot{\vec{A}} \text{ avec } \vec{A} = \frac{\mu}{4\pi}\int \frac{\vec{j}}{r}\, d\tau \end{aligned}\right\} \tag{4.11}$$

φ étant le potentiel é. s. et $\vec{A}$ le potentiel vecteur. Donc

$$\vec{E}^{\alpha *} = \vec{E}^{i} - \operatorname{grad}\left(\frac{\xi^{\alpha} + e^{\alpha}\varphi}{e^{\alpha}}\right) = \vec{E}^{i} - \operatorname{grad}\left(\frac{\Lambda^{\alpha}}{e^{\alpha}}\right). \tag{4.12}$$

5. Tensions dans une pile isotherme à phases isobares.

Soit une pile (en dehors des champs variables) formée des phases $A, B, C \cdots A'$, la dernière A' étant chimiquement identique à A. Supposons avec LANGE[2]) qu'à chaque frontière il n'y ait qu'une espèce d'ions susceptibles d'être échangés, chaque phase contenant deux espèces différentes: soient 1 et 2 les espèces dans A, 2 et 3 celles dans B. Soit AB la phase «interfaciale» très mince séparant A de B et contenant les ions 1, 2 et 3. Prenons le cas où le débit de la pile est négligeable: $j = \Sigma j^{\alpha} = 0$.

Reprenons (4. 10) et (4. 12) avec $\vec{E}^i = 0$ pour l'ion 2 qui traverse AB; dans la couche de transition les j^β et $\varrho^{\alpha\beta}$ sont finis, donc $d/d\varkappa\ (\Lambda^2/e^2)$ reste fini: pour une couche suffisamment mince il vient donc[5])

$$\Lambda_A^2 = \Lambda_B^2 \tag{5.1}$$

c'est-à-dire

$$\xi_A^2 + e^2\,\varphi_A = \xi_B^2 + e^2\,\varphi_B^2$$

d'où

$$\varphi_B - \varphi_A = -\frac{\xi_B^2 - \xi_A^2}{e^2} \tag{5.2}$$

où φ_B et φ_A sont les potentiels près de la séparation.

Considérons maintenant l'intérieur de la phase A; nous savons qu'à pression constante $\xi^1 = \text{const.}$ et $\xi^2 = \text{const.}$ Or

$$-\operatorname{grad}_\varkappa\left(\frac{\Lambda^1}{e^1}\right) = \varrho^{11}\,j^1 + \varrho^{12}\,j^2$$

$$-\operatorname{grad}_\varkappa\left(\frac{\Lambda^2}{e^2}\right) = \varrho^{21}\,j^1 + \varrho^{22}\,j^2$$

c'est-à-dire puisque $j^1 + j^2 = 0$

$$-\operatorname{grad}_\varkappa \varphi = (\varrho^{11} - \varrho^{12})\,j^1$$

$$-\operatorname{grad}_\varkappa \varphi = (\varrho^{21} - \varrho^{22})\,j^1$$

ce qui n'est possible que si $\operatorname{grad}_\varkappa \varphi = 0$ ou encore

$$\varphi = \text{const.} \tag{5.3}$$

Remarque. Si $j \neq 0$, $-\operatorname{grad}\varphi$ est proportionnel à j: ceci donne la résistance interne de la pile.

Ainsi pour une pile à débit négligeable

$$\varphi_{A'} - \varphi_A = -\sum_{\text{phases}} \frac{\xi_B - \xi_C}{e^{BC}} = \mathcal{E}_P \tag{5.4}$$

où e^{BC} est la charge de l'ion s'échangeant entre les phases B et C[10]) et $\mathcal{E}_P$ la force électromotrice.

6. Tensions galvaniques et voltaïques. Force électromotrice d'une pile et variation de Λ.

Il est connu que les sauts de φ ne peuvent pas être mesurés directement. Il en est tout autrement des sautes de $\psi = \varphi - \chi$ qui se mesurent avec une facilité relative par voie électrostatique: $-\operatorname{grad}\psi$ donne le champ é. s. extérieur. Or

$$\psi_{A'} - \psi_A = \varphi_{A'} - \varphi_A - (\chi_{A'} - \chi_A) \tag{6.1}$$

si A et A' sont chimiquement identique, on a $\chi_{A'} = \chi_A$ [11]), donc

$$\psi_{A'} - \psi_A = \varphi_{A'} - \varphi_A \,. \tag{6.2}$$

On peut alors mesurer $\varphi_{A'} - \varphi_A$ en prenant la somme des sauts de potentiel é. s. extérieur.

