

A *7.1*

L'ÉLECTROCHIMIE

ET

L'ÉLECTROMÉTALLURGIE

PAR

ALBERT LEVASSEUR

Ingénieur Civil A. et M.

Professeur d'Électrochimie et d'Électrométallurgie à l'École d'Électricité
et de Mécanique Industrielles de Paris et à l'École Bréguet.
Professeur de Chimie du cours de Centrale à l'École Duvignau de Lannœu.



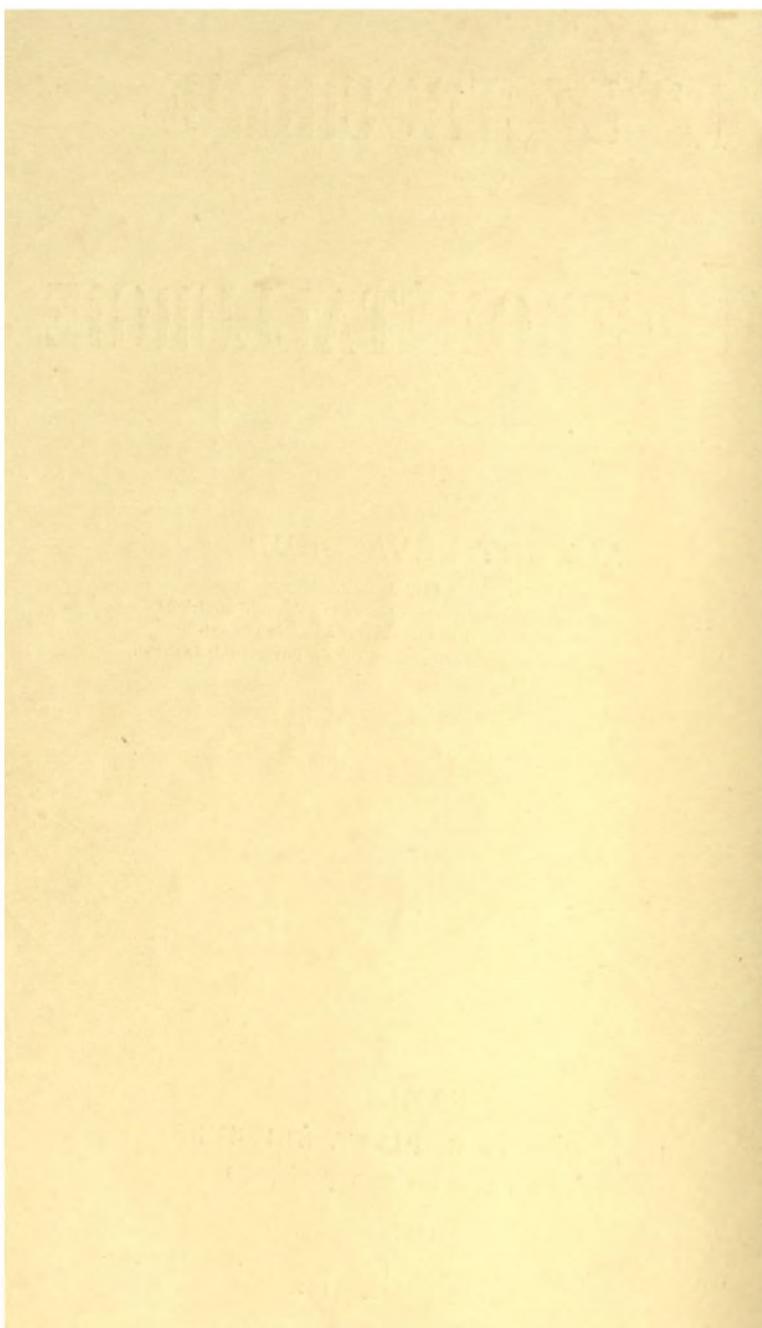
PARIS

H. DUNOD ET E. PINAT, ÉDITEURS

47 ET 49, QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS

1917

Tous droits de traduction, de reproduction et d'adaptation réservés pour tous pays.
Copr. by Dunod et Pinat 1917.



Majoration temporaire de 10%

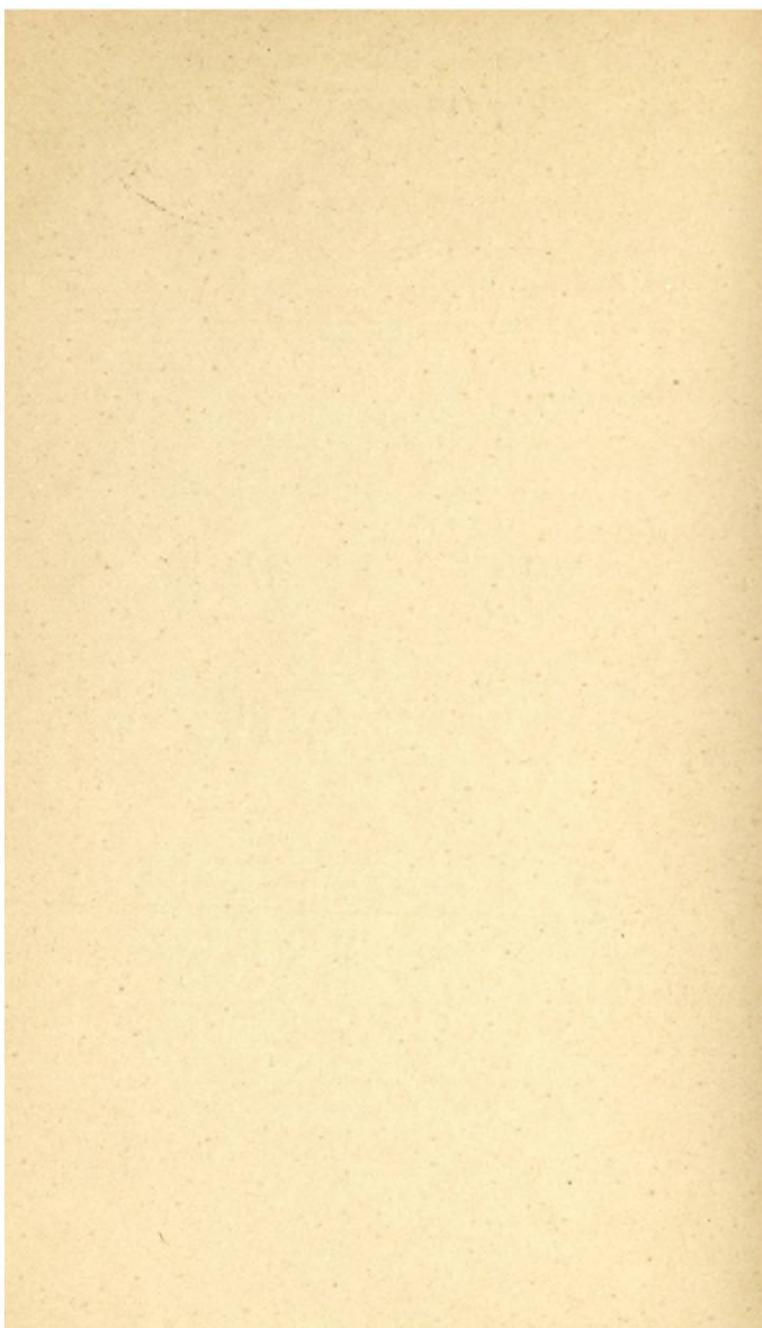
DU PRIX MARQUÉ

DU

Décision du Syndicat des Editeurs (Section des Sciences) en date du 27 Juin 1917

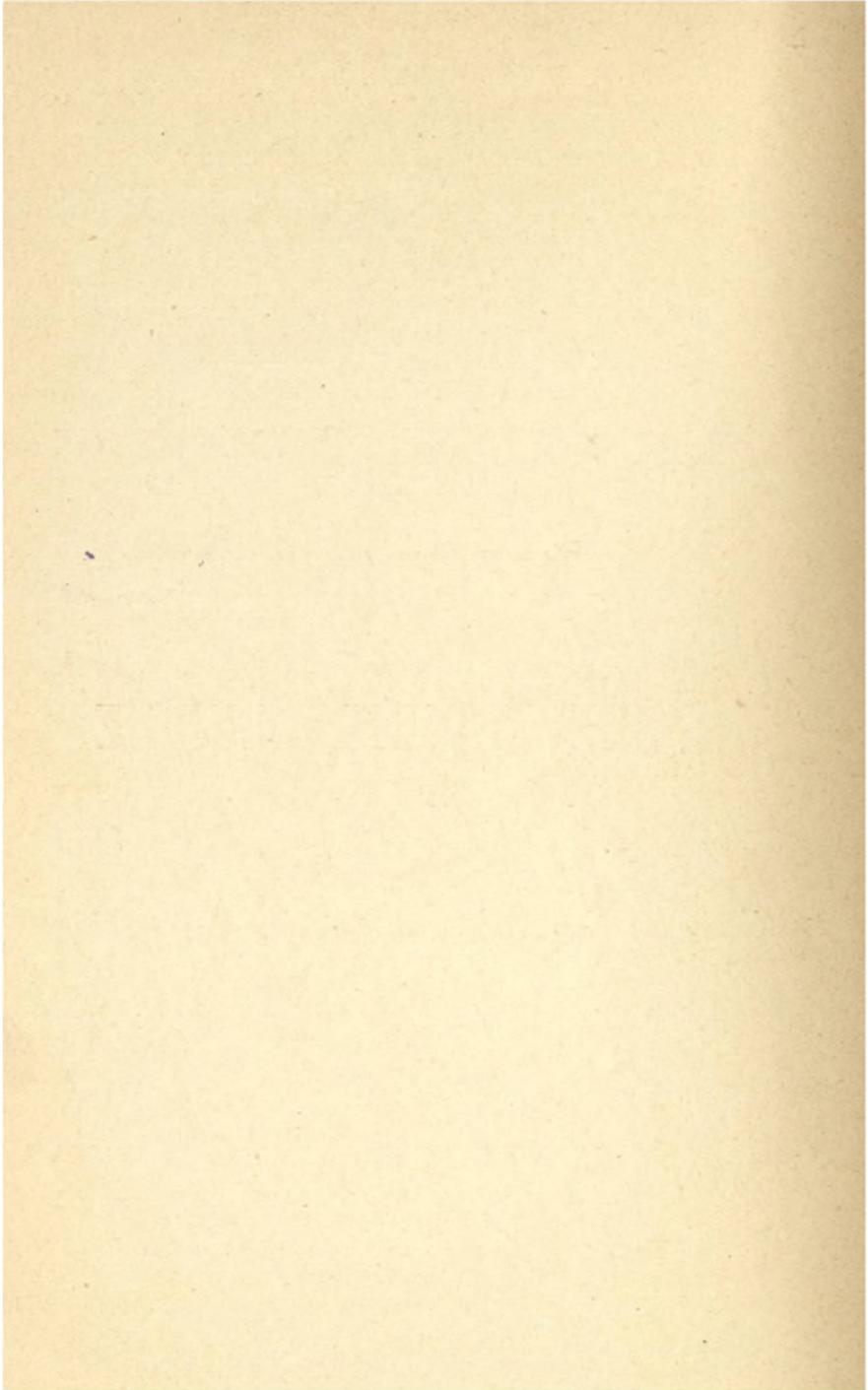
n° B. b = 388047 / - 103817

BMIC 45





L'ÉLECTROCHIMIE
ET
L'ÉLECTROMÉTALLURGIE



L'ÉLECTROCHIMIE

ET

L'ÉLECTROMÉTALLURGIE

PAR

ALBERT LEVASSEUR

Ingénieur Civil A. et M.

Professeur d'Électrochimie et d'Électrométallurgie à l'École d'Électricité
et de Mécanique Industrielles de Paris et à l'École Bréguet.

Professeur de Chimie du cours de Centrale à l'École Duvignau de Lanneau.



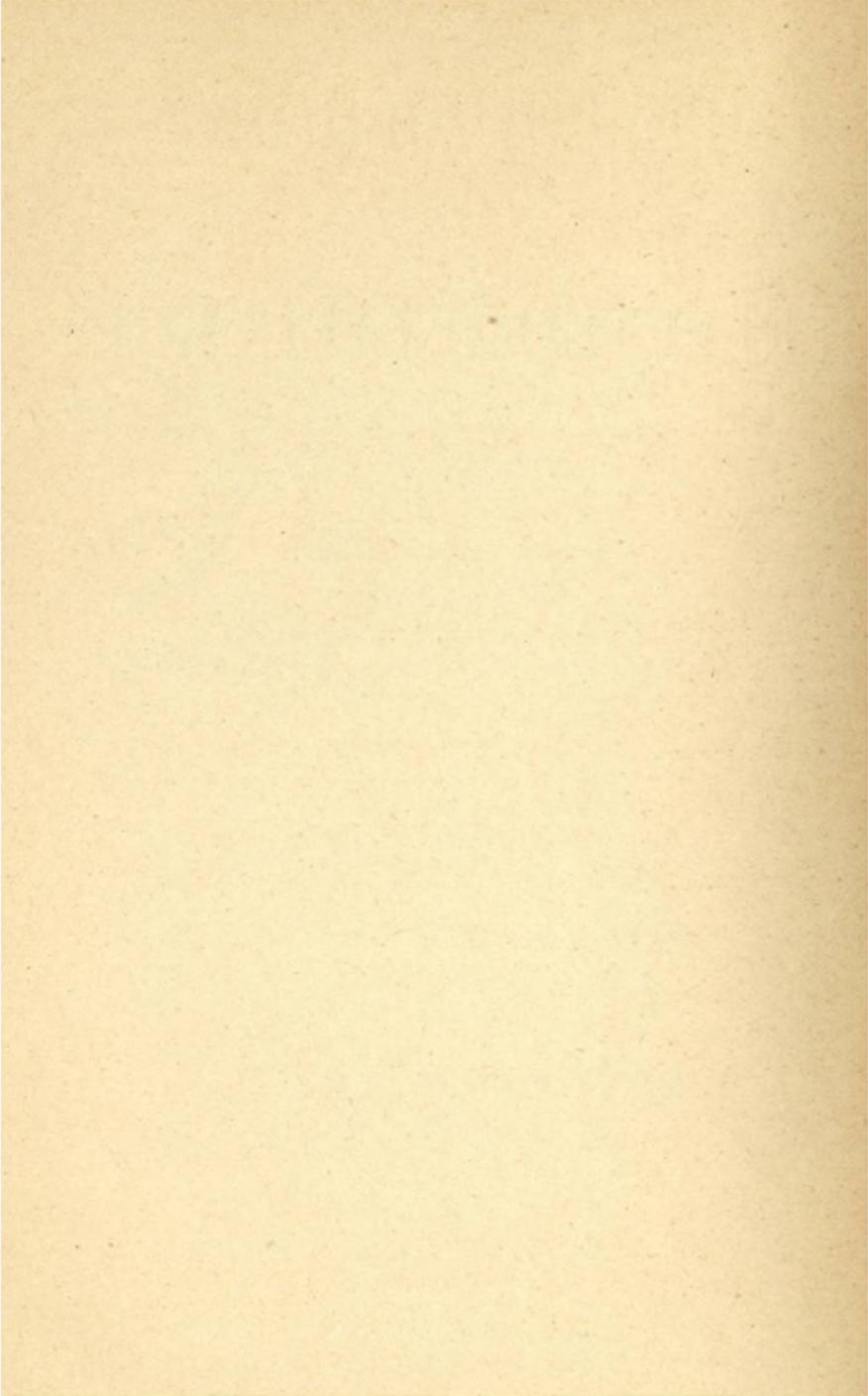
PARIS

H. DUNOD ET E. PINAT, ÉDITEURS

47 ET 49, QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS

1917

Tous droits de traduction, de reproduction et d'adaptation réservés pour tous pays.
Copr. by Dunod et Pinat 1917.

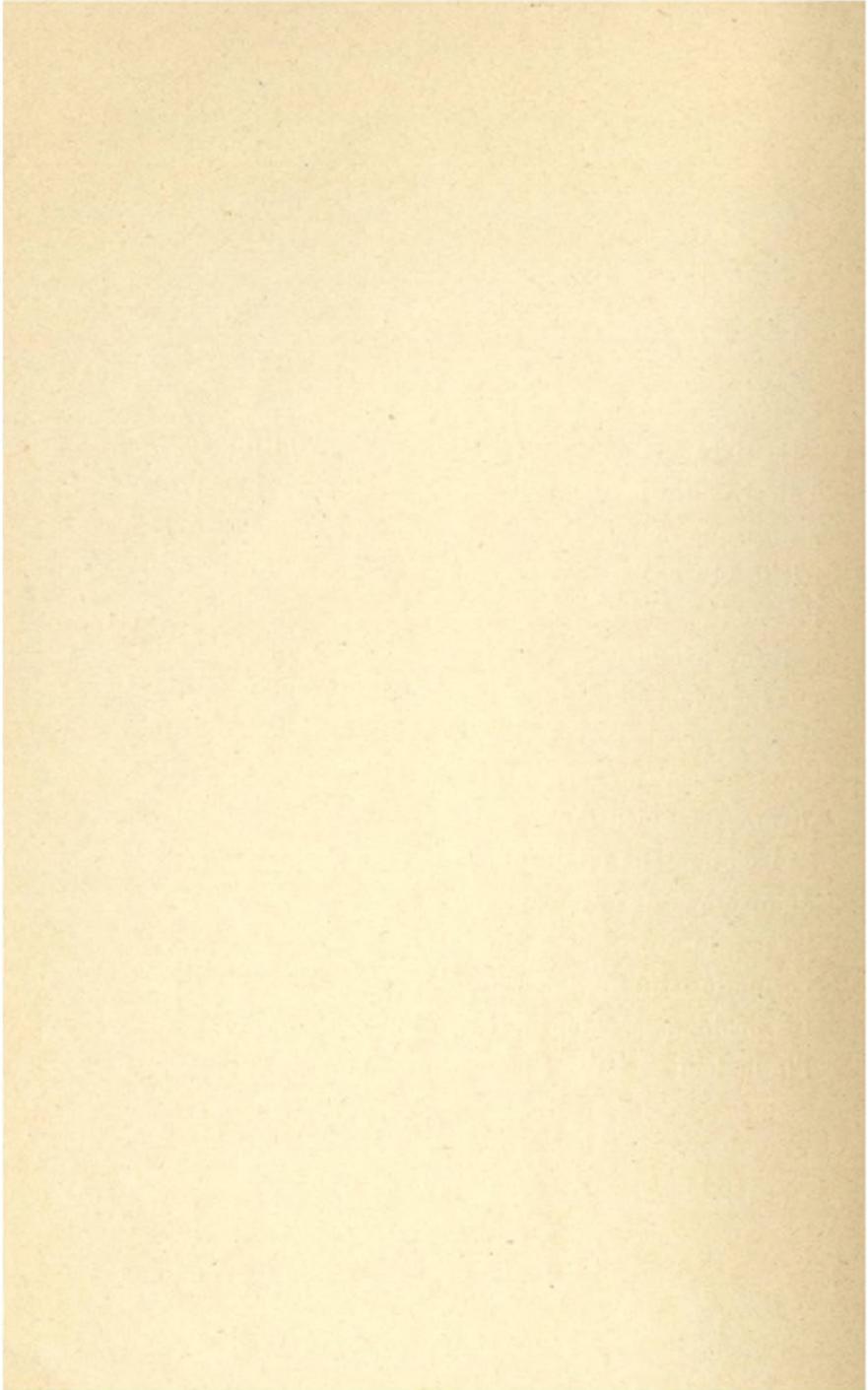


PRÉFACE

Ce livre est la rédaction d'une partie du cours d'électrochimie et d'électrométallurgie, que nous professons depuis quelques années à l'École d'Electricité et de Mécanique Industrielles de Paris et à l'École Bréguet.

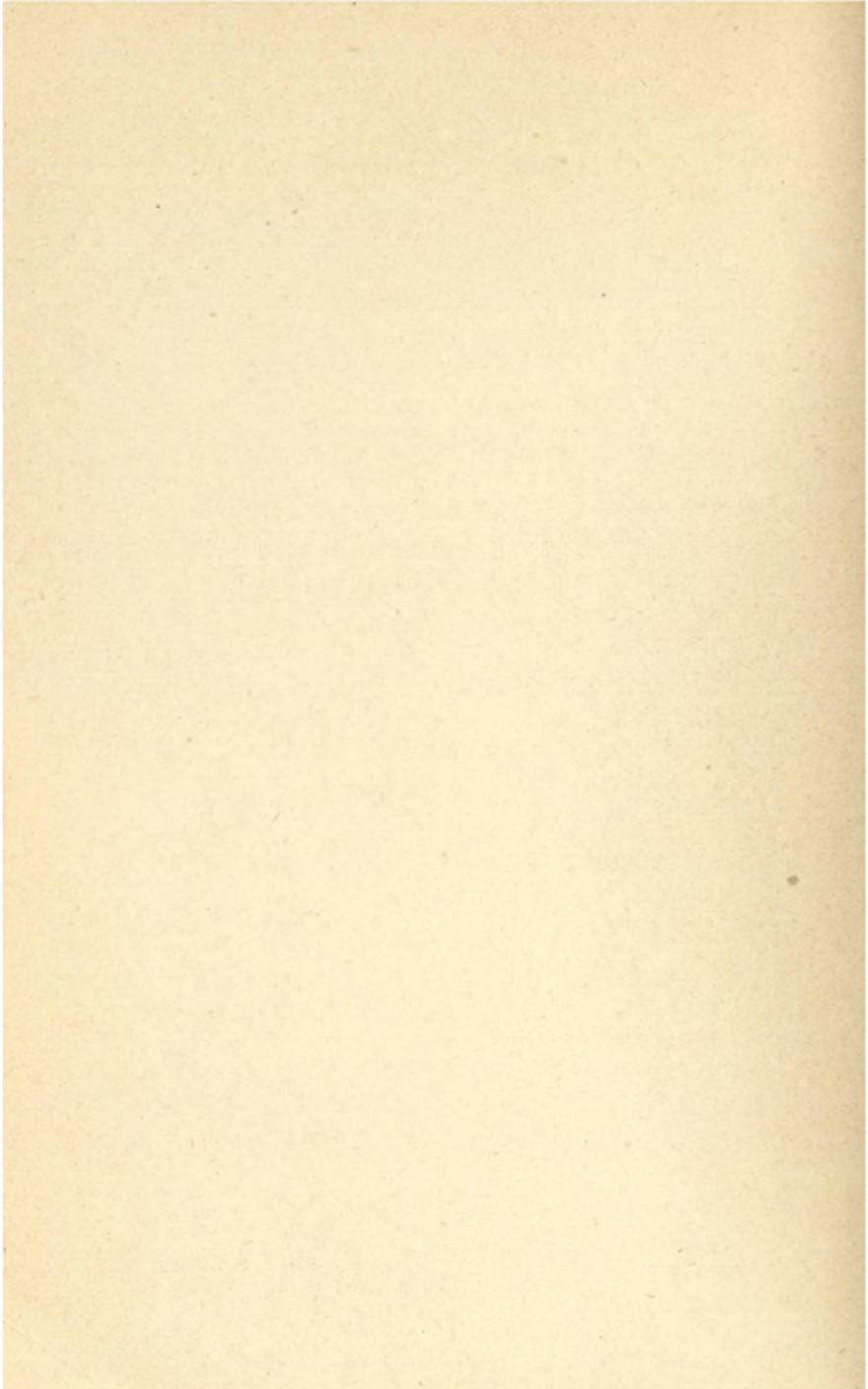
Nous avons donné ici une place prépondérante aux théories scientifiques fondamentales et aux directives générales d'application industrielle, faisant ainsi passer au second plan l'étude spéciale des diverses fabrications. Nous estimons en effet que l'enseignement technique doit apporter autre chose qu'un amas de faits particuliers et que son rôle capital est de fournir aux étudiants des méthodes leur permettant de résoudre dans les meilleures conditions les problèmes scientifiques et pratiques qui dans l'industrie se posent couramment à l'ingénieur.

A. LEVASSEUR.



PREMIÈRE PARTIE

Rappel de quelques connaissances générales
particulièrement importantes
pour la lecture ou l'utilisation de l'Ouvrage.



CHAPITRE PREMIER

THERMODYNAMIQUE

1. PRINCIPE DE L'ÉQUIVALENCE. — Considérons un système éprouvant une variation telle que son état final soit identique à son état initial. Supposons en outre que les seuls échanges se produisant entre ce système et le milieu ambiant soient des échanges de travail et de chaleur. Désignons par $\bar{\epsilon}$ le travail reçu ou fourni par le système pendant cette transformation et par q la chaleur échangée avec le milieu ambiant. L'expérience montre que le rapport $\frac{\bar{\epsilon}}{q}$ est invariable quels que soient le système et la transformation considérés pourvu que cette transformation satisfasse aux conditions énoncées ci-dessus.

Posons :

$$\frac{\bar{\epsilon}}{q} = J$$

J est appelé l'*équivalent mécanique de la chaleur*.

D'après les déterminations les plus récentes, on a :

$$\frac{\text{Travail en joules}}{\text{Chaleur correspondante en petites calories}} = 4,19.$$

c'est-à-dire que une petite calorie équivaut à 4,19 joules.

2. DÉFINITION DE L'ÉNERGIE. — L'énergie ne peut être définie rationnellement que par sa variation.

Le principe de l'équivalence nous donnait

$$\frac{\bar{c}}{q} = J$$

c'est-à-dire $Jq - \bar{c} = 0$ (1)

aux conditions expresses qu'il n'y ait entre le système et le milieu ambiant que des échanges de travail et de chaleur et que l'état final du système soit identique à son état initial.

Lorsque l'état final du système est différent de son état initial, l'expérience montre qu'on a en général :

$$Jq - \bar{c} \neq 0.$$

Posons alors : $Jq - \bar{c} = \Delta U$ (2)

ΔU sera par définition la *variation de l'énergie interne* ou simplement la *variation d'énergie du système* pendant la transformation considérée.

3. PRINCIPE DE LA CONSERVATION DE L'ÉNERGIE. — Considérons un système complètement isolé du milieu ambiant et éprouvant une certaine transformation.

Puisqu'il n'y a ni échange de chaleur, ni échange de travail avec le milieu ambiant, on peut écrire :

$$q = 0 \quad \text{et} \quad \bar{c} = 0.$$

La relation (2) donne alors :

$$\Delta U = 0$$

et en intégrant, il vient :

$$U = C^te.$$

Donc, quelles que soient les transformations éprouvées par un système complètement isolé, l'énergie possédée par ce système reste constante.

4. PRINCIPE DE L'ÉTAT INITIAL ET DE L'ÉTAT FINAL. —
 Considérons un système passant d'un état initial A à un état final B par un certain chemin AM_1B . Désignons par q_1 et \bar{c}_1 le travail et la chaleur échangés avec le milieu ambiant et par Δ_1U la variation d'énergie du système. On a :

$$Jq_1 - \bar{c}_1 = \Delta_1U \quad (3)$$

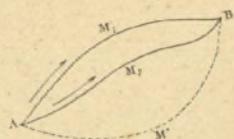


Fig. 4.

Ramenons le système de l'état final B à l'état initial A par un autre chemin $BM'A$. Soient q' , \bar{c}' et $\Delta'U$ les grandeurs correspondantes.

On a ici :

$$Jq' - \bar{c}' = \Delta'U \quad (4)$$

Additionnons membre à membre les relations (3) et (4) ; il vient :

$$J(q_1 + q') - (\bar{c}_1 + \bar{c}') = \Delta_1U + \Delta'U.$$

Or le chemin $AM_1BM'A$ constitue un cycle fermé et l'état final est identique à l'état initial. Le principe de l'équivalence impose alors, d'après la relation (2) :

$$J(q_1 + q') - (\bar{c}_1 + \bar{c}') = 0$$

ce qui entraîne :

$$\Delta_1U + \Delta'U = 0$$

ou

$$\Delta_1U = -\Delta'U \quad (5)$$

Faisons passer maintenant le système de l'état A à l'état B par un chemin différent AM_2B .

Soit Δ_2U la variation d'énergie correspondante. On démontrerait comme précédemment que l'on a :

$$\Delta_2U = -\Delta'U \quad (6)$$

La comparaison des relations (5) et (6) donne immédiatement :

$$\Delta_1U = \Delta_2U \quad (7)$$

Or nous n'avons fait aucune hypothèse sur les chemins AM_1B et AM_2B . L'égalité (7) exprime donc un fait général, ce qui revient à dire que la variation d'énergie d'un système dépend exclusivement de l'état initial et de l'état final de ce système, ou encore que cette variation d'énergie est complètement indépendante des états intermédiaires.

5. CONSÉQUENCE ANALYTIQUE DU PRINCIPE PRÉCÉDENT. — On sait que pour qu'une intégrale prise le long d'une courbe soit indépendante du chemin suivi, il faut et il suffit que la quantité intégrée soit une différentielle totale exacte. Il résulte donc de ce qui précède que si l'on désigne par dU la variation élémentaire d'énergie d'un système, dU est une différentielle totale exacte.

6. LA QUANTITÉ DE CHALEUR ÉCHANGÉE DÉPEND EN GÉNÉRAL DU CHEMIN SUIVI. — Considérons un système éprou-

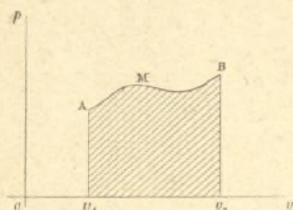


Fig. 2.

vant une certaine variation telle que l'état final B soit différent de l'état initial A. Nous avons vu que l'on avait :

$$Jq - \bar{c} = \Delta U.$$

Désignons par p la pression extérieure à un instant quelconque et par v le volume correspondant occupé par le système. Soient en outre v_1 et v_2 son volume initial et son volume final.

On a alors :

$$\bar{c} = \int_{v_1}^{v_2} p dv.$$

Dans le diagramme de Clapeyron ci-contre, ce travail

est représenté par l'aire AMB_2V_1A et il est clair que cette aire dépend essentiellement du chemin suivi AMB .

Considérons alors la relation précédente :

$$Jq - \bar{c} = \Delta U.$$

Dans cette relation J est constant, ΔU est indépendant du chemin suivi et nous venons de voir que \bar{c} dépend de ce chemin; donc q en dépend forcément aussi.

7. CAS PARTICULIERS DANS LESQUELS LA CHALEUR ÉCHANGÉE EST INDÉPENDANTE DU CHEMIN SUIVI.

Il y aura exception à ce qui précède dans le cas où les forces extérieures agissant sur le système admettent un potentiel, par exemple lorsque la transformation a lieu à pression constante, car alors le travail \bar{c} est indépendant du chemin suivi. La quantité de chaleur échangée ne dépendra que de l'état initial et de l'état final du système.

De même, cette quantité de chaleur sera indépendante des états intermédiaires pour les transformations dans lesquelles le travail extérieur est nul. En effet la relation :

$$Jq - \bar{c} = \Delta U$$

se réduit alors à :

$$Jq = \Delta U$$

Jq devenant égal à la variation d'énergie possédera par suite la propriété de celle-ci de ne dépendre que des états initial et final.

Les exceptions précédentes prennent, on le sait, une grande importance en thermochimie.

8. CONSÉQUENCE ANALYTIQUE DU N° 6. — La quantité

élémentaire de chaleur échangée dq n'est pas une différentielle totale exacte.

9. TRANSFORMATIONS RÉVERSIBLES. — On appelle transformation réversible une transformation qui peut être considérée comme constituée par une suite d'états d'équilibre.

Cette définition paraît impliquer contradiction et il est clair qu'une transformation rigoureusement réversible ne pourrait pas se produire. Mais imaginons que sur le système en équilibre ainsi considéré vienne agir une certaine cause additionnelle qui produise la transformation. Cette transformation sera réversible à la limite lorsque la cause additionnelle deviendra infiniment petite, l'effort moteur et l'effort résistant étant alors égaux. Les transformations réversibles sont donc des transformations idéales qui ne seront jamais rigoureusement réalisables.

10. PRINCIPE DE CARNOT. — Représentons par T la température absolue. L'énoncé général du principe de Carnot est :

Pour tout cycle fermé et constitué uniquement par des transformations réversibles, on a :

$$\int \frac{dq}{T} = 0 \quad (8)$$

cette intégrale étant prise le long de la courbe représentative des transformations.

Les énoncés élémentaires du principe de Carnot peuvent être considérés comme des corollaires du principe général ci-dessus. Il suffirait en effet d'appliquer la relation (8) au cycle fermé et réversible constitué

par deux adiabatiques et deux isothermiques pour retrouver le principe de Carnot sous sa forme usuelle.

On sait que du principe de Carnot dérive ce fait que le rendement d'une transformation quelconque de chaleur en travail est toujours inférieur à l'unité. On peut dire encore avec Clausius que « de la chaleur ne peut être transformée en travail que si de la chaleur à une certaine température devient de la chaleur à une autre température » et c'est bien là ce que le principe de Carnot exprime sous une forme précise. Il résulte de ce qui précède que la chaleur peut être considérée comme une forme inférieure de l'énergie puisque sa transformation complète en travail est impossible. Toutes les formes de l'énergie tendent d'ailleurs à se transformer en chaleur et par suite, dans tout système isolé qui évolue, la possibilité de faire du travail diminue constamment bien que l'énergie de ce système reste constante. C'est ce qu'on appelle la *dégradation de l'énergie*.

11. ENTROPIE. — En partant du fait que l'intégrale curviligne

$$\int \frac{dq}{T}$$

prise le long d'un cycle fermé et entièrement réversible est nulle, c'est-à-dire en partant du principe même de Carnot, on peut démontrer facilement que *pour toute transformation réversible*, la quantité :

$$\frac{dq}{T}$$

est une différentielle totale exacte.

Posons alors : $\frac{dq}{T} = dS$.

La fonction S est appelée l'*entropie* du système. Pour

chaque état d'un système donné, l'entropie a une valeur déterminée.

Cette fonction possède la remarquable propriété suivante : toutes les fois qu'un système isolé se transforme, son entropie augmente.

Remarque. — Nous avons vu précédemment (au n° 8) que la quantité dq n'était pas en général une différentielle totale exacte. On voit donc que $\frac{1}{T}$ joue ici le rôle de facteur intégrant.

12. UTILISATION DES PRINCIPES DE THERMODYNAMIQUE QUI PRÉCÈDENT. — Pour utiliser les principes de thermodynamique que nous venons d'exposer, on peut employer trois méthodes différentes.

La plus simple de ces méthodes consistera à faire parcourir au système considéré un cycle fermé et à écrire que d'après le principe de l'équivalence on a :

$$\int q = \tau.$$

En outre, dans le cas où le cycle décrit est entièrement réversible, on pourra encore écrire que d'après le principe de Carnot on a :

$$\int \frac{dq}{T} = 0.$$

La seconde méthode est ordinairement d'une application plus compliquée, mais elle présente un grand caractère de généralité. Elle consiste à exprimer analytiquement que les variations élémentaires d'énergie et d'entropie dU et dS sont des différentielles totales exactes.

Supposons par exemple que l'état d'un système soit

fonction de deux variables indépendantes x et y . Formons l'expression de la variation élémentaire d'énergie. Cette expression sera de la forme :

$$dU = F(x, y) dx + \varphi(x, y) dy.$$

Exprimons que dU est une différentielle totale exacte. On a :

$$\frac{\partial F}{\partial y} = \frac{\partial \varphi}{\partial x}.$$

On procéderait de la même façon pour l'entropie.

Enfin, la troisième méthode consiste à considérer certaines fonctions ordinairement appelées potentiels thermodynamiques, qui dépendent à la fois de l'énergie et de l'entropie et dont les propriétés générales ont été déterminées une fois pour toutes.

En même temps que ces fonctions, nous définirons les notions importantes de chaleur compensée et de chaleur non compensée.

13. POTENTIELS THERMODYNAMIQUES. — Il est utile de préciser d'abord certains points pour mieux fixer les idées :

Ici \mathfrak{e} désignera spécialement le travail extérieur accompli par le système et q la chaleur que ce système absorbe et qui est fournie par le milieu ambiant. D'autre part nous poserons :

$$\Delta U = U_2 - U_1.$$

La formule (2) s'écrira alors :

$$Jq - \mathfrak{e} = U_2 - U_1 \quad (9)$$

Enfin — et cette dernière observation est essentielle — nous supposerons jusqu'à la fin du présent para-

graphe que toutes les transformations étudiées sont *isothermiques*.

Cela établi, considérons l'une de ces transformations. On a $T = C^{10}$ et par suite on peut écrire :

$$\int \frac{dq}{T} = \frac{1}{T} \int dq = \frac{q}{T}.$$

Supposons que cette transformation ne constitue pas un cycle fermé et qu'elle soit réversible. En désignant par S_1 et S_2 les valeurs initiale et finale de l'entropie du système étudié, on a ici :

$$\int \frac{dq}{T} = S_2 - S_1$$

et en remplaçant dans cette égalité $\int \frac{dq}{T}$ par sa valeur trouvée plus haut, il vient :

$$\frac{q}{T} = S_2 - S_1$$

ou $q = T (S_2 - S_1)$.

Mais lorsque la transformation considérée n'est pas réversible, la relation précédente n'est plus satisfaite et l'on a toujours :

$$q < T (S_2 - S_1).$$

Posons alors : $q = T (S_2 - S_1) - q'$ (10)

q' étant une quantité essentiellement positive qui s'annule quand la transformation est réversible.

La quantité de chaleur $T (S_2 - S_1)$ est appelée *chaleur compensée* et q' *chaleur non compensée*.

La grandeur $JT (S_2 - S_1)$ est dite *travail compensé* et la grandeur Jq' , *travail non compensé*.

Dans la formule (9) remplaçons q par sa valeur donnée par (10). On a :

$$J [T(S_2 - S_1) - q'] - \bar{c} = U_2 - U_1$$

$$\text{ou} \quad (U_1 - JTS_1) - (U_2 - JTS_2) = \bar{c} + Jq' \quad (11)$$

La fonction : $\bar{F} = U - JTS$

est appelée *énergie utilisable, énergie libre* ou *potentiel thermodynamique interne* du système.

La relation (11) peut s'écrire :

$$\bar{F}_1 - \bar{F}_2 = \bar{c} + Jq'.$$

Or Jq' est positif et s'annule quand la transformation devient réversible. Donc :

1° Dans toute transformation non réversible, le travail extérieur est inférieur à la diminution du potentiel thermodynamique interne ;

2° Dans toute transformation réversible, le travail extérieur est égal à la diminution du potentiel thermodynamique interne.

Ce dernier résultat peut encore s'exprimer comme il suit :

Physiquement, le potentiel thermodynamique interne représente la quantité maximum de travail que peut fournir le système lorsqu'il évolue de façon réversible.

Lorsque les forces extérieures agissant sur le système considéré admettent un potentiel¹ Ω , on appelle *potentiel thermodynamique total* ou simplement *potentiel thermodynamique* la fonction :

$$\Phi = \bar{F} + \Omega.$$

Dans toute transformation isothermique réversible, le potentiel thermodynamique reste constant.

Si la transformation n'est pas réversible, le potentiel

1. Dans deux cas particulièrement importants, transformation sous pression constante et transformation à volume constant, on est certain que les forces extérieures admettent un potentiel. Dans le premier cas, on a : $\Omega = pv + C^{te}$ et dans le second cas $\Omega = C^{te}$.

thermodynamique diminue et sa variation est égale au travail non compensé changé de signe.

Tout ce qui précède nous permet d'énoncer la règle suivante :

Pour qu'une modification isothermique d'un système soit possible, il faut que la chaleur non compensée soit nulle (réversibilité) ou positive (irréversibilité), ou encore que le potentiel thermodynamique du système reste constant (réversibilité) ou diminue (irréversibilité).

Enfin, on peut affirmer qu'un système est dans un état d'équilibre stable lorsque son potentiel thermodynamique est minimum.

CHAPITRE II

PHYSICOCHIMIE



14. POIDS MOLÉCULAIRES ET ATOMIQUES. — On sait que l'étude des phénomènes physiques et chimiques a conduit à admettre que la matière n'était continue qu'en apparence et qu'elle était en réalité constituée par des particules très petites appelées molécules, chaque molécule étant elle-même formée, sauf de rares exceptions, par plusieurs parties plus petites nommées atomes.

On sait qu'un certain nombre de méthodes physiques (dont nous allons étudier quelques-unes) permettent de comparer approximativement les poids des molécules des différents corps. Des analyses chimiques permettent ensuite de comparer avec plus de précision les poids des atomes de ces corps. Actuellement, tous les poids atomiques et moléculaires sont rapportés au poids atomique de l'oxygène qui est pris par convention égal à 16. Le poids atomique exact de l'hydrogène est alors 1,008.

15. HYPOTHÈSE D'AVOGADRO. — Avogadro a émis l'hypothèse que sous la même pression et à la même température, des volumes égaux de différents gaz renferment tous le même nombre de *molécules*.

Rappelons qu'on déduit de là que le poids moléculaire d'un corps est égal au produit de sa densité de vapeur par le nombre constant 29.

Les valeurs ainsi obtenues ne sont qu'approximatives.

Volume de la molécule-gramme. — Nous avons vu que les poids moléculaires étaient des nombres abstraits servant simplement de termes de comparaison, mais n'exprimant aucun poids réel. Pour la commodité des calculs, on convient d'appeler molécule-gramme d'un corps, son poids moléculaire représentant des grammes. La molécule-gramme n'a donc aucune réalité physique. Mais il est clair que les molécules-grammes des différents corps contiennent toutes le même nombre de molécules réelles.

Cela posé, il résulte de l'hypothèse d'Avogadro que les molécules-grammes des différents gaz placés dans les mêmes conditions de température et de pression, occupent toutes le même volume. L'expérience montre que ce volume est approximativement égal à 22,4 litres à la température de 0° et sous la pression de 76 centimètres de mercure.

Ainsi, 2 grammes d'hydrogène, 32 grammes d'oxygène, 71 grammes de chlore, 44 grammes d'anhydride carbonique, occupent tous à 0° et sous la pression de 1 atmosphère, un volume qui est sensiblement égal à 22,4 litres.

16. LOIS DE RAULT ET DE VAN'T HOFF. — Les densités de vapeur sont loin d'être les seules grandeurs physiques qui soient liées aux poids moléculaires des corps. Certaines propriétés des dissolutions dépendent également des poids moléculaires des substances dissoutes, et des lois très remarquables furent découvertes à ce sujet par Raoult et par Van't Hoff. Les lois de Raoult

sont relatives à la cryoscopie, à la tonométrie et à l'ébullioscopie et celle de Van't Hoff est relative à la pression osmotique.

17. CRYOSCOPIE. — Lorsqu'on dissout une substance dans un liquide, le point de congélation de ce liquide s'abaisse.

Désignons par :

M le poids moléculaire de la substance dissoute.

p le poids qu'on a fait dissoudre de cette substance.

P le poids du dissolvant.

Δ l'abaissement de son point de congélation (cet abaissement étant la différence entre la température de la congélation avant la dissolution et la température de la congélation après la dissolution).

A une constante spéciale au dissolvant.

Entre ces différentes grandeurs, on a la relation :

$$\Delta = A \frac{p}{PM} \quad (12)$$

Cette loi ne s'applique qu'aux dissolutions modérément concentrées et surtout *qui ne conduisent pas l'électricité*.

Remarque I. — En règle générale, les cristaux qui se forment au moment de la congélation ne sont constitués que par le dissolvant. Il doit d'ailleurs en être ainsi pour que la loi ci-dessus soit applicable et si les cristaux formés au début de la congélation étaient constitués non seulement par le dissolvant mais aussi par la substance dissoute, cette loi serait en défaut. Cela aura lieu si le dissolvant et le corps dissous possèdent des propriétés chimiques très voisines et tout particulière-

ment s'ils sont isomorphes. Le corps dissous et le dissolvant forment alors dans les cristaux une solution solide.

Remarque II. — Il résulte de la relation précédente que l'abaissement du point de congélation est le même toutes les fois qu'on dissout une molécule-gramme d'une substance quelconque dans un poids déterminé du même dissolvant (à condition bien entendu que les dissolutions ainsi obtenues satisfassent aux conditions énoncées ci-dessus.)

En effet dans la relation (12) faisons :

$$p = M.$$

Cette formule devient alors :

$$\Delta = \frac{A}{P}$$

et l'on voit que Δ a bien la même valeur quelle que soit la substance dissoute.

Remarque III. — La constante A est souvent nommée *constante cryoscopique*. Quelquefois, ce sont les constantes $\frac{A}{100}$ ou $\frac{A}{1.000}$ que l'on appelle ainsi. Enfin, toutes ces constantes reçoivent encore le nom d'*abaissement moléculaire*. Afin de permettre d'éviter les erreurs auxquelles ces différentes conventions peuvent donner lieu dans l'emploi des tables, nous donnons ci-dessous la valeur de la constante A de la formule (12) dans le cas de l'eau. Cette constante se trouvant dans toutes les tables pourra par suite servir de point de repère pour les constantes cryoscopiques des autres liquides, qu'il y aura lieu suivant les cas de prendre telles quelles ou de multiplier par 100 ou par 1.000.

Pour l'eau, on a :

$$A = 4860.$$

18. EBULLIOSCOPIE. — Lorsqu'on dissout une substance dans un liquide, le point d'ébullition de ce liquide s'élève.

Désignons par :

M, p et P les mêmes quantités que précédemment.

Δ l'élévation du point d'ébullition du dissolvant.

B une constante spéciale à ce dissolvant.

Entre ces différentes grandeurs, on a la relation :

$$\Delta = B \frac{p}{PM}.$$

Cette loi ne s'applique qu'aux dissolutions modérément concentrées et surtout *qui ne conduisent pas l'électricité*.

Remarque I. — Pour que la loi de l'ébullioscopie soit exactement applicable, il est indispensable que la tension de vapeur du corps dissous soit négligeable à la température à laquelle on opère.

Remarque II. — On verrait comme à la remarque II du n° 18 que l'élévation du point d'ébullition est la même toutes les fois qu'on dissout une molécule-gramme d'une substance quelconque dans un poids déterminé du même dissolvant.

Remarque III. — Pour l'eau, $B = 520$.

19. TONOMÉTRIE. — Lorsqu'on dissout une substance dans un liquide, la force élastique maximum de la vapeur de ce liquide diminue.

Désignons par :

M, p et P les mêmes quantités que précédemment.

f la force élastique maximum de la vapeur du liquide avant la dissolution.

f' la force élastique maximum de la vapeur de ce liquide après la dissolution.

C une constante spéciale au dissolvant.