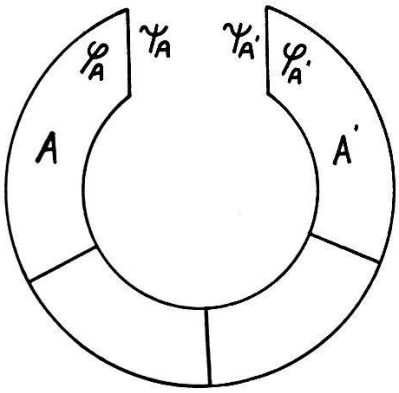

Fig. 1.

Dans la suite nous allons appeler *tensions galvaniques* V_G les différences de φ, *tensions voltaïques* V_V les différences de ψ. Dans le cas des phases extrêmes identiques, on a donc

$$\mathcal{E}_P = V_V = V_G \,. \tag{6.3}$$

Il est intéressant de constater que l'identité de composition, pression et température des phases A et A' permet d'écrire pour l'ion α $\xi_A^\alpha = \xi_{A'}^\alpha$, donc

$$\Lambda_{A'}^\alpha - \Lambda_A^\alpha = \xi_{A'}^\alpha - \xi_A^\alpha + e^\alpha (\varphi_{A'} - \varphi_A) = e^\alpha \mathcal{E}_P \,. \tag{6.4}$$

Or dans un conducteur à conduction purement électronique les équations de Meixner se réduisent à

$$\left.\begin{aligned} E_\varkappa^* &= \varrho j + \varepsilon G \\ w_\varkappa^* &= -\pi j + \lambda G \end{aligned}\right\} \tag{6.5}$$

En absence d'induction et à température constante on a donc dans le cas $j = 0$

$$-\operatorname{grad}_\varkappa \left(\frac{\Lambda}{e}\right) = 0 \text{ ou } \Lambda = \text{const.} \tag{6.6}$$

Si les phases A et A' contiennent des électrons (ion 1) et sont reliés aux métaux M et N (aboutissant en P et Q sans fermer le circuit), il vient en vertu de (5. 1) et (6. 6)

$$\Lambda_P - \Lambda_Q = \Lambda_{A'}^1 - \Lambda_A^1 = e\,\mathcal{E}_P \tag{6.7}$$

où e est la charge d'un électron (< 0).

7. Couples thermoélectriques.

Reprenons (6. 5) avec $E^i_\varkappa = 0$ et $j = 0$; alors un tronçon de circuit formé de deux métaux M et N aboutissant en P et Q à la même

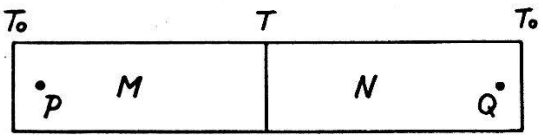

Fig. 2.

température T_0 donne

$$\Lambda_P - \Lambda_Q = e \int_Q^P \operatorname{grad}_\varkappa \left(\frac{\Lambda}{e}\right) d\varkappa = -e \int_Q^P \varepsilon\, G\, d\varkappa = e \int_{T_0}^T (\varepsilon_M - \varepsilon_N)\, dT. \quad (7.1)$$

La force électromotrice $\mathscr{E}_C$ étant définie par

$$\mathscr{E}_C = \int_{T_0}^T (\varepsilon_M - \varepsilon_N)\, dT, \quad (7.2)$$

on a

$$\Lambda_P - \Lambda_Q = e\, \mathscr{E}_C \quad (7.3)$$

(voir l'article de J.-P. Jan dans le fascicule précédent).

8. Transformateurs isothermes.

Supposons que l'on place un conducteur métallique isotherme dans une région où les champs sont variables, alors les éq. de Meixner deviennent grâce à (4. 12)

$$E^i_\varkappa - \operatorname{grad}_\varkappa \left(\frac{\Lambda}{e}\right) = \varrho\, j. \quad (8.1)$$

Si j est négligeable, on aura donc

$$E^i_\varkappa = \operatorname{grad}_\varkappa \left(\frac{\Lambda}{e}\right); \quad (8.2)$$

on peut exprimer ceci en disant que le champ induit est équilibré par un champ électrochimique

$$E^{ec}_\varkappa = -\operatorname{grad} \left(\frac{\Lambda}{e}\right) \quad (8.3)$$

ceci restant vrai si $j \neq 0$ et $\varrho = 0$ (self idéale!).

Aux bornes P, Q du conducteur il y a une différence de potentiel électrochimique

$$\Lambda_P - \Lambda_Q = e \int_Q^P \operatorname{grad}_\varkappa \left(\frac{\Lambda}{e}\right) d\varkappa = e \int_Q^P E^i_\varkappa\, dx \quad (8.4)$$

Appelons

$$\mathcal{E}_T = \int_Q^P E_\varkappa^i \, d\varkappa \tag{8.5}$$

la force électromotrice du transformateur, alors

$$\Lambda_P - \Lambda_Q = e\,\mathcal{E}_T \tag{8.6}$$

9. Mesure électrostatique des forces électromotrices. Potentiels de contact.

Prenons deux métaux isothermes M et N en contact. Nous savons alors en vertu de (6. 6) que $\Lambda_P = \Lambda_Q$, P et Q étant les points qui

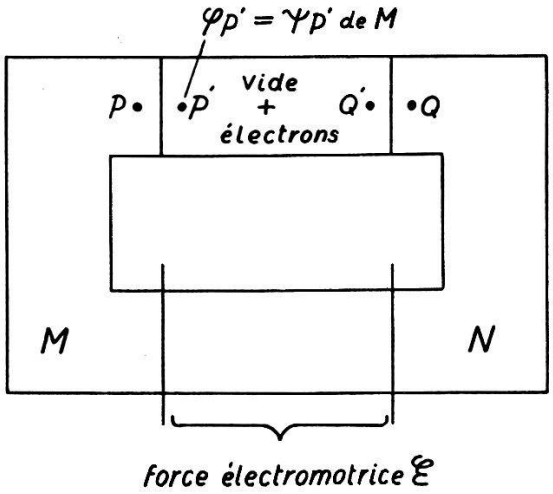

Fig. 3.

limitent le tronçon. Supposons qu'entre M et N on ait une phase formée d'électrons dans le vide; la température étant constante, on aura pour ces électrons $\xi = \text{const.}$

Mais si P' et Q' sont des points juste en dehors de M et N, les potentiels intérieurs $\varphi_{P'}$ et $\varphi_{Q'}$ dans la phase entre M et N sont identiques aux potentiels extérieurs $\psi_{P'}$ et $\psi_{Q'}$ de M et N. On en déduit que

$$\left.\begin{aligned} e\,\psi_{P'} + \xi = e\,\varphi_{P'} + \xi = \Lambda_{P'} \\ e\,\psi_{Q'} + \xi = e\,\varphi_{Q'} + \xi = \Lambda_{Q'} \end{aligned}\right\} \tag{9.1}$$

Donc

$$\psi_{P'} - \psi_{Q'} = \frac{\Lambda_{P'} - \Lambda_{Q'}}{e}.$$

D'autre part $\Lambda_P = \Lambda_Q$ entraîne qu'en posant

$$\left.\begin{aligned} \Phi_{PP'} &= \frac{\Lambda_{P'} - \Lambda_P}{e} \\ \Phi_{QQ'} &= \frac{\Lambda_{Q'} - \Lambda_Q}{e} \end{aligned}\right\} \tag{9.2}$$

il vient

$$\psi_{P'} - \psi_{Q'} = \Phi_{PP'} - \Phi_{QQ'}\,. \tag{9.3}$$

Or en considérant la variation d'énergie d'un système isotherme formé de deux parties correspondant aux potentiels $\Lambda_{P'}$ et Λ_P, on voit que le passage d'un électron de l'une à l'autre nécessite un «travail de sortie» $\Phi_{PP'}$[12]).

On en conclut que deux métaux isothermes en contact donnent lieu à une tension voltaïque

$$V_C = \psi_{P'} - \psi_{Q'} = \Phi_{PP'} - \Phi_{QQ'} \tag{9.4}$$

appelée *différence de potentiel de contact*[13]).

Si l'on intercale entre M et N des piles, couples et transformateurs[14]) de force électromotrice totale $\mathscr{E} = \mathscr{E}_P + \mathscr{E}_C + \mathscr{E}_T$, on aura d'après (6. 7), (7. 3) et (8. 6)

$$\boldsymbol{\Lambda}_P - \boldsymbol{\Lambda}_Q = e\,\mathscr{E} \tag{9.5}$$

où $\boldsymbol{\Lambda}_P \neq \Lambda_P$ et $\boldsymbol{\Lambda}_Q \neq \Lambda_Q$ dans les calculs précédents. Alors les nouvelles grandeurs $\boldsymbol{\psi}_{P'}$ et $\boldsymbol{\psi}_{Q'}$ donnent pour la tension électrostatique V entre P' et Q'

$$V = \boldsymbol{\psi}_{P'} - \boldsymbol{\psi}_{Q'} = \frac{\boldsymbol{\Lambda}_{P'} - \boldsymbol{\Lambda}_{Q'}}{e}$$

puisque (9. 1) reste valable. Donc

$$e\,V = (\boldsymbol{\Lambda}_{P'} - \boldsymbol{\Lambda}_P) - (\boldsymbol{\Lambda}_{Q'} - \Lambda_Q) + (\boldsymbol{\Lambda}_P - \boldsymbol{\Lambda}_Q). \tag{9.6}$$

Or

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{\Lambda}_{P'} - \boldsymbol{\Lambda}_P &= e\,\Phi_{PP'} \\ \boldsymbol{\Lambda}_{Q'} - \boldsymbol{\Lambda}_Q &= e\,\Phi_{QQ'}, \end{aligned}\right\} \tag{9.7}$$

les $\Phi_{PP'}$ et $\Phi_{QQ'}$ étant les mêmes que précédemment, le travail de sortie étant indépendant du reste du circuit. Donc

$$V = V_C + \mathscr{E} \tag{9.8}$$

c'est-à-dire dans la mesure électrostatique de la force électromotrice totale, il faut retrancher la différence de potentiel de contact de la tension mesurée[15]) [16]) [17]) [18]).