Entre ces différentes grandeurs, on a la relation :

$$\frac{f - f'}{f} = C \frac{p}{PM}.$$

Cette loi ne s'applique qu'aux dissolutions modérément concentrées et surtout *qui ne conduisent pas l'électricité*.

Remarque I. — Pour que la loi de la tonométrie soit exactement applicable, il est indispensable que la tension de vapeur du corps dissous soit négligeable à la température à laquelle on opère.

Remarque II. — Le rapport $\frac{f - f'}{f}$ est ordinairement appelé *abaissement relatif de la force élastique maximum*. On verrait comme à la remarque II du n° 18 que cet abaissement relatif est le même toutes les fois qu'on dissout une molécule-gramme d'une substance quelconque dans un poids déterminé du même dissolvant.

Remarque III. — Pour l'eau, $C = 18,5$.

20. PRESSION OSMOTIQUE.

A. Paroi semi-perméable. — On appelle paroi semi-perméable une paroi qui peut être traversée par le liquide dissolvant d'une solution mais qui arrête le corps dissous.

On peut obtenir une très bonne paroi semi-perméable

de la façon suivante : On prend un vase de porcelaine poreuse qu'on remplit d'une solution de sulfate de cuivre. Puis, on plonge ce vase dans une solution de ferrocyanure de potassium. Les deux solutions pénètrent dans la porcelaine poreuse l'une par la paroi interne, l'autre par la paroi externe et il se forme dans les pores de cette porcelaine un précipité gélatineux de ferrocyanure de cuivre. La paroi pourra alors être traversée par l'eau d'une dissolution, mais arrêtera la substance dissoute. Le vase ainsi obtenu¹ est ordinairement appelé cellule de Pfeffer.

B. Fait fondamental et définition de la pression osmotique. — Plaçons une solution dans la cellule de Pfeffer et mettons l'intérieur de cette cellule en communication avec un manomètre. Puis plongeons la cellule dans de l'eau pure. On constate alors que la pression indiquée par le manomètre s'élève progressivement jusqu'à une certaine valeur maximum. Cette pression finale est par définition la pression osmotique.

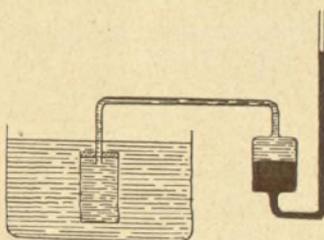


Fig. 3.

L'ensemble de l'appareil constitue un *osmomètre*.

On peut admettre que la pression osmotique résulte de l'attraction exercée par le corps dissous sur le liquide dissolvant.

C. Loi de Van't Hoff. — Les pressions osmotiques sont régies par la loi très remarquable que voici :

1. Ce vase doit être soigneusement lavé après sa préparation.

La pression osmotique d'une solution est égale à la pression qu'exercerait la substance dissoute si à la température de l'expérience cette substance était gazeuse et occupait le même volume que la solution.

Cette loi ne s'applique qu'aux solutions modérément concentrées et surtout qui ne conduisent pas l'électricité.

De la loi de Van't Hoff dérivent les corollaires suivants :

1° *À une même température, la pression osmotique est la même pour toutes les solutions contenant le même nombre de molécules de substance dissoute dans l'unité de volume.*

On voit que ce corollaire ne fait qu'appliquer aux dissolutions et sous une forme à peine différente le principe qu'Avogadro avait proposé pour les gaz (n° 13).

2° *La pression osmotique est proportionnelle à la concentration de la dissolution.*

Ce corollaire n'est que l'application de la loi de Mariotte aux dissolutions.

3° *La pression osmotique augmente avec la température et elle est proportionnelle au binôme de dilatation $1 + \alpha t$. (t représentant la température et α le coefficient de dilatation des gaz).*

On reconnaît ici la loi de Gay-Lussac.

4° *Lorsqu'une dissolution contient dans 22,4 litres de liquide une molécule-gramme de substance dissoute et que la température centigrade est 0°, la pression osmotique de cette dissolution est égale à 1 atmosphère.*

C'est une application évidente de ce qui a été dit au sujet des gaz pour le volume de la molécule-gramme.

D. Formule. — Considérons deux dissolutions, l'une à la température de t' et contenant un poids quelconque,

a grammes, de substance dissoute par litre, l'autre à la température de 0° et contenant une molécule-gramme (M grammes) de substance dissoute dans 22,4 l.

Désignons par H la pression osmotique de la première dissolution. La pression osmotique de la seconde est d'après ce qui précède égale à 1 atmosphère ou 76 centimètres de mercure. Écrivons que les pressions osmotiques sont proportionnelles aux concentrations et aux binômes de dilatation. On a :

$$\frac{H}{76} = \frac{\frac{a}{1}}{\frac{M}{22,4}} \times \frac{1 + \alpha t}{1}$$

ce qu'on peut écrire :

$$\frac{H}{76} = \frac{\frac{a}{1}}{\frac{M}{22,4}} \times \frac{\frac{1}{\alpha} + t}{\frac{1}{\alpha}}$$

Or $\frac{1}{\alpha} + t = 273 + t = T$, température absolue.

On aura donc en fin de compte :

$$\frac{H}{76} = \frac{\frac{a}{1}}{\frac{M}{22,4}} \times \frac{T}{273}$$

21. DÉPENDANCE MUTUELLE DES PHÉNOMÈNES CRYOSCOPIQUES, ÉBULLIOSCOPIQUES, TONOMÉTRIQUES ET OSMOTIQUES. — Ces divers phénomènes sont liés les uns aux autres. Ainsi lorsque pour une dissolution connue on donne l'une des quatre grandeurs :

Abaissement du point de congélation du dissolvant ;

Élévation de son point d'ébullition ;

Abaissement relatif de la force élastique maximum de sa vapeur ;

Pression osmotique ;

Il est possible de calculer les trois autres (même si la solution conduit l'électricité).

Ce calcul repose sur des considérations purement thermodynamiques et n'implique aucune hypothèse sur la constitution moléculaire du corps dissous.

CHAPITRE III

VITESSES DES RÉACTIONS

22. DÉFINITION. — Considérons une réaction dans laquelle se produit un certain corps A. Soient x le poids de ce corps existant dans l'unité de volume à un instant θ et $x + \Delta x$ le poids du même corps existant dans l'unité de volume à l'instant $\theta + \Delta\theta$. On appelle vitesse de la réaction à l'instant θ la limite vers laquelle tend le rapport $\frac{\Delta x}{\Delta\theta}$ lorsque $\Delta\theta$ tend vers zéro.

En désignant cette vitesse par V , on peut donc écrire :

$$V = \frac{dx}{d\theta}$$

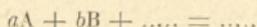
23. INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE. — Les vitesses d'une même réaction à des températures différentes et toutes les autres conditions étant identiques dépendent de ces températures d'après une relation qui est de la forme .

$$V = Ka^T.$$

Dans cette relation T représente la température absolue, K et a sont des constantes particulières à la réaction considérée.

24. INFLUENCE DES CONCENTRATIONS. LOI D'ACTION DE MASSÉ (GULDBERG ET WAAGE). — Considérons le pre-

mier membre d'une réaction exprimée en molécules¹
(ou d'une façon plus générale en éléments autonomes) :



les coefficients a , b , etc., étant entiers et irréductibles.

Soient C_1 , C_2 , etc., les concentrations² des corps
A, B, etc.

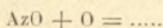
La vitesse de la réaction est alors donnée par une
relation de la forme :

$$V = KC_1^a C_2^b \dots$$

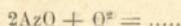
Dans cette relation, K est une constante particulière
à la réaction considérée et dépendant en outre³ de la
température à laquelle cette réaction se produit.

La loi d'action de masse n'est applicable que dans le
cas de concentrations assez faibles.

1. Ainsi, il ne faudrait pas partir de la réaction :



mais de la réaction :



2. En principe, les concentrations sont exprimées en nombre de
molécules-grammes par unité de volume.

3. K peut encore dépendre d'autres facteurs physiques, la lumière
par exemple.

CHAPITRE IV

THERMOCHIMIE



Les principes de la thermochimie étant étudiés dans tous les cours élémentaires, il n'y a pas lieu d'y revenir ici. Mais il n'est pas inutile de préciser d'une part, le sens de la notation ordinairement adoptée et d'autre part les limites d'application des principes de Berthelot.

25. NOTATION. — Lorsqu'une réaction est suivie de l'indication de la chaleur dégagée ou absorbée, il faut ordinairement entendre que les symboles de cette réaction représentant les poids atomiques en *grammes*, le nombre exprimant la quantité de chaleur représente des *grandes calories*.

Ainsi la réaction : $2\text{H} + \text{O} = \text{H}^2\text{O}$ liquide + 69° signifie que 2 grammes d'hydrogène se combinent à 16 grammes d'oxygène pour donner 18 grammes d'eau à l'état liquide, en dégageant 69 grandes calories.

La convention ci-dessus qui peut paraître bizarre a été faite à cause des quantités de chaleur généralement considérables mises en jeu dans les phénomènes chimiques et pour éviter l'emploi de nombres trop grands.

26. APPLICATION DU PRINCIPE DE THERMOCHIMIE DIT DE L'ÉTAT INITIAL ET DE L'ÉTAT FINAL. — Ce principe est

absolument rigoureux, mais il ne faut pas perdre de vue qu'il n'est applicable que lorsque les forces extérieures admettent un potentiel, par exemple lorsque la transformation a lieu à pression constante ou encore à volume constant. La base thermodynamique de ce principe a été exposée au n° 7.

27. APPLICATION DU PRINCIPE DU TRAVAIL MAXIMUM. —

Considéré au point de vue théorique, le principe du travail maximum est faux. Il est d'ailleurs quelquefois démenti par les faits. Cependant, ce principe est vérifié par l'expérience dans la grande majorité des cas et par suite il présente une incontestable utilité pratique, analogue à celle des anciennes lois de Berthollet et d'ailleurs plus grande que cette dernière.

La prévision des réactions doit être basée sur les principes généraux actuellement connus de la thermodynamique. C'est ainsi qu'on a pu dire :

Dans un système isolé, une réaction chimique n'est possible que si elle entraîne une augmentation de l'entropie du système.

Cette loi ne présente guère d'utilité pratique. Mais la considération des potentiels thermodynamiques ou encore celle de la chaleur compensée et de la chaleur non compensée peut¹ nous fournir des propositions plus immédiatement applicables.

Dans la relation (10) :

$$q = T(S_2 - S_1) - q'$$

1. Dans ce qui suit, nous admettrons que toute la chaleur dégagée passe dans le milieu ambiant ou que ce milieu fournit toute la chaleur absorbée de telle façon que la transformation chimique puisse être considérée comme isothermique.

q représentait la chaleur absorbée par le système. La chaleur dégagée est évidemment $-q$ et l'on a :

$$-q = T(S_1 - S_2) + q'.$$

1° Si la transformation est réversible, $q' = 0$; la chaleur dégagée prend alors le signe de la différence $S_1 - S_2$; celle-ci peut être positive ou négative.

2° A mesure que la transformation s'écarte des conditions de la réversibilité, q' (essentiellement positif) augmente et finit dans tous les cas par donner son signe à l'expression de la chaleur dégagée qui devient alors toujours positive.

Ces considérations permettent d'apercevoir la raison de la confirmation expérimentale fréquente du principe du travail maximum et en même temps l'origine de la part d'erreur qu'il contient :

L'erreur réside dans la confusion entre la chaleur totale et la chaleur non compensée qui seule est toujours positive. La vérification expérimentale fréquente résulte du fait que dans un très grand nombre de réactions (celles qui s'accomplissent loin de la réversibilité), la chaleur non compensée constitue la majeure partie de la chaleur totale.

Nous sommes en outre conduits à la règle pratique suivante :

Le principe du travail maximum est vérifié d'autant plus souvent que les conditions dans lesquelles s'accomplissent les changements chimiques étudiés sont plus éloignées de celles pour lesquelles il y aurait équilibre.

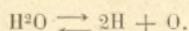
Ainsi le principe du travail maximum aura de très grandes chances d'être confirmé par l'expérience dans le cas de réactions vives ou violentes.

CHAPITRE V

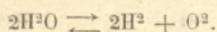
STATIQUE CHIMIQUE

28. DISSOCIATION ET ÉQUILIBRES CHIMIQUES. — Dans certains cas la décomposition d'un corps par la chaleur peut se poursuivre sans limite, même en vase clos. Mais le plus souvent, cette décomposition est limitée par la recombinaison des produits auxquels elle a donné naissance. Il s'établit alors un état d'équilibre entre les deux réactions inverses de décomposition et de recombinaison. Cet équilibre particulier est appelé équilibre chimique et la décomposition prend le nom de dissociation.

Pour indiquer que la réaction est réversible, on sépare ses deux membres par le symbole \rightleftharpoons . Ainsi, lorsqu'on porte en vase clos de la vapeur d'eau à la température de 1 200°, on a la réaction :



Pour pouvoir appliquer directement la loi d'action de masse (voir nos 24 et 32) il est commode d'exprimer immédiatement la réaction en molécules ; on écrira donc de préférence :



29. LOI DES PHASES. — Cette loi permet de déterminer le nombre de variables indépendantes dont dépend

l'équilibre d'un système chimique. Nous verrons qu'elle est en outre applicable à ceux des équilibres physiques qui sont analogues aux équilibres chimiques.

Le nombre des variables indépendantes dont dépend l'équilibre de pareils systèmes porte le nom de *variance*.

Avant d'indiquer les variables dont dépend ordinairement l'équilibre d'un système chimique, donnons d'abord quelques renseignements sur les autres grandeurs qui vont intervenir dans la loi des phases.

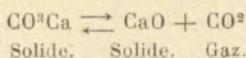
A. Phases. — On appelle phases d'un système les différents milieux *homogènes* dont se compose ce système.

Ainsi le mélange de plusieurs gaz simples ou composés constitue une seule phase.

Le mélange de plusieurs liquides constitue également une seule phase (à condition toutefois que ces liquides soient réellement miscibles).

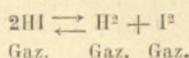
Enfin, dans un mélange de plusieurs solides, le nombre des phases est égal à celui des corps simples ou composés différents qui sont contenus dans le mélange.

Exemples. — Dans le système :



il y a trois phases dont deux phases solides et une phase gazeuse.

Dans le système :



il n'y a qu'une seule phase qui est gazeuse.

B. Nombre des constituants indépendants d'un sys-

tème. — Les constituants d'un système sont les corps simples ou composés dont l'ensemble forme ce système. Ainsi dans chacun des deux exemples donnés précédemment, il y avait trois constituants.

Le nombre des constituants *indépendants* d'un système est le nombre minimum de constituants dont on serait obligé de prendre des poids convenables pour pouvoir réaliser le système considéré si l'on fixait à l'avance et arbitrairement les poids que devraient alors avoir tous les constituants de ce système.

En règle générale, lorsqu'un système comprend n constituants reliés par une réaction, il y a $n - 1$ constituants indépendants.

Ainsi dans chacun des systèmes précédents il y avait deux constituants indépendants.

C. Grandeurs dont dépend ordinairement l'équilibre des systèmes chimiques. — Ces grandeurs sont :

La température.

La pression.

Les compositions centésimales des phases.

Remarque. — On peut facilement se rendre compte du fait que le poids total d'une phase ne peut avoir aucune influence sur l'état d'équilibre d'un système. En effet considérons un système en équilibre et au moyen d'un dispositif mécanique quelconque, par exemple un robinet que nous fermerons, isolons une partie d'une phase du reste du système. Il est clair que l'équilibre subsistera.

Énoncé de la loi. — Soient :

φ le nombre des phases d'un système en équilibre.

c le nombre de ses constituants indépendants.

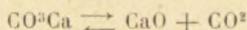
x la variance de ce système.

Entre ces différentes grandeurs, on a la relation :

$$x = c + 2 - \varphi.$$

Cette loi remarquable a été découverte par Willard Gibbs.

Exemples d'application. — Pour le système :



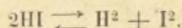
la loi des phases donne :

$$x = 2 + 2 - 3 = 1.$$

Ce système est donc monovariant. Remarquons d'abord que chaque phase étant formée par une seule combinaison définie, les compositions centésimales des phases seront ici forcément constantes.

Les variables seront donc la température et la pression. Mais une seule de ces variables est indépendante puisque le système est monovariant et l'expérience montre en effet qu'à chaque température correspond une pression déterminée qui limite à la fois la décomposition et la recombinaison. On sait que cette pression est appelée *tension de dissociation*.

Considérons maintenant le système :



La loi des phases donne ici :

$$x = 2 + 2 - 1 = 3.$$

Ce système est donc trivariant c'est-à-dire que des quatre variables :

Température ;

Pression ;

Rapport du poids d'hydrogène libre au poids total de la phase gazeuse ;

Rapport du poids d'iode libre au poids total de la phase gazeuse ;

Trois seulement sont indépendantes.

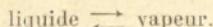
Remarque I. — Lorsqu'on limite par une condition les variations que peut éprouver la composition centésimale d'une phase d'un système, la variance de ce système diminue d'une unité.

Par exemple, si le système précédent a été obtenu uniquement par la dissociation d'une certaine quantité d'acide iodhydrique sans qu'on ait introduit une quantité supplémentaire d'hydrogène ou d'iode, les poids d'hydrogène et d'iode libre du système considéré sont certainement dans le rapport de 1 à 127 et la variance de ce système devient :

$$3 - 1 = 2.$$

Remarque II. — La loi des phases s'applique également à ceux des équilibres physiques qui sont analogues aux équilibres chimiques.

Soit par exemple le cas d'un liquide surmonté de sa vapeur. Cet équilibre peut être représenté par la relation :



La loi des phases donne alors :

$$x = 1 + 2 - 2 = 1.$$

On sait en effet que ce système est monovariant puisqu'à toute température correspond une pression déterminée appelée force élastique maximum de la vapeur

du liquide à la température de l'expérience, pression qui limite à la fois l'évaporation et la liquéfaction.

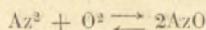
30. DÉPLACEMENT DE L'ÉQUILIBRE. — Il ne suffit pas pour les applications de connaître le nombre de variables indépendantes dont dépend l'équilibre d'un système donné. Il est en outre très important de savoir dans quel sens se déplacera cet équilibre, c'est-à-dire quelles modifications *intérieures* éprouvera le système, si l'on agit sur l'une des variables.

Si c'est sur l'un des facteurs énergétiques, pression ou température, que l'on agit, le déplacement de l'équilibre est régi par une loi très générale dite loi de modération. Si c'est la composition centésimale de l'une des phases qu'on modifie, le déplacement de l'équilibre est régi par la loi d'action de masse.

31. LOI DE MODÉRATION (LE CHATELIER ET VAN'T HOFF). — Cette loi peut être énoncée de la façon suivante :

Etant donné un système en équilibre, si l'on fait varier très peu la pression ou la température, le déplacement de l'équilibre *tend* à s'opposer à cette variation initiale.

Ainsi dans la région des températures où peut avoir lieu la réaction réversible :



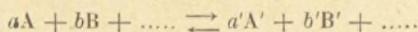
toute élévation de température détermine la formation d'une certaine quantité d'oxyde azotique parce que cette formation est endothermique¹ et tout abaissement de température détermine la dissociation d'une certaine

1. On a : $\text{Az}^2 + \text{O}^2 = 2 \text{AzO} - 43^{\circ},2$.

quantité de ce corps, puisque cette dissociation est exothermique.

La loi de modération est applicable à ceux des équilibres physiques qui sont analogues aux équilibres chimiques.

32. LOI D'ACTION DE MASSE APPLIQUÉE AUX ÉQUILIBRES CHIMIQUES. — Considérons une réaction réversible exprimée en molécules ¹



les coefficients

$$a, b, \text{ etc.}, \quad a', b', \text{ etc.}$$

étant en outre entiers et irréductibles.

Soient $C_1, C_2, \text{ etc.}$, les concentrations des corps du premier membre et $\gamma_1, \gamma_2, \text{ etc.}$, les concentrations des corps du second membre. Nous supposons que toutes ces concentrations sont suffisamment faibles pour qu'on puisse appliquer la loi d'action de masse.

La vitesse de la réaction directe sera d'après cette loi :

$$V = KC_1^a C_2^b \dots$$

La vitesse de la réaction inverse sera de même :

$$V' = K'\gamma_1^{a'} \gamma_2^{b'} \dots$$

Il y aura équilibre au moment où

$$V = V'$$

car alors la quantité de n'importe quel corps de la réaction, formée pendant l'unité de temps est égale à la quantité de ce corps détruite pendant le même temps.

1. Ou d'une façon plus générale en éléments autonomes.

En remplaçant V et V' par leurs valeurs dans l'égalité précédente, il vient :

$$KC_1^a C_2^b \dots = K' \gamma_1^{a'} \gamma_2^{b'} \dots$$

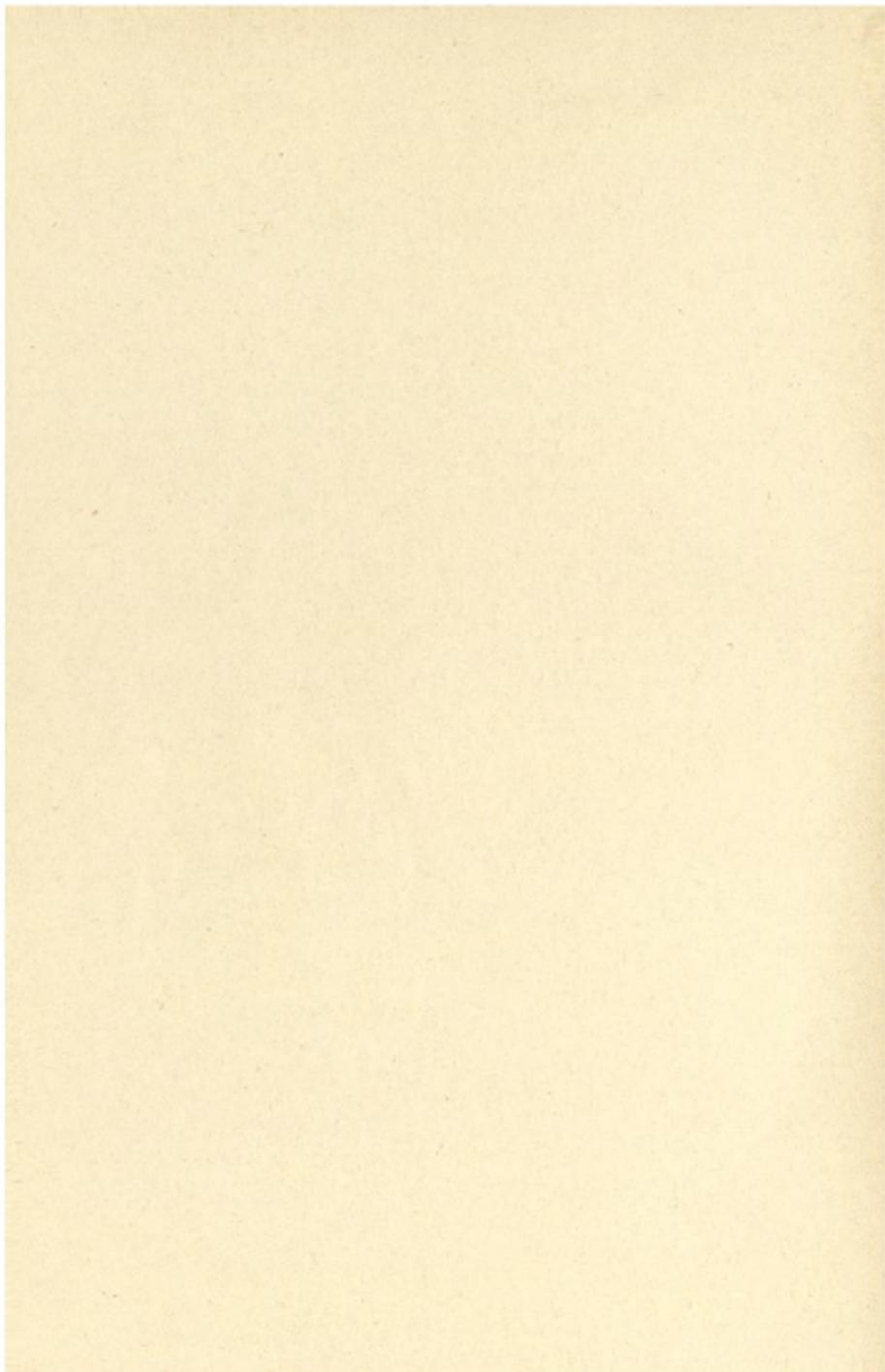
d'où l'on tire :

$$\frac{C_1^a C_2^b \dots}{\gamma_1^{a'} \gamma_2^{b'} \dots} = \frac{K'}{K} = C^{te}.$$

Cette constante est ordinairement appelée *constante de l'équilibre*.

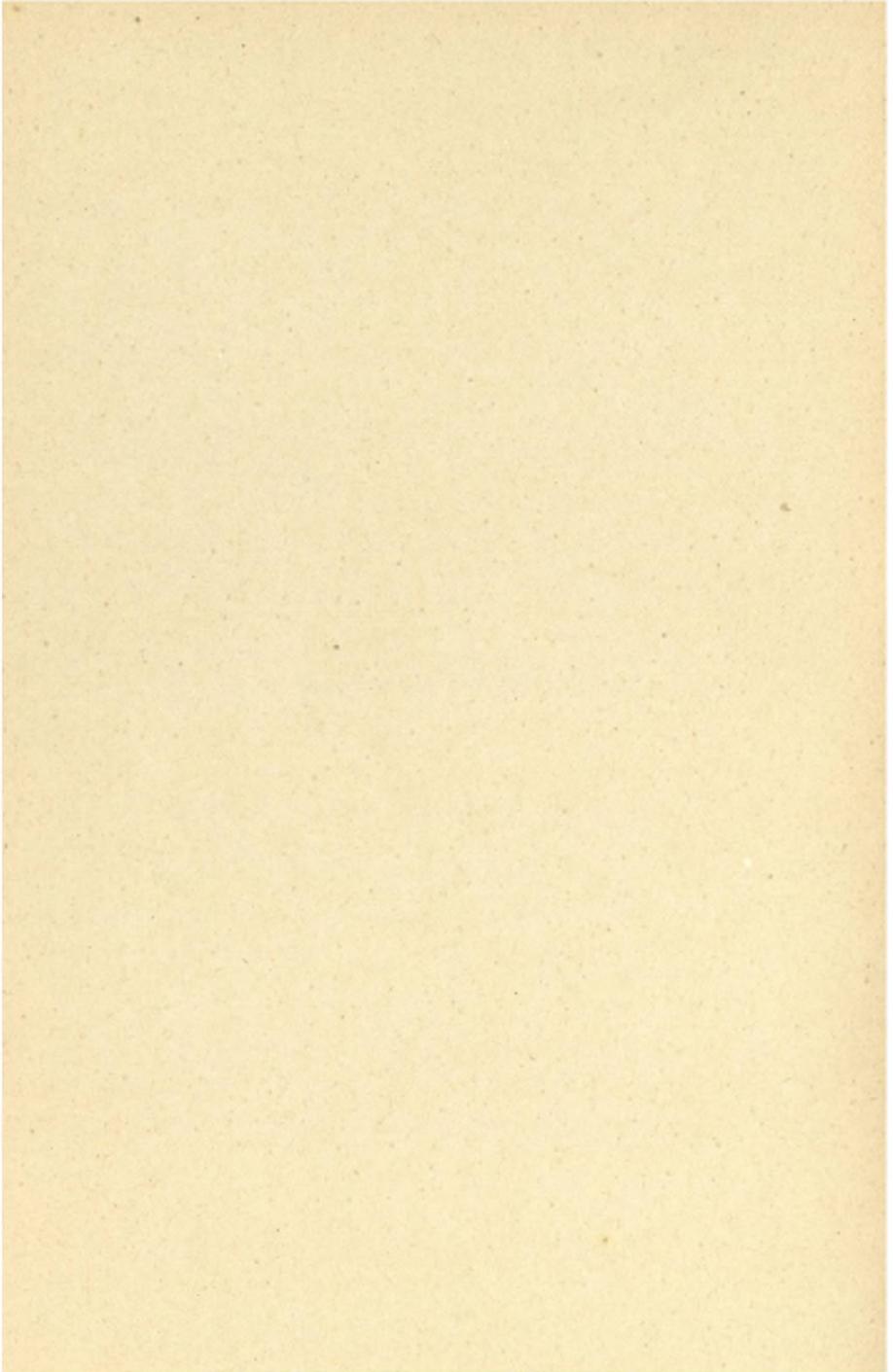
Nous avons indiqué à la fin du n° 30 le cas dans lequel il y a lieu d'appliquer la formule ci-dessus.

Le raisonnement qui précède nous montre la nature très particulière des équilibres chimiques. Ce sont des équilibres statiques.



DEUXIÈME PARTIE

Théorie de l'électrolyse.



CHAPITRE PREMIER

DISSOCIATION ÉLECTROLYTIQUE

33. CLASSIFICATION DES CORPS CONDUCTEURS DE L'ÉLECTRICITÉ. — Les corps qui conduisent le courant électrique peuvent se classer en deux grandes catégories. On a :

1° *Les conducteurs inaltérables.* — Ce sont les conducteurs dans lesquels le passage du courant ne produit aucune modification d'ordre chimique. Tels sont par exemple les métaux.

2° *Les conducteurs altérables* ou *électrolytes.* — Ce sont ceux qui éprouvent des modifications d'ordre chimique et notamment des décompositions du fait du passage du courant.

Sont électrolytes :

Les dissolutions des sels, acides et bases dans l'eau ou dans certains autres dissolvants.

Les sels fondus.

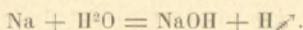
A un degré très faible, beaucoup de sels solides au voisinage de leur point de fusion¹.

La décomposition d'un électrolyte par le passage du courant porte le nom d'*électrolyse.*

1. C'est ainsi que le verre (silicate double de calcium et de sodium) laisse passer le courant en se décomposant lorsqu'il est chauffé vers 300°.

34. FAITS FONDAMENTAUX DE L'ÉLECTROLYSE. — Pour simplifier l'examen des phénomènes, éliminons tout d'abord l'action possible du dissolvant et électrolysons un sel fondu, du chlorure de sodium, par exemple. On constate que le chlore provenant de la décomposition se dégage au pôle positif et que le sodium est mis en liberté au pôle négatif.

Electrolysons maintenant une dissolution de chlorure de sodium dans l'eau. Le chlore se dégage encore autour du pôle positif, mais autour du pôle négatif il se forme de la soude caustique avec un dégagement d'hydrogène. Nous sommes tout naturellement conduits à penser qu'ici également du sodium a été mis en liberté au pôle négatif, mais qu'il a réagi sur l'eau d'après la réaction :



Dans cette expérience, c'est le corps dissous et non le dissolvant qui a été décomposé par l'électrolyse. Nous verrons bientôt que *ce fait est général*¹.

Des expériences analogues à celles qui précèdent, répétées sur d'autres corps fondus ou dissous nous conduiraient d'autre part à la loi qualitative suivante :

Dans toute électrolyse, le métal est libéré au pôle négatif, le métalloïde ou le groupement métalloïdique est libéré au pôle positif.

Lorsque le corps électrolysé est un acide et que par suite il ne renferme pas de métal, c'est l'hydrogène qui est mis en liberté au pôle négatif.

Enfin, un autre fait important à constater est qu'*aucun phénomène apparent ne se produit entre les électrodes.*

1. Mais le phénomène contraire peut quelquefois se produire.

L'électrode positive est dite *anode*, l'électrode négative, *cathode* et le récipient dans lequel on effectue l'électrolyse prend ordinairement le nom de *voltamètre*.

35. IONISATION. THÉORIE D'ARRHÉNIUS. — Considérons un électrolyte constitué par une dissolution. D'après la définition même des électrolytes, cette dissolution est conductrice. Or, l'expérience montre que les liquides purs ne laissent pas passer le courant et en règle générale, le corps dissous lui non plus n'est pas conducteur lorsqu'il est anhydre. On est donc conduit à penser que soit le dissolvant, soit le corps dissous, soit l'un et l'autre, possèdent lorsqu'ils sont réunis une constitution différente de celle qu'ils ont lorsqu'ils restent isolés.

Or, pendant une électrolyse, seul le corps dissous est décomposé par le courant tandis qu'en principe le dissolvant reste intact. Cela tendrait déjà à faire penser que c'est le corps dissous qui a subi une modification dans sa constitution. Cette manière de voir reçoit une confirmation¹ remarquable des mesures cryoscopiques, ébullioscopiques, tonométriques ou de pression osmotique effectuées sur les électrolytes.

Nous avons vu au chapitre de la physicochimie que les lois de Raoult et de Van't Hoff n'étaient pas applicables à celles des dissolutions qui sont des électrolytes. Ces dissolutions se comportent alors comme si elles renfermaient un nombre de molécules de substance dissoute plus grand que celui qu'indique leur titre.

Arrhénius expliqua ce fait en admettant que lorsqu'on dissout un corps de constitution saline (sel, acide ou

1. Cette confirmation est très nette quant à la modification subie par le corps dissous, mais elle est insuffisante pour ce qui concerne le dissolvant. Il est probable qu'en réalité ce dernier est aussi modifié, mais de façon moins profonde.

base) dans un liquide convenable, *un certain nombre* de molécules de ce corps sont *antérieurement à toute action électrique extérieure* et sous la seule influence du dissolvant, décomposés en éléments appelés *ions*, ces ions étant constitués par des atomes ou par des groupements d'atomes jouant dans les phénomènes de physicochimie le même rôle que des molécules.

Pour expliquer les phénomènes d'électrolyse, Arrhénius admit en outre qu'antérieurement à toute action électrique extérieure, les ions portent des charges électriques positives ou négatives s'équilibrant de telle façon que la dissolution ne présente aucune électrisation apparente. Supposons qu'on plonge dans cette dissolution deux électrodes chargées l'une positivement et l'autre négativement. Les ions chargés positivement vont être attirés par l'électrode négative, et les ions chargés négativement, par l'électrode positive. En arrivant au contact des électrodes, ces ions perdront leur charge. L'équilibre attractif entre ions sera par suite rompu et les ions déchargés n'étant plus retenus seront mis en liberté. Mais en même temps qu'ils perdent leur charge, ces ions neutralisent celles des électrodes : pour maintenir constante la différence de potentiel, il faudra donc alimenter en électricité ; le circuit extérieur réunissant les deux électrodes et dans lequel on placera une source électrique sera alors parcouru par un courant. On voit d'après ce qui précède que la conductibilité de l'électrolyte résulte d'un phénomène de convection¹.

Nous avons dit que les ions étaient constitués par des atomes ou des groupements d'atomes électrisés. Puisque

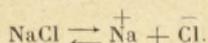
1. Nous verrons au chapitre de la migration des ions que cette convection se produit non seulement au voisinage des électrodes mais dans tout l'électrolyte.

les métaux se rendent au pôle négatif, c'est que les ions métalliques sont chargés positivement. Pour la raison analogue, les ions métalloïdiques seront chargés négativement.

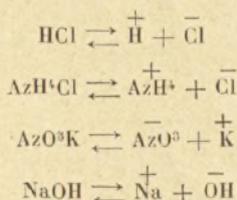
Les ions chargés positivement sont appelés *ions électropositifs* ou encore *cations* parce qu'ils se rendent à la cathode. Les ions chargés négativement sont appelés *ions électronégatifs* ou *anions*.

La dissociation sous l'action du dissolvant d'un certain nombre de molécules de la substance dissoute en ions est en tous points comparable aux décompositions limitées que nous avons étudiées au chapitre de la statique chimique.

Ainsi dans le cas d'une dissolution de chlorure de sodium, chaque molécule dissociée donnera deux ions et l'on aura la représentation symbolique :

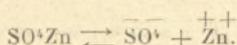


De même, l'acide chlorhydrique, le chlorure d'ammonium, l'azotate de potassium, la soude caustique donneront :

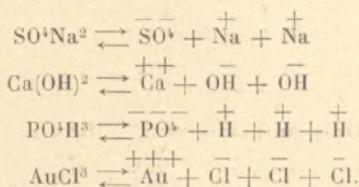


Nous verrons plus loin que la charge des ions peut être calculée. Pour l'instant, nous nous contenterons de dire qu'un ion porte un nombre de charges égal à sa valence. Ainsi, les ions SO^2 et Zn étant bivalents porteront chacun deux charges et la décomposition par-

tielle du sulfate de zinc sous l'action de l'eau se représentera par :



Le nombre d'ions pourra être supérieur à deux. Ainsi le sulfate de sodium, l'hydrate de calcium, l'acide phosphorique, le chlorure d'or donneront :



Les lois de la statique chimique seront applicables aux équilibres de l'ionisation.

Remarque I. — On peut s'étonner de ce que certains corps qui normalement réagissent sur l'eau, le sodium par exemple, ne le fassent pas lorsqu'ils sont à l'état d'ions. Il est naturel d'admettre que ces corps sont en quelque sorte immunisés par la charge électrique qu'ils portent. Ils constituent alors ce qu'on appelle quelquefois des *isomères électrochimiques* des atomes correspondants.

Le fait que certains groupements qui n'existent pas à l'état libre, SO^+ par exemple, puissent exister à l'état d'ions s'expliquera de façon analogue.

Mais lorsque ces ions perdent leur charge au contact des électrodes, ils reprennent immédiatement leurs propriétés chimiques ordinaires. Ainsi l'ion $\overset{+}{\text{Na}}$ redevenu l'atome $\overset{+}{\text{Na}}$ réagira sur l'eau. De même l'ion $\overline{\text{SO}}^-$ redevenu le groupement $\overline{\text{SO}}^-$ se décomposera (sauf dans le cas de certaines réactions secondaires).

Remarque II. — On peut encore se demander pour quelle raison les corps libérés aux deux électrodes sont toujours en quantités correspondantes, par exemple pourquoi lorsqu'on électrolyse du chlorure de sodium le nombre d'ions $\bar{\text{Cl}}$ libérés à l'anode est égal au nombre d'ions Na^+ libérés à la cathode.

Ce fait s'explique très simplement par des considérations électrostatiques : si un ion $\bar{\text{Cl}}$ venait à être libéré sans qu'il en soit simultanément de même d'un ion Na^+ , l'électrolyte présenterait une électrisation positive par suite de la perte d'une certaine quantité d'électricité négative. Cette électrisation positive aurait non seulement pour effet de retenir les autres ions $\bar{\text{Cl}}$ et de les empêcher de se déposer sur l'anode, mais aussi de provoquer la séparation d'un ion Na^+ . On conçoit donc aisément que les corps libérés aux deux électrodes soient toujours en quantités correspondantes.

36. COEFFICIENT DE DISSOCIATION. — Dissolvons dans une certaine quantité de liquide N molécules d'un corps susceptible de s'ioniser.

Soit α un coefficient tel que $N\alpha$ des molécules précédentes soient dissociées. On a évidemment :

$$\alpha \leq 1.$$

Ce coefficient α qui exprime le rapport du nombre de molécules dissociées au nombre total des molécules dissoutes est appelé *coefficient de dissociation*.

Le nombre des molécules non dissociées (ou molécules neutres) sera :

$$N - N\alpha.$$

Supposons que chaque molécule dissociée donne

q ions (q est ordinairement appelé *indice de dislocation*).
Le nombre d'ions présents dans la solution sera :

$$Nzq.$$

Enfin, le nombre total d'éléments autonomes (molécules neutres et ions), sera d'après ce qui précède :

$$N - Nz + Nzq = N [1 + (q - 1)\alpha].$$

Puisque les ions jouent dans les phénomènes de physicochimie le même rôle que des molécules, c'est par le facteur

$$1 + (q - 1)\alpha$$

qu'il faudrait multiplier le nombre de molécules dissoutes indiqué par le titre d'un électrolyte, pour que les lois de Raoult et de Van't Hoff lui soient applicables. D'après ces hypothèses, on aperçoit immédiatement que le calcul de α sera possible au moyen d'une mesure physicochimique.

Ainsi dans la formule de la cryoscopie (n° 18) :

$$\Delta = A \frac{p}{PM} \quad (12)$$

Supposons que p soit exprimé en grammes. Le quotient $\frac{p}{M}$ de ce poids de la substance dissoute par le poids moléculaire de cette substance représente alors évidemment le nombre de molécules-grammes en dissolution. $\frac{p}{M}$ est par suite proportionnel au nombre N de molécules réelles dissoutes et puisque à cause de la dissociation électrolytique ce nombre N doit être multiplié par $1 + (q - 1)\alpha$ pour que la loi de Raoult soit applicable à l'électrolyte, il devra en être de même de $\frac{p}{M}$. La formule (12) devient alors :

$$\Delta = A \frac{p}{PM} [1 + (q - 1)\alpha] \quad (13)$$

Si le poids moléculaire M de la substance dissoute est connu, α est alors la seule inconnue de l'équation (13) et par suite peut être calculé.

Les formules de l'ébullioscopie, de la tonométrie et de la pression osmotique seraient modifiées de façon analogue.

Nous verrons au chapitre de la conductibilité des électrolytes que la comparaison de deux grandeurs appelées conductivité moléculaire et conductivité moléculaire limite, fournit une valeur du coefficient de dissociation α , qui coïncide en général avec celle qu'on déduit des mesures physicochimiques, ce qui constitue une remarquable confirmation de la théorie d'Arrhénius. Les différences constatées s'expliquent facilement par l'hypothèse de divers phénomènes secondaires.

37. QUELQUES AUTRES FAITS CONFIRMANT LA THÉORIE DES IONS. — 1° **Chaleurs de dissociation.** — Lorsqu'on étend la dissolution d'un composé ionisable, l'ionisation de ce composé augmente¹ et ne tarde pas à devenir pratiquement complète, c'est-à-dire qu'alors presque toutes les molécules du corps sont dissociées en ions. Des déterminations successives du coefficient α permettent d'ailleurs de suivre la modification. Or cette modification est accompagnée d'un dégagement ou d'une absorption calorifique et l'on appelle *chaleur de dissociation* la quantité de chaleur dégagée ou absorbée par le composé passant de l'état dissous non ionisé à l'état d'ionisation complète.

Ce phénomène calorifique est l'indice évident d'une transformation moléculaire.

1. D'après la théorie des équilibres chimiques. Il suffit pour se rendre compte du fait ci-dessus d'appliquer la loi de modération (voir n° 31), en remplaçant la pression ordinaire par la pression osmotique.

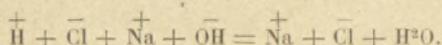
Remarque. — Le sens dans lequel les variations de température modifient le degré d'ionisation se déduira facilement de la loi de modération (voir n° 31). Ainsi :

a) Quand la dissociation est accompagnée d'un dégagement de chaleur, toute élévation de température détermine une diminution du coefficient α .

b) Quand la dissociation est accompagnée d'une absorption de chaleur, toute élévation de température détermine une augmentation de ce coefficient.

2° **Chaleurs de neutralisation des acides par les bases.** — On a constaté qu'en solution très étendue la chaleur dégagée par la combinaison d'un équivalent-gramme¹ d'un acide fort avec un équivalent-gramme d'une base forte était ordinairement voisine de 13°,7.

Ce fait s'explique de la façon suivante : lorsque des corps ionisables sont en solution, leurs réactions sont des réactions d'ions. Considérons alors dans une solution très étendue un équivalent-gramme d'acide chlorhydrique par exemple, se combinant avec un équivalent-gramme de soude caustique. Nous aurons la réaction entre ions :



Il se formera une molécule-gramme d'eau et l'on voit que la quantité de chaleur 13°,7 n'est autre que la chaleur de combinaison de l'ion-gramme $\overset{+}{\text{H}}$ avec l'ion-gramme $\overset{-}{\text{OH}}$. On s'explique alors que tout au moins en principe et à condition que le sel formé soit soluble, c'est-à-dire ionisable, cette quantité de chaleur dégagée

1. Voir au chapitre suivant (lois de Faraday) la définition de l'équivalent-gramme d'un composé.

soit indépendante de l'acide et de la base qui réagissent puisque la réaction se réduit toujours à la combinaison des ions $\overset{+}{\text{H}}$ et $\overline{\text{OH}}$.

3° Existence de propriétés communes à tous les acides. — Toutes les solutions des acides sont neutralisables par les bases. Presque toutes rougissent la teinture de tournesol, l'hélianthine, décolorent la phtaléine du phénol qu'on a fait virer au rouge violacé au moyen d'une base, décomposent certains sels comme les carbonates, attaquent un grand nombre de métaux, etc.

Cette communauté de propriétés s'explique facilement si l'on remarque que tous les acides en solution contiennent des ions $\overset{+}{\text{H}}$.

On peut dire alors :

Les propriétés communes à tous les acides dérivent des propriétés de l'ion $\overset{+}{\text{H}}$.

4° Existence de propriétés communes à toutes les bases. — Toutes les solutions des bases neutralisent les acides. Presque toutes ramènent au bleu la teinture de tournesol, au jaune l'hélianthine, font virer la phtaléine du phénol au rouge violacé, etc.

Cette communauté de propriétés s'explique facilement si l'on remarque que toutes les bases en solution contiennent des ions $\overline{\text{OH}}$.

On peut dire alors :

Les propriétés communes à toutes les bases dérivent des propriétés de l'ion $\overline{\text{OH}}$.

1. Il est intéressant de remarquer que les acides parfaitement privés d'eau n'ont pas d'action sur les réactifs colorés.

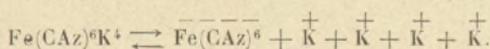
5° Force des acides et des bases. — La détermination du coefficient de dissociation α pour des solutions aqueuses de différents acides ou bases prises dans des conditions identiques montre que les acides ou les bases forts sont beaucoup plus ionisés que les acides ou les bases faibles.

Ainsi, alors qu'en solution aqueuse uni-équivalente¹ le coefficient de dissociation des acides azotique et chlorhydrique est égal à $\frac{93}{100}$, celui de l'acide borique n'est dans les mêmes conditions que $\frac{13}{100.000}$.

L'influence du degré d'ionisation sur la force d'un acide ou d'une base s'explique facilement d'après ce qui précède puisque si l'acide ou la base est très ionisé, il y aura beaucoup d'ions $\overset{+}{\text{H}}$ ou $\overline{\text{OH}}$ dans la solution.

Cependant, le degré d'ionisation ne fait certainement connaître qu'une des faces de la question. Ainsi le coefficient de dissociation de l'acide sulfurique en solution aqueuse uni-équivalente n'est que $\frac{62}{100}$.