10. Mesure électrodynamique des forces électromotrices.

Fermons le circuit du paragraphe précédent par un voltmètre isotherme à grande résistance interne R ($j \approx 0$). Alors les équations de Meixner donnent

$$\Lambda_{P'} - \Lambda_{Q'} = e \int_{Q'}^{P'} \operatorname{grad}_\varkappa\left(\frac{\Lambda}{e}\right) d\varkappa = -e \int_{Q'}^{P'} \varrho\, j\, d\varkappa = -e\,R\,I \tag{10.1}$$

où I est le courant dans le voltmètre. Mais la tension U qu'indique le voltmètre vaut $-RI$, donc

$$U = \frac{\Lambda_{P'} - \Lambda_{Q'}}{e} = \frac{\Lambda_P - \Lambda_Q}{e} = \mathscr{E} \tag{10.2}$$

puisque $\Lambda_{P'} = \Lambda_P$ et $\Lambda_{Q'} = \Lambda_Q$.

Un voltmètre électrodynamique de grande résistance interne mesure donc directement la force électromotrice.

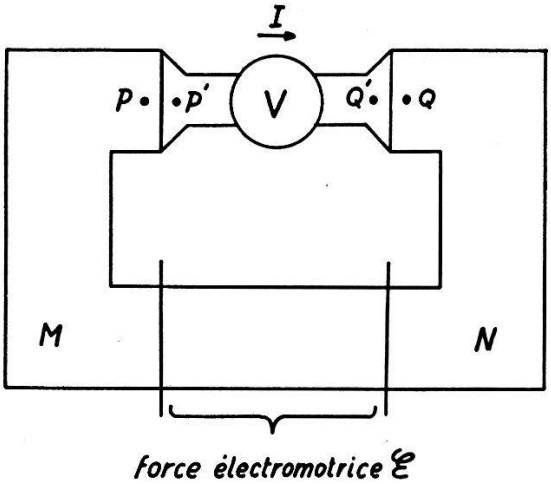

Fig. 4.

11. Conclusions.

Au point de vue des mesures Λ/e (pour les électrons) joue un rôle qu'anciennement en attribuait au potentiel électrique. Les mesures électrostatiques ne diffèrent des mesures électrodynamiques que par le fait qu'il faut tenir compte de la différence des travaux de sortie pour les phases limitant le dispositif de mesure.

12. Bibliographie.

1) J. Meixner, Ann. Phys. (5) **35**, 701 (1939).
2) E. Lange, Handb. d. Experimentalphys. XII/2 (Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft, 1933).
3) C. Schaefer, Einf. i. d. theor. Phys. (Leipzig, Walter de Gruyter, 1929).
4) K. Jellinek, Lehrb. d. phys. Chemie (Stuttgart, Ferdinand Enke, 1933).
5) E. A. Guggenheim, Thermodynamics (Amsterdam, North Holland Publishing Co., 1951).
6) S. R. de Groot, Thermodynamics of irreversible Processes (Amsterdam, North Holl. Publ. Co., 1951).
7) H. B. Callen, Phys. Rev. (2) **73**, 1349 (1948).
8) F. Mazur et I. Prigogine, Journ. Phys. Rad. **12**, 616 (1951).
9) A. Perrier, Bull. Soc. Vaud. Sc. Nat. **57**, 191 (1930).
10) I. Prigogine, Etude thermodynamique des phénomènes irréversibles (Paris, Dunod, 1947).
11) E. Lange, Phys. Zeitschr. **44**, 249 (1943).
12) A. Chalmers, Philos. Mag. (7), **33**, 399 (1942).
13) R. Bourion, Journ. Phys. Rad. **12**, 930 (1951).
14) A. Perrier, Bull. Soc. Vaud. Sc. Nat. **56**, 119 (1926).
15) E. Orlich, Zeitschr. f. Instrk., **23**, 97 (1903).
16) L. P. Christoff, Ann. Univ. Sofia, 409 (1947/48).
17) A. Perrier, Bull. Soc. Vaud. Sc. Nat. **57**, 187 (1930).
18) A. Perrier, Helv. Phys. Acta **3**, 437 (1930).