6° Disparition des caractères analytiques d'un corps lorsqu'il fait partie de certaines combinaisons. — Considérons deux solutions l'une de sulfate de fer, l'autre de ferrocyanure de potassium. Seule, la première solution présente les caractères analytiques des sels de fer. Ce fait s'explique très simplement si l'on admet que dans la seconde solution, le fer fait partie d'un ion complexe, d'après la dissociation :



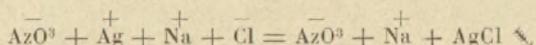
les propriétés de cet ion complexe $\overline{\overline{\text{Fe}(\text{CAz})^6}}$ étant natu-

1. Solution renfermant un équivalent-gramme de substance dissoute par litre.

rellement différentes de celles de l'ion Fe^{++} (sels ferreux) ou de celles de l'ion Fe^{+++} (sels ferriques).

On expliquerait de la même façon le fait que les ferrocyanures et les ferricyanures ne sont pas vénéneux alors que les cyanures sont très toxiques.

7° Lois de Berthollet relatives aux solutions. — Mélangeons une solution d'azotate d'argent avec une solution de chlorure de sodium. On a la réaction entre ions :



On voit que la seule modification est la formation d'un précipité de chlorure d'argent. Si ce corps était soluble, il resterait à l'état d'ions et le système ne subirait aucune transformation ; en d'autres termes, la réaction serait nulle. Donc, lorsqu'on mélange des solutions, il n'y aura en général modification et par suite travail chimique que s'il se forme un composé insoluble ou encore un composé volatil. D'après le principe du travail maximum, on conçoit que ces réactions tendent le plus souvent à se produire et l'on voit que la vérification fréquente des lois de Berthollet n'est pas un pur effet du hasard.

8° Coloration des solutions. — Considérons par exemple les solutions de tous les sels de cuivre. La grande majorité de ces solutions sont bleues. Cela s'explique très facilement si l'on remarque que toutes ces solutions renferment l'ion Cu^{++} (ou Cu^+ dans les sels cuivreux). Cette explication est d'ailleurs confirmée par les observations suivantes :

Les sels de cuivre complètement anhydres n'ont presque jamais la coloration bleue. Ainsi le sulfate de cuivre complètement privé d'eau est blanc. La coloration bleue n'existe pas non plus pour la plupart des solutions dans lesquelles le cuivre est engagé dans un ion complexe. Enfin la coloration des solutions des sels de cuivre varie quelquefois avec la concentration. Ainsi une solution de chlorure cuivrique est verte lorsqu'elle est très concentrée et devient bleue à mesure qu'on l'étend, parce qu'alors l'ionisation augmente.

Lorsqu'une solution étendue d'un sel de cuivre n'est pas bleue, c'est en général parce que l'ion ou les autres ions de la molécule saline apportent eux aussi une coloration propre.

On observerait des phénomènes analogues sur d'autres sels que les sels de cuivre.

De ce qui précède, on peut tirer la conclusion suivante :

La coloration d'une solution saline est en général produite par les ions qu'elle renferme.

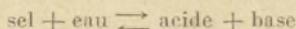
Remarque. — Cette coloration subsiste souvent dans un sel solide à cause de son eau de cristallisation.

9° Spectres. — On a constaté que certains électrolytes présentent à l'examen spectroscopique des raies particulières qui paraissent caractéristiques de leurs ions, et qui font défaut lorsque la substance examinée n'est pas ionisée.

38. HYDROLYSE. — A la dissociation électrolytique se rattache le phénomène appelé hydrolyse. Ce phénomène, dont nous n'exposerons pas la théorie, est une

double décomposition limitée se produisant entre certains sels et l'eau et donnant naissance à l'acide et à la base du sel dissous, *cet acide et cette base étant inégalement dissociés.*

On a donc le schéma général :



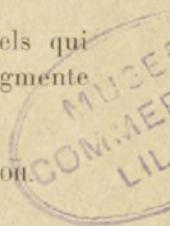
tous les corps de cette réaction (y compris l'eau)¹ étant partiellement dissociés.

De la condition imprimée ci-dessus en italique, résulte le fait que *la réaction de la liqueur devient soit acide soit alcaline*, suivant que ce sont les ions $\overset{+}{\text{H}}$ ou les ions $\overset{-}{\text{OH}}$ qui dominent.

Ainsi, c'est de l'hydrolyse que provient la réaction acide que présentent certains sels neutres (le sulfate d'aluminium par exemple) en solution aqueuse.

En règle générale, l'hydrolyse affecte les sels qui dérivent d'un acide ou d'une base faible; elle augmente avec la dilution.

1. L'eau est toujours très faiblement dissociée en ions $\overset{+}{\text{H}}$ et $\overset{-}{\text{OH}}$.



CHAPITRE II

LOIS DE FARADAY

39. — La théorie d'Arrhénius nous a montré que la conductibilité d'un électrolyte résultait d'une convection matérielle. Il est donc naturel de penser que la quantité de matière mise en liberté aux électrodes est proportionnelle à la quantité d'électricité neutralisée ou ce qui revient au même à la quantité d'électricité qui traverse le circuit¹. C'est précisément ce qu'expriment les lois de Faraday.

Première Loi. — *Le poids d'électrolyte² décomposé par un courant est proportionnel à la quantité d'électricité qui a traversé cet électrolyte.*

Deuxième Loi. — Désignons par :

M la molécule-gramme de la substance dissoute.

n le nombre total de valences qui dans une molécule de cette substance unissent l'ion ou les ions électropositifs à l'ion ou aux ions électronégatifs.

1. Nous verrons au chapitre de la migration des ions que, comme le circuit extérieur, l'électrolyte est le siège d'un transport d'électricité et que le courant dans l'électrolyte est le même que dans le circuit extérieur.

2. Rappelons qu'en principe la substance dissoute seule est décomposée par le courant.

δ_1 le poids d'électrolyte décomposé par le passage de 1 coulomb (δ_1 étant exprimé en grammes).

Entre ces différentes grandeurs, on a la relation :

$$\delta_1 = \frac{1}{96\,570} \times \frac{M}{n}.$$

40. REMARQUES DIVERSES.

I. — Des deux lois qui précèdent, on déduit immédiatement que le poids δ d'électrolyte décomposé par le passage de m coulombs est donné par la formule :

$$\delta = \frac{1}{96\,570} \times \frac{M}{n} \times m \quad (14)$$

II. — La quantité $\frac{M}{n}$ est ordinairement appelée *équivalent-gramme* du composé et la quantité $\frac{1}{96\,570} \times \frac{M}{n}$ *équivalent électrochimique* de ce composé.

III. — Le poids de métal déposé se déduirait facilement du poids d'électrolyte décomposé. Mais on peut encore l'obtenir directement. En effet, désignons par π le poids de métal contenu dans une molécule-gramme du composé salin, par δ' le poids de métal déposé et par n et m les mêmes grandeurs que précédemment. On a évidemment :

$$\delta' = \frac{1}{96\,570} \times \frac{\pi}{n} \times m \quad (15)$$

IV. — Désignons par α l'atome-gramme du métal et par v sa valence *dans le composé considéré*. On a :

$$\frac{\pi}{n} = \frac{\alpha}{v}.$$

La formule précédente peut donc s'écrire :

$$\delta' = \frac{1}{96\,570} \times \frac{\alpha}{v} \times m \quad (16)$$

La quantité $\frac{\alpha}{v}$ est ordinairement appelée *équivalent-gramme* du métal et la quantité $\frac{1}{96\,570} \times \frac{\alpha}{v}$ *équivalent électrochimique* de ce métal.

V. — Il est facile de trouver une signification physique au nombre $\frac{1}{96\,570}$. En effet, dans un voltamètre à hydrogène, faisons passer une quantité d'électricité égale à 1 coulomb. Pour l'hydrogène, on a : $\alpha = 1$ et $v = 1$. Par suite, le poids en grammes de l'hydrogène dégagé sera d'après la formule (16) :

$$\delta' = \frac{1}{96\,570}.$$

Le nombre $\frac{1}{96\,570}$ représente donc le poids d'hydrogène mis en liberté par le passage de 1 coulomb.

VI. — La quantité d'électricité :

$$96\,570 \text{ coulombs}$$

est ordinairement appelée *faraday* et on la représente habituellement par la lettre F.

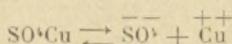
Dans les formules (14) et (16), faisons $m = F = 96\,570$. Ces formules deviennent respectivement :

$$\delta = \frac{M}{n} \quad \text{et} \quad \delta' = \frac{\alpha}{v}.$$

Le faraday est donc la quantité d'électricité qui décompose un équivalent-gramme d'un électrolyte quelconque ou encore la quantité d'électricité qui met en liberté un équivalent-gramme d'un métal quelconque (et par suite 1 gramme d'hydrogène).

VII. — D'après la théorie d'Arrhénius, l'électricité amenée par les électrodes est neutralisée par les ions qui se déposent. Si un équivalent-gramme de métal neutralise 96 570 coulombs d'électricité négative, c'est

qu'il est lui-même porteur de 96 570 coulombs d'électricité positive. La charge de l'ion-gramme se calculera alors immédiatement. Par exemple, soit un ion Cu^{++} provenant d'un sel cuivrique :



L'équivalent-gramme $\frac{\text{Cu}}{2} = \frac{63,6 \text{ gr.}}{2}$ étant porteur de 96 570 coulombs positifs, l'ion-gramme $\text{Cu} = 63,6 \text{ gr.}$ sera évidemment porteur de $2 \times 96 570$ coulombs positifs.

C'est ce qu'on exprime en disant que l'ion Cu^{++} est porteur de deux charges et en le surmontant de deux signes +.

La charge des ions-grammes métalloïdiques se calculerait de la même manière que celle des ions-grammes métalliques.

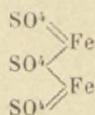
Enfin, on voit immédiatement que le nombre de charges portées par un ion quelconque est égal à la valence de cet ion.

VIII. — Il résulte évidemment des lois de Faraday que pour une quantité d'électricité donnée traversant un voltamètre le poids d'électrolyte décomposé est complètement indépendant des dimensions de ce voltamètre.

41. — EXEMPLE D'APPLICATION DES LOIS DE FARADAY. — Un voltamètre contenant une dissolution de sulfate ferrique est traversé pendant une minute par un courant de 50 ampères. On demande le poids de sulfate ferrique décomposé et le poids de fer mis en liberté.

On a : S = 32 O = 16 Fe = 56.

La formule développée du sulfate ferrique $(\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2$ est :



D'autre part, un courant de 50 ampères passant pendant soixante secondes fournit une quantité d'électricité égale à :

$$50 \times 60 = 3\,000 \text{ coulombs.}$$

Le poids en grammes du sulfate ferrique décomposé sera alors d'après la formule (14) :

$$\delta = \frac{1}{96\,570} \times \frac{3 \times (32 + 4 \times 16) + 2 \times 56}{6} \times 3\,000.$$

Le poids de fer déposé pourrait se déduire immédiatement de δ . Mais on aura encore d'après la formule (15) :

$$\delta' = \frac{1}{96\,570} \times \frac{2 \times 56}{6} \times 3\,000$$

ou d'après la formule (16) :

$$\delta' = \frac{1}{96\,570} \times \frac{56}{3} \times 3\,000.$$

42. AMPÈRE INTERNATIONAL. — L'expérience vérifie les lois de Faraday avec une précision assez rarement atteinte par les autres lois physiques. Aussi, on a songé à utiliser la décomposition électrolytique pour la définition de l'unité d'intensité de courant.

On appelle *ampère international* l'intensité d'un courant constant qui traversant un voltamètre à azotate d'argent met en liberté 0,001118 gr. d'argent par seconde.

Remarque. — Dans la pratique, on remplace souvent le voltamètre à azotate d'argent par un voltamètre à sulfate de cuivre, parce que le dépôt de cuivre, assez adhérent, peut être plus facilement lavé sans perte de métal.

Enfin, lorsqu'on ne dispose pas d'une balance de précision, on peut encore recueillir dans une éprouvette graduée l'hydrogène obtenu par l'électrolyse d'une solution aqueuse d'acide sulfurique ou de soude caustique et calculer le poids de cet hydrogène.

Pour éviter les erreurs qui peuvent résulter de certains phénomènes accessoires, les électrolyses qui précèdent sont toujours effectuées dans des conditions invariables et bien déterminées.

CHAPITRE III

RÉACTIONS SECONDAIRES

43. — Nous avons vu à la remarque I du n° 35 que les ions sont en quelque sorte protégés contre toute action chimique par la charge électrique qu'ils portent, mais qu'après avoir perdu cette charge au contact des électrodes ils reprenaient immédiatement leurs propriétés chimiques ordinaires. Deux cas généraux pourront alors se présenter :

1° L'ion libéré peut exister à l'état libre.

Dans ce cas les éventualités principales à envisager seront les suivantes :

a) L'ion libéré réagit sur l'électrode :

b) Il réagit sur le dissolvant ;

c) L'ion considéré réagit sur des ions de nature différente libérés en même temps que lui à la même électrode ;

d) Il réagit sur des corps provenant de réactions secondaires antérieures (lesquelles ont pu se produire dans une région quelconque du voltamètre) ;

e) L'ion considéré ne subit pas d'action chimique, c'est-à-dire qu'il ne donne lieu à aucune réaction secondaire.

2° L'ion libéré ne peut pas exister à l'état libre.

Les éventualités suivantes seront alors à envisager :

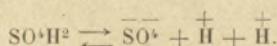
a) Au moment même où il perd sa charge et sans s'être décomposé, l'ion réagit sur l'électrode, sur le dissolvant, sur des ions de nature différente libérés en même temps que lui à la même électrode, sur des ions identiques à lui-même libérés simultanément à cette électrode, ou enfin sur des corps provenant de réactions secondaires antérieures.

b) L'ion libéré se décompose en corps simples ou composés qui pourront eux-mêmes entrer ou non en combinaison.

Nous ne suivrons pas l'ordre précédent pour l'étude des réactions secondaires et nous nous bornerons à donner quelques exemples particulièrement importants qui permettront de prévoir par analogie les réactions qui se produisent dans les divers cas usuels.

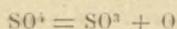
A. Électrolyse d'un acide. — Electrolysons par exemple une solution étendue d'acide sulfurique dans l'eau en employant des électrodes inattaquables.

Sous la seule action du dissolvant et antérieurement à toute action électrique extérieure, on a l'ionisation partielle :



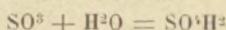
Si l'on ferme le circuit, les ions $\overset{+}{\text{H}}$ se portent vers la cathode au contact de laquelle ils perdent leur charge et l'hydrogène se dégage.

L'ion $\overline{\text{SO}}^{\ominus}$ est mis en liberté à l'anode. Mais comme il ne peut pas exister à l'état libre, il se décompose d'après la réaction :



et l'oxygène se dégage au pôle positif.

Quant à l'anhydride sulfurique ainsi produit, il réagit sur l'eau. On a :

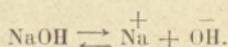


et l'acide sulfurique est régénéré. D'autre part, on voit qu'il se dégage deux volumes d'hydrogène pour un volume d'oxygène. Tout se passe donc comme si l'eau avait été décomposée.

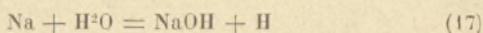
Remarque. — Au moyen d'une cloison poreuse, divisons le voltamètre en deux compartiments, l'un contenant l'anode et l'autre la cathode. Nous avons vu que c'était autour de l'anode que l'acide sulfurique était régénéré. On constate en effet que la concentration en acide va en croissant dans le compartiment anodique, ce qui *paraît* confirmer la théorie exposée¹.

B. Électrolyse d'une base. — Prenons comme exemple l'électrolyse d'une solution aqueuse de soude caustique avec emploi d'électrodes inattaquables.

Sous l'action du dissolvant, on a d'abord l'ionisation partielle :



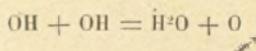
Lorsqu'on ferme le circuit, les ions Na^+ se portent vers la cathode au contact de laquelle ils perdent leur charge. Le sodium reprend alors ses propriétés chimiques ordinaires et réagit sur l'eau. On a :



1. Dans ces dernières années, on a admis de nouveau que la décomposition primaire de l'eau pouvait se produire et l'on verrait sans difficulté que cette hypothèse peut, elle aussi, être conciliée avec le fait expérimental indiqué ci-dessus.

De l'hydrogène se dégage et la soude caustique est régénérée.

A l'anode, les ions OH libérés ne peuvent pas exister à l'état libre. Mais au moment même où ils perdent leur charge, ils se combinent par paires d'après la réaction :

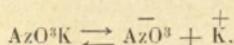


et l'oxygène se dégage.

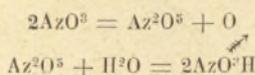
Il est à remarquer que dans cette réaction interviennent deux ions OH, tandis que dans la réaction (17) nous n'avions fait entrer qu'un seul ion Na. Cette réaction (17) devrait donc être doublée pour qu'il y ait correspondance des quantités de matière et par suite, le volume d'hydrogène dégagé dans l'électrolyse est double du volume d'oxygène. Tout se passe donc encore ici comme si l'eau avait été décomposée ¹.

C. **Électrolyse d'un sel avec réactions secondaires simples.** — Effectuons par exemple l'électrolyse d'une solution aqueuse d'azotate de potassium en employant des électrodes inattaquables.

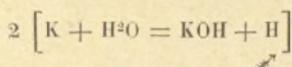
Sous l'action du dissolvant, on a d'abord l'ionisation partielle :



Puis, lorsque le courant passe, on a à l'anode :



et à la cathode :



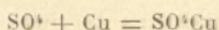
1. Même remarque qu'au renvoi précédent.

La quantité d'azotate de potassium contenue dans la solution diminue, la région anodique s'acidifie et la région cathodique devient alcaline.

D. Électrolyse d'un sel avec emploi d'une anode soluble. — Electrolysons par exemple une solution aqueuse de sulfate de cuivre en employant une anode en cuivre.

Le cuivre provenant de la décomposition du sulfate se dépose sur la cathode.

Au pôle positif, l'ion SO_4 se combine au cuivre qui constitue l'anode d'après la réaction :



et le sulfate de cuivre ainsi produit se dissout dans le bain.

En résumé :

Le poids de l'anode en cuivre diminue ;

La cathode se recouvre d'un poids de cuivre égal à celui qui est perdu par l'anode ;

La quantité de sulfate de cuivre en dissolution dans le bain reste constante.

Donc tout se passe comme si le cuivre avait été transporté par le courant de l'anode à la cathode. Ce fait est utilisé en galvanoplastie et dans la métallurgie électrolytique du cuivre.

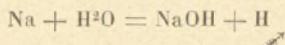
Lorsqu'une anode joue un rôle analogue à celui de l'anode en cuivre de l'électrolyse que nous venons de décrire, elle est appelée *anode soluble*.

Il est facile de voir que sauf exceptions une anode soluble sera constituée par un métal plongeant dans une dissolution d'un de ses sels.

E. Électrolyse d'un sel avec réactions secondaires

complexes. — Prenons comme exemple l'électrolyse du chlorure de sodium en solution aqueuse.

L'électrolyse produit d'abord un dégagement de chlore à l'anode, tandis qu'à la cathode on a la réaction :



Mais en réalisant une diffusion convenable de la soude caustique fournie par cette réaction, on peut s'arranger de telle façon que cette soude caustique vienne entourer l'électrode contre laquelle le chlore se dégage. Suivant que l'on opérera à froid ou à chaud, on pourra alors obtenir soit un hypochlorite, soit un chlorate ¹.

1. Les réactions de formation de ces corps seront étudiées en détail aux nos 101 et 105.

CHAPITRE IV

MIGRATION DES IONS

44. RÉPARTITION DE LA PERTE FARADIQUE. — Lorsque les réactions secondaires ne régénèrent pas le corps électrolysé, l'électrolyte s'appauvrit et la perte de substance dissoute résultant alors de l'électrolyse porte le nom de *perte faradique*.

L'expérience montre que la concentration de la région moyenne de l'électrolyte ne change pas (du moins pendant un certain temps) et que la perte faradique se localise dans le voisinage des électrodes. De plus, *dans la majorité des cas*, cette perte se partage inégalement entre les deux régions anodique et cathodique. Ces faits résultent, comme nous allons le montrer dans ce chapitre, d'un phénomène particulier appelé migration des ions.

45. AUTRE FAIT FONDAMENTAL. — Pendant la marche d'une électrolyse, un électrolyte ne présente d'électrisation en aucune de ses parties.

46. EXPÉRIENCE. — Considérons un voltamètre à sulfate de cuivre et à électrodes inattaquables, divisé par une cloison poreuse en deux compartiments dont l'un contient l'anode et l'autre la cathode.

Désignons par :

a le poids de cuivre déposé sur la cathode en un temps quelconque ;

a_1 la perte apparente de cuivre subie pendant le même temps par la partie de l'électrolyte qui est située dans le compartiment cathodique.

L'expérience montre que l'on a :

$$a_1 < a.$$

On conclut de là qu'une certaine quantité du cuivre fourni par l'électrolyte du compartiment cathodique a été remplacée dans ce compartiment par du cuivre provenant du compartiment anodique.

En d'autres termes, il y a eu migration d'un certain nombre d'ions Cu^{++} d'un compartiment dans l'autre, cette translation d'ions Cu^{++} étant dirigée vers la cathode.

Le phénomène que nous venons d'observer est général.

47. NOMBRES DE TRANSPORTS. — Désignons par :

p le poids de la quantité d'un ion qui passe d'un compartiment dans l'autre (la cloison poreuse étant réelle ou fictive).

p' le poids de la quantité de cet ion qui est libérée dans le même temps.

On appelle *nombre de transport* de l'ion considéré le rapport :

$$\frac{p}{p'}.$$

Ainsi, dans l'exemple précédent, le poids de cuivre qui passait du compartiment anodique dans le compartiment cathodique était évidemment :

$$a - a_1.$$

Le nombre de transport du cuivre *dans les conditions de l'expérience* sera donc :

$$\frac{p}{p'} = \frac{a - a_1}{a} .$$

Nous allons montrer par le théorème du n° 48 que le nombre de transport de l'ion $\overline{\text{SO}}^{\dagger}$ peut se déduire immédiatement du nombre de transport de l'ion $\text{Cu}^{\dagger\dagger}$.

Remarque. — Le nombre de transport d'un ion est loin d'être invariable. Il dépend de la combinaison dont cet ion fait partie et nous verrons que les nombres de transport varient en outre avec la concentration et la température de la dissolution.

Les nombres de transport sont indépendants de l'intensité du courant.

48. THÉORÈME. — *La somme des nombres de transport de l'anion et du cation d'un même électrolyte est égale à l'unité.*

Nous démontrerons ce théorème en nous servant de l'exemple précédent.

Désignons par K le poids de SO^{\dagger} qui dans le sulfate de cuivre est combiné à 1 gramme de cuivre.

La perte de cuivre résultante, subie par l'électrolyte du compartiment cathodique, étant a_1 , la perte de SO^{\dagger} éprouvée par ce compartiment, c'est-à-dire le poids de SO^{\dagger} qui passe dans le compartiment anodique sera Ka_1 .

D'autre part, le poids de cuivre libéré à la cathode étant a , le poids de SO^{\dagger} libéré à l'anode sera Ka .

Le nombre de transport de SO^{\dagger} sera donc :

$$\frac{Ka_1}{Ka} = \frac{a_1}{a} .$$

Or nous avons vu que le nombre de transport du cuivre était :

$$\frac{a - a_1}{a}$$

Comme : $\frac{a_1}{a} + \frac{a - a_1}{a} = 1$

la somme des deux nombres de transport est bien égale à l'unité. C'est ce qu'il fallait démontrer.

49. THÉORIE DE HITTORF. — Les phénomènes précédents s'expliquent très simplement par la théorie de Hittorf. Voici en quoi consiste cette théorie :

Lorsque les ions se déplacent sous l'action du champ électrique produit par les électrodes, il peut arriver suivant les cas que les vitesses de l'anion et du cation soient égales ou que ces vitesses soient différentes.

Considérons alors un corps dont nous représenterons schématiquement la molécule par :



\oplus étant le cation et \ominus l'anion. Supposons pour simplifier que dans la dissolution ce corps soit complètement ionisé, et représentons l'électrolyte non encore électrolysé par le schéma de la figure 4.

Admettons d'abord que l'électrolyse s'accomplisse sans migration des ions. Si à la fin de cette électrolyse quatre ions par exemple avaient été libérés à chaque électrode, l'électrolyte présenterait la constitution schématique indiquée par la figure 5.

On voit d'abord que l'absence de migration est impossible puisque par suite de la perte en ions électronégatifs, la région anodique présenterait une électrisation positive et que la région cathodique présenterait de même



une électrisation négative, ce qui serait en contradiction avec le fait expérimental signalé au n° 45.

La migration des ions doit s'être produite de telle façon que dans toutes les régions de l'électrolyte la

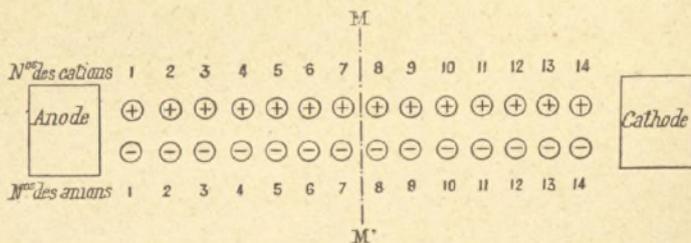


Fig. 4.

somme algébrique des charges des ions soit nulle. Mais cela même peut être réalisé de plusieurs manières.

1° Supposons d'abord que les anions et les cations cheminent avec des vitesses égales. Alors la file d'ions

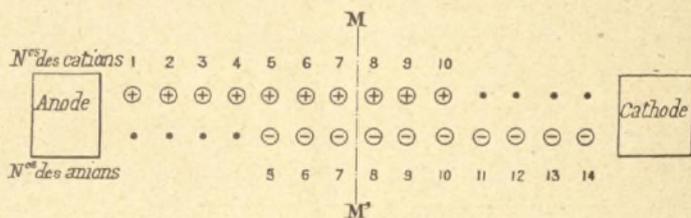


Fig. 5.

électropositifs se sera déplacée de deux rangs vers la cathode et la file d'ions électronégatifs de deux rangs vers l'anode. L'électrolyte présentera par suite la constitution¹ schématisée par la figure 6.

Comme on le voit la concentration de la région moyenne n'a pas changé, la perte faradique s'est loca-

1. Il est essentiel de bien remarquer que par suite de la diffusion il y a toujours des ions dans le voisinage des électrodes, contrairement à ce qu'on pourrait croire d'après le seul examen des figures VI et VII.

lisée dans le voisinage des électrodes et elle s'est partagée également entre les deux régions anodique et cathodique.

2° Supposons maintenant que les anions et les cations

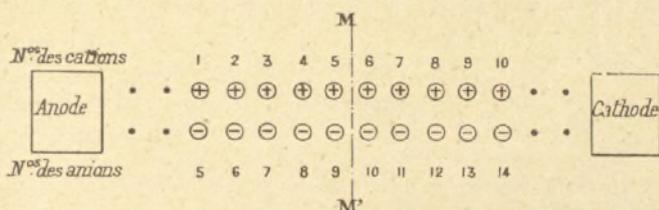


Fig. 6.

cheminent avec des vitesses inégales, et que par exemple la vitesse des ions électronégatifs soit trois fois grande que celle des ions électropositifs.

Alors, la file d'ions électronégatifs se sera déplacée

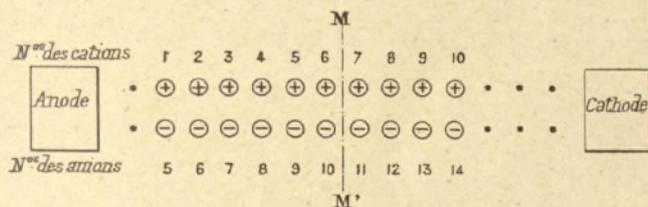


Fig. 7.

de trois rangs vers l'anode, tandis que la file d'ions électropositifs ne se sera déplacée que de un rang vers la cathode. Par suite, l'électrolyte présentera la constitution schématisée par la figure 7.

On voit que la concentration de la région moyenne n'a pas changé, que la perte faradique s'est localisée dans le voisinage des électrodes et que cette perte est plus grande dans la région cathodique que dans la région anodique.

Nous retrouvons donc par cette théorie les différents faits fondamentaux qui ont été indiqués au n° 44.

Perte anodique et perte cathodique évaluées en fonction des vitesses de l'anion et du cation. — Le dernier cas examiné ci-dessus nous montre que *la perte anodique est proportionnelle à la vitesse du cation et la perte cathodique proportionnelle à la vitesse de l'anion.*

Désignons alors par :

f la perte faradique totale ;

f_a la perte anodique ;

f_c la perte cathodique ;

U la vitesse du cation ;

V la vitesse de l'anion.

On a d'après ce qui précède :

$$\frac{f_a}{f_c} = \frac{U}{V}$$

et d'autre part :

$$f_a + f_c = f.$$

De ces deux équations on déduit :

$$\left. \begin{aligned} f_a &= \frac{fU}{U+V} \\ f_c &= \frac{fV}{U+V} \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

Relation entre les nombres de transport et la vitesse des ions. — Les nombres de transport sont évidemment proportionnels aux vitesses des ions.

Désignons par :

n_a le nombre de transport de l'anion

et n_c le nombre de transport du cation.

On a :

$$\frac{n_a}{n_c} = \frac{V}{U}$$

et d'après le théorème du n° 48 :

$$n_a + n_c = 1.$$

De ces deux équations, on déduit :

$$\text{et } \left. \begin{aligned} n_a &= \frac{v}{U+v} \\ n_c &= \frac{U}{U+v} \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

On exprime ordinairement ces égalités en disant que les nombres de transport sont égaux aux vitesses *relatives* des ions.

Perte anodique et perte cathodique évaluées en fonction des nombres de transport. — Les formules (18) et (19) donnent immédiatement :

$$\text{et } \left. \begin{aligned} f_a &= fn_c \\ f_c &= fn_a. \end{aligned} \right.$$

Ces dernières relations permettront le calcul réel des pertes anodique et cathodique puisque, comme le montre l'exemple des nos 46 et 47, les nombres de transport peuvent être déterminés expérimentalement. Ces nombres sont ordinairement donnés par des tables.

Cause de la différence de vitesse des ions. — On admet que cette cause réside dans le fait que lorsque des ions sont de nature différente, le frottement¹ opposé à leur déplacement par la solution n'est généralement pas le même pour chacun d'eux.

L'hypothèse des frottements est d'ailleurs confirmée par la façon dont s'effectue le déplacement : Sous l'action d'un champ électrique constant, les ions prennent

1. Cette hypothèse n'implique évidemment pas qu'il y ait contact réel et le mot frottement doit être entendu ici dans le sens général de résistance opposée à la marche des ions, la nature de cette résistance nous étant d'ailleurs inconnue.

non pas un mouvement accéléré mais un mouvement uniforme ce qui conduit à penser non seulement qu'il y a frottement, mais même que ce frottement doit être très considérable.

50. VARIATION DES NOMBRES DE TRANSPORT.

A. Influence de la concentration. — En solution concentrée, les nombres de transport varient dans un sens ou dans l'autre et sans loi générale connue sous l'influence des changements de concentration.

En solution diluée, les nombres de transport prennent des valeurs sensiblement constantes pour une température donnée et varient alors très peu sous l'influence des modifications de la concentration.

Ces faits s'expliquent facilement par l'hypothèse des frottements, puisqu'en solution étendue les ions n'exercent guère de friction que contre les molécules du dissolvant, tandis qu'en solution concentrée les frottements exercés contre les molécules du corps dissous prennent une importance considérable.

B. Influence de la température. — Le seul fait général qui soit actuellement bien connu est le suivant :

Lorsque l'ion considéré est monovalent et composé d'un seul atome, l'élévation de la température fait tendre son nombre de transport vers la valeur $\frac{1}{2}$.

51. TRANSPORT ÉLECTRIQUE. — Considérons le plan MM' (Voir figures 4, 5, 6, et 7) divisant le voltamètre en deux compartiments. La comparaison des figures 4 et 6 montre que dans le cas où les nombres de transport sont égaux, 2 ions électropositifs (6 et 7) ont traversé ce plan de gauche à droite et que 2 ions électronégatifs

(8 et 9) l'ont traversé de droite à gauche, pour 4 ions libérés à chaque électrode.

Soit m la charge d'un ion réel. Au point de vue électrique le passage à travers le plan MM' de :

$2m$ coulombs positifs allant de gauche à droite
et de $2m$ coulombs négatifs allant de droite à gauche
équivalent au passage à travers ce plan de :

$4m$ coulombs positifs se dirigeant de l'anode vers la cathode.

D'autre part, pendant l'électrolyse ci-dessus, $4m$ coulombs positifs amenés par le circuit extérieur sont neutralisés à l'anode.

On voit donc facilement que *la quantité d'électricité qui traverse le plan MM' est égale à la quantité d'électricité qui traverse pendant le même temps une section quelconque du circuit extérieur*¹.

On arriverait à la même conclusion dans le cas où les nombres de transport sont inégaux. Ainsi la comparaison des figures 4 et 7 montre que

$4 \times m$ coulombs positifs allant de gauche à droite
et $3m$ coulombs négatifs allant de droite à gauche ont traversé le plan MM' , ce qui au point de vue électrique équivalent bien au passage à travers ce plan de :
 $4m$ coulombs positifs se dirigeant de l'anode vers la cathode.

1. Rappelons que l'on *convient* de considérer un courant électrique quelconque comme un transport de charges positives.

CHAPITRE V

CONDUCTIBILITÉ DES ÉLECTROLYTES

52. LOI D'OHM APPLIQUÉE AUX ÉLECTROLYTES. — Désignons par :

E la différence existant entre les potentiels des extrémités d'un conducteur inaltérable, un métal par exemple.

R la résistance de ce conducteur.

I l'intensité du courant qui le parcourt.

On sait que d'après la loi d'Ohm, il existe entre les trois grandeurs ci-dessus la relation :

$$E = RI.$$

L'expérience montre que cette loi n'est pas applicable aux *voltamètres* et que pour ces appareils, la tension aux électrodes n'est pas due uniquement à la résistance ohmique.

La formule précédente devient alors :

$$E = RI + e \quad (20)$$

e étant une grandeur appelée *force contre-électromotrice* et dont nous verrons l'origine au chapitre de la décomposition électrolytique et de la polarisation. Mais nous devons signaler dès maintenant que cette force contre-électromotrice prend naissance uniquement aux

surfaces de contact de l'électrolyte avec les électrodes et non au sein même de cet électrolyte¹.

Par suite, si l'on considère un tronçon AB d'élec-

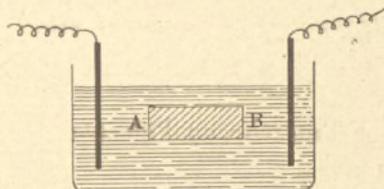


Fig. 8.

trolyte, dont les extrémités ne sont pas en contact avec les électrodes et si l'on désigne par :

E_1 la différence existant entre les potentiels des points A et B ;

R_1 la résistance du tronçon ;

I_1 l'intensité du courant qui le parcourt ;

la loi d'Ohm :

$$E_1 = R_1 I_1$$

sera applicable puisqu'ici il n'y a pas de force contre-électromotrice.

Enfin, la loi d'Ohm s'applique encore à un tronçon d'électrolyte dont les extrémités sont en contact avec les électrodes, mais à condition qu'on admette que la différence de potentiel existant réellement aux extrémités de ce tronçon est égale à :

$$E - e.$$

En effet, la loi d'Ohm donne alors :

$$E - e = RI$$

1. En général, cela n'est pas rigoureusement exact ; mais les forces électromotrices qui peuvent prendre naissance entre deux couches d'un même électrolyte sont ordinairement très faibles.

ou

$$E = RI + e$$

ce qui est précisément la formule (20).

On voit donc en résumé que bien que la loi d'Ohm ne soit pas applicable aux voltamètres elle est applicable aux électrolytes.

Soient :

l la longueur d'un tronçon d'électrolyte ;

s sa section ;

ρ une constante particulière à l'électrolyte considéré et appelée sa *résistivité*.

On a comme pour les conducteurs inaltérables :

$$R = \frac{\rho l}{s} .$$

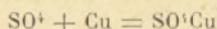
53. MESURE DE LA CONDUCTIBILITÉ DES ÉLECTROLYTES. —

Les méthodes ordinaires permettant de déterminer la résistance des corps inaltérables par le courant, ne seront pas applicables ici à cause de la polarisation des électrodes et de la force contre-électromotrice qui en résulte¹. Il faudra donc par un artifice quelconque supprimer cette force contre-électromotrice. C'est ce qui est réalisé par la méthode industrielle de Kohlrausch et par la méthode plus précise de Fuchs et Lippmann.

A. Méthode de Kohlrausch. — Le principe de cette méthode consiste à remplacer le courant continu par le courant alternatif. La polarisation est alors annulée, à condition que grâce aux inversions du courant, il n'y ait pas *en fin de compte* de décomposition de l'électrolyte.

1. Ainsi rappelons que la formule classique du pont de Wheatstone n'est applicable qu'à condition qu'il n'y ait aucune force électromotrice sur les branches du pont.

Ainsi électrolysons une solution aqueuse de sulfate de cuivre avec des électrodes inattaquables. Pendant l'une des demi-périodes du courant alternatif, du cuivre se dépose sur l'électrode de gauche par exemple. Pendant la demi-période suivante, c'est l'ion SO^4 qui est libéré à cette électrode. SO^4 se combine alors au cuivre qui venait d'être déposé ; on a la réaction :



et le sulfate de cuivre ainsi régénéré se dissout dans le bain. Les phénomènes qui se produisent à l'autre électrode seront évidemment identiques. On voit qu'en fin de compte il n'y a pas eu de décomposition et que le travail chimique total est nul.

Il est clair, d'après ce qui précède, que pour appliquer la méthode de Kohlrausch, il faudra employer un courant alternatif de forme telle que l'énergie fournie par les demi-périodes positives soit rigoureusement égale à l'énergie fournie par les demi-périodes négatives.

Enfin, pour éviter aussi sûrement que possible la polarisation, il est encore recommandable d'opérer avec un courant de fréquence élevée et avec de faibles densités de courant aux électrodes.

Ce dernier résultat s'obtiendra :

Par l'emploi d'un courant total ayant l'intensité minimum qui permette un bon emploi du récepteur téléphonique (Voir plus loin).

Par l'emploi d'électrodes de grande surface.

Par la platinisation des électrodes. — Cette opération consiste à recouvrir les électrodes d'une mince couche de mousse de platine (ce qui se réalise par voie électrolytique). La surface réelle de ces électrodes devient

alors plusieurs centaines de fois égale à leur surface apparente.

Le dispositif de Kohlrausch n'est autre que celui du pont de Wheastone (fréquemment transformé en pont à fil). A représente la source de courant. Sur les branches du pont, on place l'électrolyte dont on veut

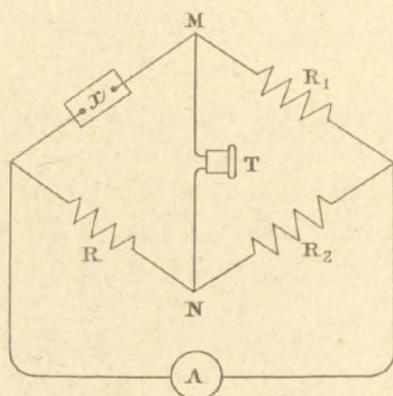


Fig. 9.

déterminer la résistance x et trois résistances connues R , R_1 et R_2 dont l'une au moins doit pouvoir varier à volonté. Comme un galvanomètre ne pourrait pas être employé avec le courant alternatif, on se sert ici d'un récepteur téléphonique T qui lorsqu'il ne donne plus de son (ou lorsqu'il donne un son minimum), fait connaître l'instant où l'on peut admettre que la diagonale MN n'est parcourue par aucun courant.

A ce moment, l'équation bien connue du pont de Wheastone :

$$\frac{x}{R} = \frac{R_1}{R_2}$$

permettra de calculer la résistance x de l'électrolyte considéré.

Comme la grandeur qu'on désire en général connaître est non la résistance mais la résistivité d'un électrolyte donné, on verse une certaine quantité de cet électrolyte dans un récipient convenable et l'on dispose dans ce récipient deux électrodes E_1 et E_2 planes et égales. Ces électrodes doivent être placées exactement l'une en face de l'autre et bien parallèlement de telle façon que le tronçon d'électrolyte qu'elles comprennent soit aussi bien déterminé que possible.

Les bords des électrodes et celles de leurs faces qui ne sont pas tournées l'une vers l'autre, seront recouverts d'une matière isolante. Enfin le courant est amené à ces électrodes par deux fils F_1 et F_2 , isolés du liquide ambiant au moyen de deux tubes de verre T_1 et T_2 .

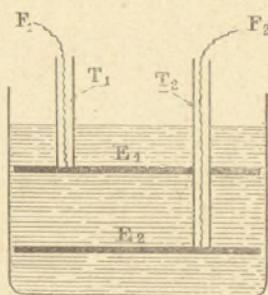


Fig. 10.

Soient :

l la distance qui sépare les électrodes ;

s la surface de chacune d'elles ;

R la résistance trouvée ;

ρ la résistivité cherchée.

On a évidemment : $\rho = \frac{sR}{l}$.

En fait, une partie du liquide situé à l'extérieur du tronçon prismatique compris entre les électrodes contribue à la conductibilité et la formule ci-dessus n'est pas rigoureusement applicable. C'est pourquoi on détermine souvent à l'avance et une fois pour toutes, au moyen d'un électrolyte dont la résistivité est exactement connue, une constante particulière à l'appareil

considéré (pour une position invariable de ses électrodes), et qui exprime la résistance présentée dans cet appareil par un électrolyte dont la résistivité réelle est égale à l'unité. Cette constante (ordinairement appelée *capacité de résistance* du récipient) permet de déterminer immédiatement la résistivité exacte d'un électrolyte, lors d'une application quelconque du même instrument.

Désignons par :

ρ_1 , la résistivité réelle, exactement connue à l'avance d'un électrolyte particulier ;

R_1 , la résistance observée lorsque cet électrolyte est contenu dans l'appareil ;

C la capacité de résistance de l'appareil.

$$\text{On a :} \quad C = \frac{R_1}{\rho_1} .$$

Soient maintenant :

ρ la résistivité cherchée d'un électrolyte ;

R la résistance observée lorsque cet électrolyte est contenu dans le même appareil.

$$\text{On a :} \quad C = \frac{R}{\rho}$$

$$\text{d'où} \quad \rho = \frac{R}{C} .$$

Nous verrons bientôt que les variations de température ont une grande influence sur la conductibilité des électrolytes. Il faut donc mesurer cette conductibilité à une température invariable et bien déterminée. Cette invariabilité de la température s'obtiendra en plaçant le récipient contenant l'électrolyte dans un thermostat.

La méthode de Kohlrausch est très employée dans l'industrie, mais les résultats qu'elle donne ne sont pas très précis.

B. Méthode de Fuchs et Lippmann. — Dans cette méthode, on s'arrange de telle façon que la quantité d'électricité qui traverse l'électrolyte soit *extrêmement* petite ; si la surface des électrodes est suffisamment grande, la polarisation de ces électrodes sera négligeable et la force contre-électromotrice résultant de cette polarisation le sera aussi ¹.

Pour que la quantité d'électricité traversant l'électrolyte soit très faible, on emploie ici deux moyens :

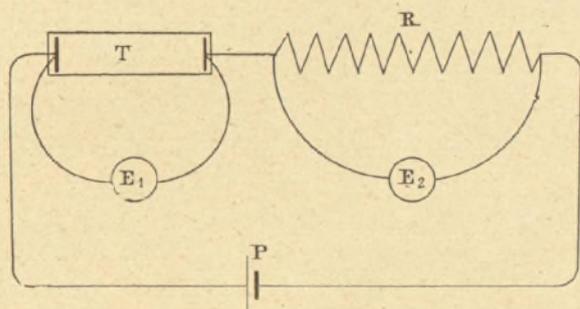


Fig. 11.

1° On monte en série avec l'électrolyte une résistance considérable ;

2° On effectue la mesure en un temps aussi court que possible.

Le dispositif ordinairement employé est le suivant :

Une source P fournit du courant continu. L'électro-

1. On verra au chapitre de la décomposition électrolytique et de la polarisation que, contrairement à une opinion assez répandue, il est possible de décomposer une quantité très minime d'un électrolyte quelconque avec une force électromotrice très voisine de zéro et cela, même avec des électrodes polarisables. Nous montrerons pourquoi, malgré l'existence d'un travail chimique, ce fait n'est pas en contradiction avec le principe de la conservation de l'énergie. Il n'y a donc pas lieu de s'étonner que la force contre-électromotrice puisse être ici aussi petite que l'on veut.

lyte, de résistance x , est contenu dans le tube T. En série avec l'électrolyte se trouve la résistance considérable et connue R. Enfin, deux électromètres E_1 et E_2 sont montés l'un aux électrodes, l'autre aux extrémités de la résistance R. Nous représenterons par les mêmes lettres E_1 et E_2 les différences de potentiels qu'ils indiquent. Désignons enfin par I l'intensité du courant qui parcourt le circuit.

On a évidemment :

$$I = \frac{E_1}{x} \quad \text{et} \quad I = \frac{E_2}{R}$$

par suite : $\frac{E_1}{x} = \frac{E_2}{R}$ ou $x = \frac{RE_1}{E_2}$.

La méthode de Fuchs et Lippmann donne des résultats très précis, surtout si l'on se sert d'électrodes impolarisables.

Emploi d'électrodes impolarisables. — On appelle électrodes impolarisables celles avec lesquelles aucune force contre-électromotrice notable ne prend naissance. On conçoit donc immédiatement que l'emploi de ces électrodes puisse rendre de grands services dans les mesures de conductibilité.

Nous verrons que les électrodes impolarisables sont en principe constituées par des lames d'un métal plongeant dans une dissolution d'un sel de ce métal.

34. VARIATION DE LA CONDUCTIBILITÉ DES ÉLECTROLYTES. — La conductibilité des électrolytes varie avec un certain nombre de facteurs et notamment avec la concentration et la température.

A. Influence de la concentration. — *La conductibilité*

d'un électrolyte augmente d'abord avec la concentration, puis en général diminue.

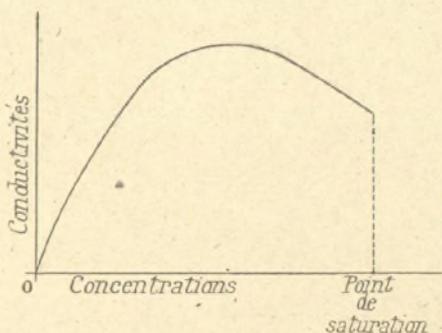


Fig. 12.

La figure 12 indique l'aspect ordinaire de la courbe représentative de cette variation.

Remarque. — Certains sels ne présentent que la partie ascendante de la courbe ci-dessus, comme l'indique la figure 13.

On peut dire alors que le point de saturation a été atteint avant le maximum de conductivité.

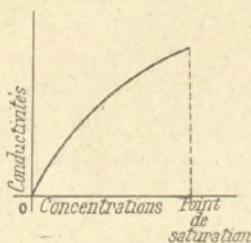


Fig. 13.

B. Influence de la température. — *Sauf de très rares exceptions, la conductivité d'un électrolyte augmente avec la température.*

Désignons par :

t la température centigrade ;

C_t la conductivité de l'électrolyte à cette température ;

C_0 sa conductivité à 0° ;

a un coefficient variable suivant l'électrolyte, mais toujours positif ;

b un coefficient variable suivant l'électrolyte, mais toujours beaucoup plus petit que a et positif dans la majorité des cas seulement.

L'expérience montre que, quel que soit l'électrolyte, la conductivité C_t peut se mettre sous la forme :

$$C_t = C_0 (1 + at + bt^2).$$

La courbe représentative de cette fonction présentera par exemple ($b < 0$) l'aspect suivant :

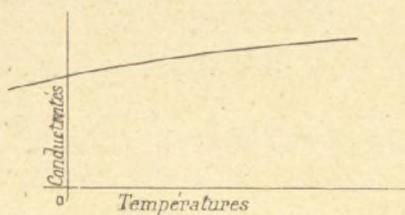


Fig. 14.

55. CONDUCTIBILITÉ DES MÉLANGES D'ÉLECTROLYTES. — La solution théorique de cette question est connue ; mais cette solution est à peu près inutilisable dans la pratique industrielle ; aussi, nous ne l'exposerons pas ici.

On pourra se servir de la règle suivante :

La conductivité d'un mélange d'électrolytes s'écarte en général assez peu de la moyenne arithmétique des conductivités des électrolytes mélangés (cette moyenne étant évidemment faite en tenant compte des proportions suivant lesquelles ces électrolytes entrent dans le mélange considéré).

Cette règle est complètement en défaut lorsqu'on mélange des électrolytes ayant un ou plusieurs ions com-

muns, ou encore dans le cas du mélange d'un acide avec une base, ou enfin lorsqu'il se produit un précipité.

On peut se demander pour quelle raison la règle ci-dessus n'est pas rigoureusement applicable, en dehors des cas précédents. Cela résulte du fait que des ions qui primitivement n'appartenaient pas au même composé s'unissent en formant un certain nombre de molécules neutres nouvelles. Ainsi, lorsqu'on mélange une solution d' AzO°K avec une solution d' NaCl , il se forme une petite quantité d' $\text{AzO}^\circ\text{Na}$ et de KCl non dissociés, qui pour cette raison ne peuvent pas contribuer à la conductibilité.

Remarque. — On peut augmenter la conductivité d'une dissolution saline par addition d'un acide convenablement choisi. Cela résulte de ce que les ions H^+ contribuent au transport électrique (voir n° 51) et du fait que ces ions sont ceux qui ont la plus grande mobilité (voir nos 59 et 60).

Dans certains cas exceptionnels, il faudrait ajouter une base; mais l'augmentation de conductivité serait moindre.

Enfin, signalons que les ions qui transportent le courant dans un mélange d'électrolytes peuvent différer, pour une part, de ceux qui se déposent aux électrodes.

56. CONDUCTIVITÉ MOLÉCULAIRE ¹. — Désignons par δ le nombre de centimètres cubes d'un électrolyte, qui tiennent en dissolution une molécule-gramme; ce

1. On étudie souvent à la place de la conductivité moléculaire, la *conductivité équivalente* qui est le produit de la conductivité de l'électrolyte par le nombre de centimètres cubes qui tiennent en dissolution un équivalent-gramme. Les propriétés de la conductivité équivalente sont en tous points analogues à celles de la conductivité moléculaire.

nombre δ s'appelle *dilution moléculaire*. Soit d'autre part c la *conductivité*¹ de cet électrolyte.

On appelle *conductivité moléculaire* le produit :

$$\mu = c\delta.$$

Théorème. — *La conductivité moléculaire d'un électrolyte est représentée par le même nombre que la conductance² d'une portion de cet électrolyte contenue dans un cylindre droit de 1 centimètre de hauteur et dont les bases formant électrodes auraient une surface telle que la portion d'électrolyte ainsi isolée renferme en dissolution une molécule-gramme.*

En effet, désignons par l la longueur du tronçon ainsi considéré et par s sa section.

On a :

$$R = \frac{\rho l}{s}$$

d'où

$$G = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \times \frac{s}{l} = \frac{cs}{l}$$

et comme ici

$$l = 1,$$

$$G = cs \tag{21}$$

D'autre part la dilution moléculaire δ est, d'après sa définition même, égale au volume du tronçon ci-dessus, c'est-à-dire que l'on a :

$$\delta = sl.$$

Donc

$$\mu = c\delta = cs l.$$

et comme ici

$$l = 1$$

$$\mu = cs \tag{22}$$

1. La conductivité est l'inverse $\frac{1}{\rho}$ de la résistivité.

2. La conductance G est l'inverse $\frac{1}{R}$ de la résistance.

La comparaison des égalités (21) et (22) donne immédiatement :

$$\mu = G.$$

C'est ce qu'il fallait démontrer.

57. CONDUCTIVITÉ MOLÉCULAIRE LIMITE. — On sait que lorsque la dilution d'une solution augmente indéfiniment, la conductivité de cette solution tend vers zéro.

La conductivité moléculaire :

$$\mu = c\delta$$

prend alors la forme indéterminée :

$$\mu = 0 \times \infty.$$

L'expérience montre que la conductivité moléculaire croît quand la dilution augmente et qu'elle tend vers une limite déterminée qui correspondrait à une dilution infinie. Cette limite que nous représenterons par μ_{∞} est appelée *conductivité moléculaire limite*.

58. RELATION ENTRE LA CONDUCTIVITÉ MOLÉCULAIRE, LA CONDUCTIVITÉ MOLÉCULAIRE LIMITE ET LE COEFFICIENT DE DISSOCIATION. — La conductibilité des électrolytes résultant d'un phénomène de convection il est évident que, pour une quantité donnée de substance dissoute, la *conductance* d'un électrolyte est proportionnelle au nombre d'ions qu'il renferme.

Si cet électrolyte est contenu dans le cylindre décrit au théorème du n° 56 et renferme en dissolution une molécule-gramme, sa conductance sera précisément égale à sa conductivité moléculaire. On peut donc dire que *pour une quantité donnée de substance dissoute, la conductivité moléculaire d'un électrolyte est proportionnelle au nombre d'ions qu'il contient*.



Nous avons vu au n° 36 que par suite de la dissociation électrolytique N molécules dissoutes donnaient :

$$Nzq \text{ ions.}$$

Lorsque la dilution est infinie, toutes les molécules de la substance dissoute sont dissociées et chacune d'elles fournissant q ions le nombre d'ions présents dans la solution devient :

$$Ng.$$

La loi imprimée ci-dessus en italiques donne alors :

$$\frac{\mu}{\mu_{\infty}} = \frac{Nzq}{Ng}$$

c'est-à-dire :

$$\frac{\mu}{\mu_{\infty}} = \alpha.$$

Or bien qu'en théorie la dissociation électrolytique ne devienne complète que pour une dilution infinie, une dissociation pratiquement complète peut s'obtenir facilement, et l'on voit, d'après la dernière formule, qu'on pourra déterminer le coefficient de dissociation d'un électrolyte au moyen de deux mesures de conductibilité.

En général, la valeur ainsi obtenue pour α coïncide avec la valeur fournie par les mesures physicochimiques, ce qui confirme bien la théorie d'Arrhénius. Comme nous l'avons déjà dit, les différences constatées s'expliquent facilement par l'hypothèse de divers phénomènes secondaires.

59. LOI DE KOHLRAUSCH. MOBILITÉS DES IONS. — L'expérience montre que *la conductivité moléculaire limite d'un électrolyte binaire quelconque est égale à la somme de deux termes indépendants qui pour un dissolvant et*

une température donnés sont caractéristiques l'un de l'anion et l'autre du cation.

Cette loi est ordinairement appelée loi de Kohlrausch et les termes caractéristiques des ions portent le nom de *mobilités*.

Quand on dit que la mobilité d'un ion est caractéristique de cet ion, on entend que cette mobilité conserve la même valeur quel que soit l'électrolyte binaire dont l'ion considéré fasse partie.

Par exemple, dans l'eau et à la température de 18° on a :

Mobilité de l'ion	$\overset{+}{K}$	=	64,67
-	$\overset{+}{Na}$	=	43,55
-	$\overset{+}{Li}$	=	33,44
-	\bar{Cl}	=	65,44
-	\bar{AzO}^3	=	61,78
-	\bar{OH}	=	172,00

Or dans ce même dissolvant et à la même température on a :

Conductivité moléculaire limite de	KCl	=	130,11	=	64,67	+	65,44
-	d'NaCl	=	108,99	=	43,55	+	65,44
-	d'LiCl	=	98,88	=	33,44	+	65,44
-	d'AzO ³ K	=	126,45	=	61,78	+	64,67
-	d'AzO ³ Na	=	105,33	=	61,78	+	43,55
-	d'AzO ³ Li	=	95,22	=	61,78	+	33,44
-	de KOH	=	236,67	=	64,67	+	172
-	d'NaOH	=	215,55	=	43,55	+	172
-	d'LiOH	=	205,44	=	33,44	+	172

On voit que la mobilité de chaque ion conserve bien la même valeur dans les différents électrolytes.

La mobilité d'un anion se représente ordinairement

par l_a et celle d'un cation par l_c . La loi de Kohlrausch¹ s'écrira donc :

$$\mu_\infty = l_a + l_c.$$

Origine physique de la loi. — Nous avons vu au n° 51, que la quantité d'électricité qui traverse une section quelconque de l'électrolyte, est égale à la quantité d'électricité qui, pendant le même temps, traverse une section quelconque du circuit extérieur. Cela revient évidemment à dire que le courant qui dans l'électrolyte résulte du transport de charges électriques par les ions, est égal au courant qui parcourt le circuit extérieur, et l'on se rend compte alors facilement du fait que pour un voltamètre invariable, la conductance des électrolytes dépendra *exclusivement* du nombre d'ions présents dans la solution et de l'aptitude que possèdent ces ions à se déplacer sous l'action du champ électrique créé par les électrodes.

Si l'électrolyte est binaire, s'il contient en dissolution N molécules et si le coefficient de dissociation est α , le nombre d'ions présents sera :

$$2N\alpha.$$

D'autre part, l'aptitude des ions au déplacement (aptitude qui, nous l'avons vu, dépend de l'importance des frottements) est évidemment mesurée pour chaque

1. Cette loi est une application particulière d'un fait plus général : Une propriété quelconque d'une solution électrolytique très étendue peut être représentée numériquement par la somme de deux termes dont l'un est relatif à l'anion et l'autre au cation du corps dissous. Les explications données ci-dessus montrent comment cette règle doit être interprétée.

Quelquefois, l'un des deux termes est nul, c'est-à-dire que l'un des ions ne joue aucun rôle pour la propriété considérée. Cela a lieu par exemple dans la rotation du plan de polarisation de la lumière par l'anion des sels de l'acide tartrique ; le cation reste alors inactif.

espèce d'ions, par la vitesse U prise par le cation et par la vitesse V prise par l'anion sous l'action d'un champ électrique de valeur déterminée. Mais nous savons que le transport d'électricité dans l'électrolyte, c'est-à-dire le courant, peut résulter indifféremment du mouvement des anions ou de celui des cations (voir n° 51). Par suite et d'après le mécanisme de ce courant, la conductance d'un électrolyte binaire sera proportionnelle à la somme $U + V$. Comme cette conductance est évidemment proportionnelle aussi au nombre d'ions, on aura pour un voltamètre donné :

$$G = K \times 2Nz \times (U + V) \quad (23)$$

K étant le facteur de proportionnalité.

Il est essentiel de remarquer que puisque $2Nz$ est une quantité purement numérique et que, pour un voltamètre donné, la conductance dépend *exclusivement* de ce nombre d'ions et de la somme $U + V$, le facteur K réalise simplement la transformation des unités de vitesse en unités de conductance. K aura par suite la même valeur pour tous les électrolytes.

Cela posé, considérons un électrolyte binaire contenu dans le cylindre décrit au théorème du n° 56, et renfermant en dissolution une molécule-gramme. Si cet électrolyte est à l'état de dilution infinie, sa conductivité moléculaire limite est égale à sa conductance.

D'autre part le voltamètre peut être déterminé de façon invariable et par suite, la formule (23) sera applicable.

Or ici, on a d'après l'hypothèse :

$$z = 1.$$

En outre, la solution renferme une molécule-gramme

de substance dissoute et l'on sait que les molécules-grammes des différents corps contiennent toutes le même nombre de molécules réelles. N aura donc la même valeur pour toutes les substances et si l'on pose :

$$K_1 = 2KN$$

K_1 sera d'après ce qui précède une constante unique pour tous les électrolytes considérés.

La formule (23) peut alors s'écrire :

$$\mu_\infty = K_1(U + V) = K_1U + K_1V.$$

Or la dilution étant infinie, chaque ion peut être considéré comme isolé et sa vitesse est par suite indépendante de la combinaison dont il faisait partie. Pour un même dissolvant, une même température et dans le cas d'une dilution infinie, la vitesse d'un ion sous l'action d'un champ électrique donné sera donc invariable quel que soit l'électrolyte auquel cet ion appartient.

Les termes K_1U et K_1V sont donc caractéristiques des ions et leur identité avec les mobilités est alors évidente puisque

$$\mu_\infty = K_1U + K_1V.$$

D'après ce qui précède, on voit que les mobilités sont en quelque sorte des vitesses d'ions exprimées en unités de conductibilité ¹.

60. VITESSE ABSOLUE DES IONS EN SOLUTION ÉTENDUE. —

On démontre que la vitesse absolue d'un ion en solution étendue, sous l'action d'une force électromotrice de 1 volt par centimètre, est égale au quotient de la mobi-

1. Pour cette raison, les mobilités sont encore quelquefois appelées *conductivités ioniques*.

lité de cet ion par le nombre $F = 96\,570$, la vitesse ainsi obtenue étant exprimée en centimètres par seconde.

Les vitesses absolues des ions peuvent d'ailleurs être l'objet de mesures directes approximatives, car la migration peut être rendue visible au moyen d'expériences convenables, surtout s'il s'agit d'ions colorés.

Le plus rapide de tous les ions est l'ion H^+ qui, dans les conditions énoncées ci-dessus et en solution aqueuse à la température de 18° , parcourt $0,0034$ cm. par seconde, c'est-à-dire $2,04$ mm. par minute. Puis vient l'ion OH^- qui parcourt $1,07$ mm. par minute. Enfin se placent les autres ions.

CHAPITRE VI

FORCES ÉLECTROMOTRICES

I. — THERMODYNAMIQUE DES PILES

Il est naturel de considérer les piles comme des appareils dans lesquels de l'énergie chimique est transformée en énergie électrique. La force électromotrice d'une pile doit donc être fonction de l'énergie fournie par les réactions qui s'accomplissent et c'est cette relation qu'exprime la règle de Thomson. Enfin, la formule de Helmholtz apporte à cette relation une correction dont l'introduction est généralement rendue nécessaire par l'apparition dans la pile de phénomènes thermiques secondaires.

61. RÈGLE DE THOMSON. — Désignons par :

F la quantité d'électricité 96 570 coulombs ($F = 1$ faraday);

J l'équivalent mécanique de la chaleur ;

q la chaleur des réactions qui s'accomplissent dans la pile lorsque celle-ci fournit la quantité d'électricité F .

x la force électromotrice de la pile.

Ecrivons que le travail électrique est égal au travail chimique. On a :

$$xF = Jq$$

$$\text{d'où : } x = \frac{Jq}{F} = \frac{4\ 190\ q}{96\ 570} = 0,0434\ q.$$

Or, d'après ce que nous savons du mécanisme de conductibilité des électrolytes et de la charge des ions, le débit par la pile de $F = 96\,570$ coulombs implique la décharge d'un équivalent-gramme d'ion électropositif sur le pôle positif et d'un équivalent-gramme d'ion électronégatif sur le pôle négatif¹. Ces quantités de matière étant connues, la quantité de chaleur correspondante q dégagée par les réactions s'accomplissant dans la pile, s'obtiendra facilement d'après les tables de thermochimie et le calcul pratique de x sera possible.

Remarque. — Pour qu'il y ait égalité entre le travail électrique et le travail chimique, il faut qu'il n'apparaisse dans la pile aucun phénomène thermique pendant le fonctionnement. Or, si la chaleur dégagée par effet Joule peut être réduite à très peu de chose, il n'en est pas de même de certains autres phénomènes thermiques, notamment d'un dégagement ou d'une absorption de chaleur qui pourront se produire par effet Peltier² aux surfaces de séparation des électrodes et de l'électrolyte.

1. On voit que le sens du mouvement des ions dans les piles est inverse de ce qu'il est dans les voltamètres.

2. Rappelons brièvement en quoi consiste l'effet Peltier :

Considérons deux conducteurs de nature différente, C_1 et C_2 , réunis par une soudure.

Soit R la résistance totale de ces deux conducteurs. Lorsqu'il passe un courant d'intensité I pendant un temps t , la chaleur dégagée n'est pas :

$$q = \frac{1}{J} RI^2t$$



Fig. 15.

comme dans le cas d'un conducteur

unique; elle prend une valeur différente q' et l'on peut écrire :

$$q' = \frac{1}{J} RI^2t \pm q_v$$

Le dégagement ou l'absorption de chaleur $\pm q_v$ se produit à la soudure et ce phénomène thermique porte le nom d'effet Peltier.

Le signe de q_v change avec le sens du courant.

Trois cas pourront alors se présenter :

1° Le phénomène thermique secondaire dégage de la chaleur. — Alors, la pile rayonne de la chaleur dans le milieu ambiant et une partie seulement de l'énergie chimique se transforme en énergie électrique. La force électromotrice de la pile est par suite plus petite que ne l'indique la règle de Thomson.

2° Le phénomène thermique secondaire absorbe de la chaleur. — Alors, la pile tend à se refroidir pendant son fonctionnement. Elle reçoit de la chaleur du milieu ambiant et sa force électromotrice est plus grande que ne l'indique la règle de Thomson.

3° Le phénomène thermique secondaire ne détermine ni dégagement ni absorption de chaleur. (Tel serait, par exemple, le cas, s'il se produisait aux électrodes des effets Peltier égaux et de signes contraires). Alors, la pile obéit à la règle de Thomson.

62. FORMULE DE HELMHOLTZ. — Pour les raisons exposées ci-dessus, la règle de Thomson est en défaut dans la majorité des cas. Mais il existe une relation plus générale et qui est toujours vérifiée par l'expérience.

Désignons par :

F, J, q et x , les mêmes quantités que précédemment ;
T, la température absolue.

On démontre qu'entre ces diverses grandeurs on a la relation :

$$x = \frac{Jq}{F} + T \frac{dx}{dT}$$

C'est la formule de Helmholtz.

Remarquons que lorsque

$$\frac{dx}{dT} = 0$$

la relation de Helmholtz se réduit à celle de Thomson. On peut donc dire que pour que la règle de Thomson soit applicable, il faut et il suffit que la force électromotrice de la pile soit indépendante de la température.

Le facteur $\frac{dx}{dT}$ est appelé *coefficient de température*. On peut le déterminer expérimentalement avec une approximation suffisante en mesurant la variation de force électromotrice qui se produit lorsque la température absolue passe de la valeur T à la valeur $T + 1^\circ$.

II. — THÉORIE DE NERNST

Sans méconnaître l'importance du point de vue purement thermodynamique relatif à la genèse du courant dans les piles, la théorie de Nernst examine de plus près le mécanisme du phénomène et explique par des échanges d'ions l'apparition des forces électromotrices de contact. La connaissance de cette théorie est indispensable, non seulement pour l'étude des piles, mais aussi pour la compréhension de la décomposition électrolytique.

63. PRÉLIMINAIRE. TRAVAIL ACCOMPLI DANS UNE TRANSFORMATION OSMOTIQUE ISOTHERMIQUE ET RÉVERSIBLE. — Nous savons que la pression osmotique exercée par une substance non ionisable en dissolution a la même valeur que la pression qu'exercerait cette substance si à la température de l'expérience elle était gazeuse et occupait un volume égal à celui de la solution.

Désignons par :

V le volume de liquide contenant en dissolution une molécule-gramme d'une substance supposée non ionisable ;

H la pression osmotique ;

T la température absolue ;

R la constante des gaz ¹.

D'après ce qui précède, on peut écrire :

$$VH = RT \quad \text{c'est-à-dire :} \quad H = \frac{RT}{V} \quad (25)$$

Cela posé, supposons que la molécule-gramme de la substance considérée (supposée non ionisable) soit en

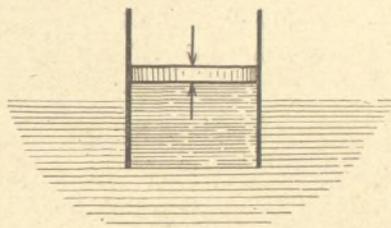


Fig. 16.

solution dans un cylindre dont le fond serait constitué par une paroi semi-perméable, ce cylindre étant immergé dans le dissolvant.

Lorsque le piston (de surface S) se déplace réversi-

1. Rappelons rapidement ce qu'est la constante des gaz.

La relation fondamentale : $\frac{VH}{1 + \alpha l} = V_0 H_0$

peut s'écrire : $VH = V_0 H_0 \alpha \left(\frac{1}{\alpha} + l \right)$ (24)

Or $\frac{1}{\alpha} + l = 273 + l = T$.

D'autre part pour un poids donné d'un gaz déterminé $V_0 H_0 \alpha$ est une constante. Posons alors :

$$V_0 H_0 \alpha = R.$$

La relation (24) devient : $VH = RT$.

Lorsque le poids du gaz considéré est 1 gramme, la valeur $R = V_0 H_0 \alpha$ est appelée constante thermodynamique de ce gaz.

On donne souvent aussi le même nom à la valeur prise par R lorsque le poids du gaz est 1 kilogramme (mais cette nouvelle constante est 1 000 fois plus grande que la précédente).

Enfin, lorsque le poids considéré est la molécule-gramme, on voit immédiatement que la valeur de R est la même, quel que soit le gaz dont il s'agit. R prend alors le nom de *constante des gaz*.

blement de la longueur dl sous l'action de la pression osmotique, le travail accompli par le système est :

$$d\bar{\epsilon} = H S dl = H dV.$$

Supposons que le volume de la solution passe de la valeur initiale V_1 à la valeur finale V_2 . Le travail effectué sera :

$$\bar{\epsilon} = \int_{V_1}^{V_2} H dV$$

ou en remplaçant H par sa valeur (25) :

$$\bar{\epsilon} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dV = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT(LV_2 - LV_1) = RTL \frac{V_2}{V_1}.$$

Représentons les concentrations initiale et finale par C_1 et C_2 . On a évidemment :

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{C_1}{C_2}$$

et l'expression précédente devient alors :

$$\bar{\epsilon} = RTL \frac{C_1}{C_2} \quad (26)$$

Soient enfin H_1 et H_2 les pressions osmotiques initiale et finale. D'après la loi de Van't Hoff, on a :

$$\frac{H_1}{H_2} = \frac{C_1}{C_2}$$

et la formule (26) peut s'écrire :

$$\bar{\epsilon} = RTL \frac{H_1}{H_2} \quad (27)$$

Remarque I. — Si au lieu d'une détente on avait une compression osmotique¹ isothermique et réversible, le travail accompli par le système (ici travail résistant)

1. Ce qu'on réaliserait par exemple en enfonçant le piston de la figure XVI.

serait évidemment égal au travail de détente changé de signe.

Ainsi, supposons qu'il y ait passage d'une pression osmotique initiale H_2 à une pression osmotique finale plus grande H_1 (c'est-à-dire passage d'une concentration primitive C_2 à une concentration plus forte C_1). Le travail accompli par le système serait :

$$\bar{e} = -RTL \frac{H_1}{H_2} = -RTL \frac{C_1}{C_2}$$

ou
$$\bar{e} = RTL \frac{H_2}{H_1} = RTL \frac{C_2}{C_1} \quad (28)$$

Remarque II. — Les formules (26), (27) et (28) nous montrent qu'il s'accomplira un travail osmotique toutes les fois qu'une substance dissoute passera d'une pression osmotique à une autre ou ce qui revient au même d'une concentration à une autre. Il importe en outre de remarquer que ces formules donnent la valeur du travail ainsi accompli, non seulement dans le cas où une molécule-gramme de substance non ionisable éprouve une variation osmotique, mais aussi dans le cas où c'est un ion-gramme autonome qui change de concentration. (On sait en effet qu'un ion-gramme autonome exerce la même pression osmotique qu'une molécule-gramme non dissociée ; le travail accompli sera donc le même dans les deux cas).

64. FORCE ÉLECTROMOTRICE DE CONTACT ENTRE DEUX SOLUTIONS INÉGALEMENT CONCENTRÉES D'UN MÊME ÉLECTROLYTE. — **A. Origine de cette force électromotrice.** — Considérons un récipient divisé en deux compartiments A et B par une paroi poreuse (et non pas semi-perméable) PP'. Supposons que dans le compartiment A on place une

solution concentrée d'un électrolyte donné et dans le compartiment B une solution diluée de ce même électrolyte. La paroi PP' étant poreuse, les deux solutions vont se mélanger. Mais ce mélange tend évidemment à égaliser les concentrations; il résulte de là que le nombre d'ions passés de A en B au bout d'un temps très court, sera supérieur au nombre d'ions passés de B en A.

D'autre part, on sait qu'en général les deux ions exercent sur la solution des frottements différents et que par suite ils sont inégalement mobiles.

Supposons par exemple que le cation se déplace plus rapidement que l'anion. Alors, à droite de PP', les cations seront au bout d'un temps très court en excès par rapport aux anions. À gauche de PP', les anions seront au contraire en excès par rapport aux cations, par suite du passage d'un grand nombre de cations dans le compartiment voisin.

On voit donc en fin de compte qu'il s'est formé à droite de PP' une couche électrisée positivement par suite de l'excès de cations et à gauche de PP' une couche électrisée négativement par suite de l'excès d'anions.

La formation de cette couche double entraîne l'apparition d'une force électromotrice.

Ainsi une électrode plongée dans la région A se chargera négativement, une électrode plongée dans la région B se chargera positivement et si l'on réunit ces deux

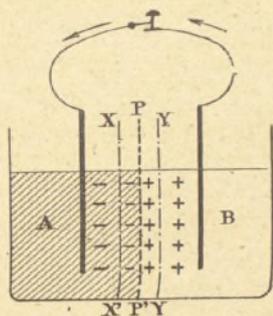


Fig. 17.

électrodes par un conducteur, ce conducteur sera parcouru par un courant ¹.

B. Calcul de cette force électromotrice. — Nous supposerons pour simplifier que la molécule de l'électrolyte est constituée par deux ions monovalents; la méthode indiquée ci-dessous s'étendrait sans aucune difficulté aux autres cas plus compliqués.

Désignons par :

F, R et T, les mêmes grandeurs que précédemment ;
 n_c et n_a , les nombres de transport du cation et de l'anion ;

C_1 la concentration de l'électrolyte dans le compartiment A ;

C_2 la concentration de l'électrolyte dans le compartiment B ;

x , la différence de potentiel existant entre les deux couches situées de part et d'autre de PP' et constituant la force électromotrice que nous voulons calculer.

Plongeons dans le liquide deux électrodes, une dans chaque compartiment et réunissons extérieurement ces électrodes par un conducteur. Puis, coupons le circuit lorsqu'il a été traversé par $F = 96\ 570$ coulombs.

Le travail électrique apparu entre les plans XX' et YY' très voisins de la surface PP' est évidemment Fx .

Or ce travail électrique résulte d'un travail osmotique qu'il est possible de calculer :

La molécule de l'électrolyte étant constituée par deux ions monovalents, le passage de la quantité d'électri-

1. Rappelons une fois pour toutes qu'étant donné un système générateur d'énergie électrique, le courant va du pôle positif au pôle négatif dans le circuit extérieur et du pôle négatif au pôle positif à l'intérieur du système.

ité F implique, d'après la loi de Faraday, la décharge sur les électrodes de 1 cation-gramme et de 1 anion-gramme. Par suite, d'après ce que nous savons de la migration des ions, un poids de cation :

$$n_c \times 1 \text{ cation-gramme}$$

est passé du compartiment A dans le compartiment B, et un poids d'anion :

$$n_a \times 1 \text{ anion-gramme}$$

est passé du compartiment B dans le compartiment A.

Les cations passent de la concentration C_1 à la concentration C_2 . Pour un cation-gramme changeant ainsi de concentration, le travail osmotique serait :

$$RTL \frac{C_1}{C_2}$$

et pour n_c cations-grammes, ce travail devient :

$$n_c RTL \frac{C_1}{C_2} .$$

Les anions passent de la concentration C_2 à la concentration C_1 . Pour un anion-gramme changeant ainsi de concentration, le travail osmotique serait :

$$RTL \frac{C_2}{C_1}$$

et pour n_a anions-grammes, ce travail devient :

$$n_a RTL \frac{C_2}{C_1} .$$

Le travail osmotique total est donc :

$$n_c RTL \frac{C_1}{C_2} + n_a RTL \frac{C_2}{C_1}$$

Égalons le travail électrique au travail osmotique ;
on a :

$$Fx = n_c RTL \frac{C_1}{C_2} + n_a RTL \frac{C_2}{C_1}$$

équation d'où l'on tire immédiatement :

$$x = (n_c - n_a) \frac{RT}{F} L \frac{C_1}{C_2}$$

Remarque. — Désignons par U la vitesse du cation et par V celle de l'anion. D'après une propriété connue (Voir n° 49), on a :

$$n_c = \frac{U}{U + V} \quad \text{et} \quad n_a = \frac{V}{U + V}$$

La relation ci-dessus peut donc s'écrire :

$$x = \frac{U - V}{U + V} \frac{RT}{F} L \frac{C_1}{C_2}$$

65. FORCE ÉLECTROMOTRICE DE CONTACT ENTRE UN MÉTAL ET UNE SOLUTION D'UN SEL DE CE MÉTAL. — A. Origine de cette force électromotrice. — Nernst admet que lorsqu'un métal est en contact avec un liquide, ce métal tend à émettre dans le liquide des ions positifs.

Cette tendance à l'émission d'ions positifs est mesurée par une grandeur analogue à une pression et qui porte le nom de *tension électrolytique de dissolution*¹.

Cela posé, considérons un métal plongeant dans une solution d'un de ses sels. Trois cas pourront se présenter.

1^{er} Cas. — La tension électrolytique de dissolution du métal est supérieure à la pression osmotique

1. Cette grandeur est encore appelée *pression électrolytique de dissolution* et *pression d'ionisation*.

que possèdent les ions de ce métal dans la solution ¹.

Alors, le métal émet des ions positifs dans cette solution et par suite, il se charge négativement ².

2^e Cas. — La tension électrolytique de dissolution du métal est égale à la pression osmotique que possèdent les ions de ce métal dans la solution.

Dans ce cas, cette pression osmotique s'oppose à l'émission d'ions par le métal et aucune force électromotrice ne prend naissance.

1. Au point de vue de la pression osmotique, chaque espèce d'ions peut être considérée comme agissant seule et la pression osmotique totale est alors égale à la somme des pressions osmotiques partielles des différentes sortes d'ions présents dans la solution. Cette loi est en tous points analogue à la loi de Dalton relative aux pressions dans les mélanges gazeux.

2. L'apparition de cette charge négative sur le métal est une conséquence du principe de la conservation de l'électricité ; ce principe nous apprend en effet que lorsqu'un système isolé éprouve une transformation quelconque, la somme algébrique des quantités d'électricité contenues dans le système reste constante ; de là, on déduit immédiatement ce corollaire que l'apparition d'une des deux sortes d'électricité est invariablement liée à l'apparition d'une quantité égale d'électricité de signe contraire.

Mais on peut se faire une idée plus précise du phénomène qui nous occupe, d'après les théories actuelles de la constitution de la matière et de la conductibilité des métaux :

On admet que les atomes matériels sont constitués par un centre positif entouré d'un nombre considérable de corpuscules négatifs appelés *électrons*, la somme algébrique des charges électriques étant nulle.

La nature des électrons serait la même dans tous les corps de sorte qu'un échange d'électrons entre deux substances différentes ne produirait aucune modification chimique.

On admet en outre que les métaux renferment des centres positifs et des électrons *indépendants*, mais en proportion telle que la somme algébrique des charges soit nulle ; ces centres positifs et ces électrons pourraient se déplacer sous l'action d'un champ électrique et l'application d'une différence de potentiel entre deux points du métal produirait dans celui-ci un courant de convection. La conductibilité des métaux serait donc de même nature que celle des électrolytes.

Ajoutons que les centres positifs seraient très peu mobiles et que le passage du courant résulterait principalement du mouvement des électrons. (Le déplacement de ceux-ci aurait évidemment lieu en sens inverse du courant conventionnel.)

On conçoit facilement maintenant, que lorsque le métal considéré a émis des centres positifs dans la solution, il possède un excès d'électrons et par suite présente une électrisation négative.

3^e Cas. — La tension électrolytique de dissolution du métal est inférieure à la pression osmotique que possèdent les ions de ce métal dans la solution.

Alors, non seulement le métal n'émet pas d'ions, mais c'est au contraire la solution qui charge le métal d'ions positifs. Par suite ce métal devient positif par rapport à la solution.

Remarque. — L'émission d'ions par le métal ou le phénomène inverse s'arrêtent au bout d'un temps très court, car dès que la différence de potentiel a atteint une certaine valeur, les attractions et répulsions produites par la couche double électrique s'opposent à la continuation de l'émission ou de la réception des ions, comme il est facile de s'en rendre compte.

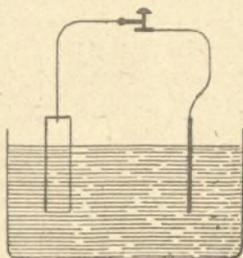


Fig. 18.

Expérimentalement, l'équilibre s'établit instantanément et la quantité de matière émise ou reçue est impondérable ; cependant, la différence de potentiel est notable ce qui s'explique aisément par le fait

bien connu que les charges électriques portées par les ions sont très considérables (voir n^o 40, remarque VII).

Enfin, si l'on plonge dans la solution un autre conducteur que l'on mette en communication extérieure avec le métal précédent, le circuit ainsi formé est parcouru par un courant¹. Pendant le fonctionnement de

1. Mais pour cela, il faut que le second conducteur ne soit pas constitué par le même métal que la première électrode car les deux forces électromotrices de contact qui prendraient alors naissance seraient égales et opposées ; dans ces conditions, aucun courant ne se produirait.

ce système, la couche double électrique qui empêchait la continuation de l'émission ou de la réception des ions est détruite à chaque instant et se reforme à chaque instant. Si le métal considéré joue le rôle d'électrode négative, il se dissout dans le bain ; s'il joue au contraire le rôle d'électrode positive, il s'épaissit par suite de l'apport d'ions positifs (métalliques) qu'implique le passage du courant.

B. Calcul de cette force électromotrice. — Considérons un métal plongeant dans une dissolution d'un de ses sels et supposons par exemple que nous nous trouvions dans le premier des trois cas indiqués précédemment.

Désignons par :

F^0 , R et T , les mêmes grandeurs que précédemment ;
 v la valence du métal ;

P la tension électrolytique de dissolution de ce métal ;

h la pression osmotique des ions du métal dans la solution ;

x la différence de potentiel existant entre le métal et la solution et constituant la force électro-motrice que nous voulons calculer.

Plongeons dans la solution un second conducteur de nature telle que la force électromotrice de contact entre ce conducteur et le liquide n'empêche pas le courant de passer dans le sens de la force électromotrice étudiée. Puis, au moyen d'un fil réunissant extérieurement les deux électrodes, fermons le circuit et rouvrons-le lorsque $F = 96\ 570$ coulombs positifs sont passés du métal à la solution à travers le contact considéré.

Le travail électrique accompli par le système formé par le métal de ce contact et la solution est alors Fx .



Or ce travail électrique résulte d'un travail osmotique qu'il est possible de calculer :

Le passage de la quantité d'électricité positive F du métal à la solution implique, d'après ce que nous savons de la charge des ions, le passage en dissolution d'1 équivalent-gramme de métal, c'est-à-dire de :

$$\frac{1}{v} \times 1 \text{ atome-gramme.}$$

Ces atomes de métal passent de la pression P à la pression h . Pour 1 atome-gramme, le travail accompli serait :

$$RTL \frac{P}{h}.$$

Le travail produit dans le cas qui nous occupe sera donc :

$$\frac{RT}{v} L \frac{P}{h}.$$

Egalons le travail électrique au travail osmotique ; on a :

$$Fx = \frac{RT}{v} L \frac{P}{h}$$

équation d'où l'on tire :

$$x = \frac{RT}{vF} L \frac{P}{h}.$$

Remarque I. — On démontrerait de la même façon que lorsqu'on se trouve dans le dernier des trois cas indiqués précédemment, on a :

$$x = \frac{RT}{vF} L \frac{h}{P}.$$

Remarque II. — Si l'on convient de considérer la force électromotrice de contact comme positive lorsque le métal est positif par rapport à la solution et comme

négative dans le cas contraire, les deux relations ci-dessus serésument évidemment dans la formule unique :

$$x = \frac{RT}{vF} L \frac{h}{P} .$$

66. FORCE ÉLECTROMOTRICE DE CONTACT ENTRE UN GAZ ET UNE SOLUTION AVEC LAQUELLE CE GAZ PEUT ÉCHANGER DES IONS. — Considérons une électrode plongeant par sa partie inférieure dans une solution et par sa partie supérieure dans le gaz surmontant le liquide. Par hypothèse, cette solution renferme des ions correspondant à la nature du gaz qui la surmonte. Supposons enfin que l'électrode soit inattaquable et qu'elle possède pour le gaz un certain pouvoir absorbant. Alors tout se passe comme si l'on avait une électrode gazeuse en contact avec la solution.

La théorie de la force électromotrice qui prend ici naissance est analogue à la théorie exposée au n° 65. Mais la tension électrolytique de dissolution d'un gaz varie beaucoup plus suivant les conditions de l'expérience que ne le fait en général la tension électrolytique de dissolution d'un métal.

67. PILES. — Le fonctionnement des piles s'explique facilement à l'aide de la théorie de Nernst. Nous indiquons ci-dessous quelques exemples de piles ainsi que le calcul de leur force électromotrice.

A. Piles de concentration. — Considérons deux électrodes constituées par un métal unique et plongeant dans deux solutions inégalement concentrées d'un sel de ce métal. Imaginons qu'on réunisse ces électrodes par un conducteur extérieur, les solutions étant elles-

mêmes en contact de façon que le circuit soit fermé.

1° *Fonctionnement.* — Négligeons momentanément la force électromotrice de contact entre les deux solutions (cette force électromotrice étant d'ailleurs très faible en réalité).

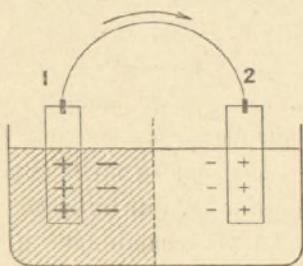


Fig. 19.

Les deux forces électromotrices de contact entre électrodes et solutions sont en opposition ; mais elles sont inégales à cause de la différence des concentrations ; par suite, un courant

s'établira dès que le circuit sera fermé.

Soient :

P la tension électrolytique de dissolution du métal ;

h_1 la pression osmotique des ions de ce métal dans la solution de gauche ;

h_2 la pression osmotique des ions de ce métal dans la solution de droite.

Enfin, supposons par exemple que l'on ait :

$$h_1 > h_2 > P.$$

La force électromotrice de contact entre l'électrode 1 et la solution de gauche sera plus grande que la force électromotrice de contact entre l'électrode 2 et la solution de droite, puisque :

$$\frac{RT}{vF} L \frac{h_1}{P} > \frac{RT}{vF} L \frac{h_2}{P}.$$

Par suite, le courant se dirigera dans le circuit extérieur de l'électrode 1 à l'électrode 2. L'électrode 1 s'épaissira ; quant à l'électrode 2, elle se dissoudra bien que l'on ait $h_2 > P$, à cause de l'émission d'ions positifs

(métalliques) qu'implique ici le passage du courant.

Enfin, on peut voir facilement que la force électromotrice de contact entre les deux solutions agira dans le sens du courant précédent si l'anion est plus rapide que le cation et en sens inverse dans le cas contraire.

2° *Force électromotrice*. — Nous supposerons que $v=1$ afin de pouvoir appliquer la formule établie au n° 64.

Désignons par :

x_1 la force électromotrice de contact entre l'électrode 1 et la solution de gauche ;

x_2 la force électromotrice de contact entre l'électrode 2 et la solution de droite ;

x_3 la force électromotrice de contact entre les deux solutions ;

x la force électromotrice de la pile.

D'après ce qui précède, on a¹ :

$$x = x_1 - x_2 - x_3 \quad (29)$$

Or ici :

$$x_1 = \frac{RT}{F} L \frac{h_1}{P}$$

$$x_2 = \frac{RT}{F} L \frac{h_2}{P}$$

$$x_3 = \frac{U - V}{U + V} \frac{RT}{F} L \frac{h_1}{h_2}$$

En remplaçant x_1 , x_2 et x_3 par ces valeurs dans la relation (29), cette relation devient :

$$x = \frac{RT}{F} L \frac{h_1}{P} - \frac{RT}{F} L \frac{h_2}{P} - \frac{U - V}{U + V} \frac{RT}{F} L \frac{h_1}{h_2}$$

ou
$$x = \frac{RT}{F} \times \frac{2V}{U + V} \times L \frac{h_1}{h_2}$$

1. On doit écrire $-x_3$ puisque, comme l'indique la dernière formule du n° 64, le signe de x_3 est le même que celui de la quantité $U - V$ et que d'après ce qui a été exposé ci-dessus, la force électromotrice x^e s'ajoute à la force électromotrice x_1 si $U - V < 0$ et s'en retranche si $U - V > 0$.

B. Pile constituée par deux métaux différents plongeant chacun dans une solution d'un de ses sels. — 1° *Fonctionnement*. — Supposons par exemple que le système formé par l'électrode 1 et la solution de gauche

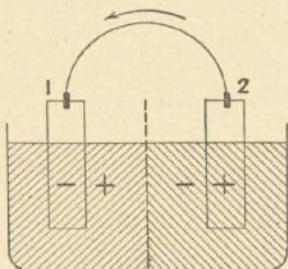


Fig. 20.

appartienne au 1^{er} cas exposé au n° 65 et que le système formé par l'électrode 2 et la solution de droite appartienne au 3^o cas. On voit alors immédiatement que les deux forces électromotrices de contact agissent dans le même sens. L'électrode 1 se dissout et l'électrode 2 s'épaissit. Enfin,

l'électrode 2 étant positive et l'électrode 1 négative, le courant se dirige dans le circuit extérieur de 2 vers 1.

2° *Force électromotrice*. — On néglige ordinairement la force électromotrice de contact entre les solutions.

Soient :

P_1 et h_1 , les valeurs de P et de h dans le système de gauche ;

P_2 et h_2 , les valeurs de P et h dans le système de droite ;

v_1 la valence du métal constituant l'électrode 1 ;

v_2 la valence du métal constituant l'électrode 2 ;

x_1 , x_2 et x , les mêmes grandeurs que précédemment.

1. Pour plus de simplicité, nous considérons ici les forces électromotrices x_1 et x_2 uniquement en valeur absolue, c'est-à-dire sans tenir compte de la convention indiquée dans la remarque II du n° 65.

D'après ce qui précède, on a¹ dans l'exemple qui nous occupe :

$$x = x_1 + x_2.$$

Or
$$x_1 = \frac{RT}{v_1 F} L \frac{P_1}{h_1}$$

et
$$x_2 = \frac{RT}{v_2 F} L \frac{h_2}{P_2}.$$

Donc :
$$x = \frac{RT}{v_1 F} L \frac{P_1}{h_1} + \frac{RT}{v_2 F} L \frac{h_2}{P_2}.$$

C. Piles à gaz. — Leur principe est analogue à celui des piles que nous venons d'étudier.

III. — MESURE DES FORCES ÉLECTROMOTRICES DE CONTACT

68. PRINCIPE DE LA MESURE. — Soit par exemple à mesurer la force électromotrice de contact entre un métal et un électrolyte. On associera au système considéré un autre système incomplet de façon que l'ensemble constitue une pile. Le système adjoint, ordinairement appelé *électrode de comparaison*, devra en principe avoir une force électromotrice exactement connue. On mesurera alors la force électromotrice totale de la pile ainsi constituée et la force électromotrice du système étudié se déduira immédiatement.

69. ÉLECTRODES DE COMPARAISON. — Les électrodes de comparaison ordinairement employées sont :

L'électrode normale à hydrogène de Nernst ;

L'électrode normale au calomel d'Ostwald.

Cette dernière est la plus recommandable.

Une électrode de comparaison comprend non seulement une électrode, mais toujours aussi une solution invariable en contact avec cette électrode ; l'appareil

peut contenir en outre une ou plusieurs autres solutions déterminées, interposées entre la solution précédente et celle du système étudié.

Ainsi l'électrode normale au calomel présente la disposition schématique suivante :

Hg	HgCl solution saturée	KCl 1 molécule-gramme par litre (ou de préférence $\frac{1}{10}$ de moléc. gr. par litre.)
----	--------------------------	--

Si l'on associe cette électrode de comparaison avec le système étudié, on a :

Hg	HgCl solut. sat.	KCl 1 moléc. gr. p. litre (ou de préf. $\frac{1}{10}$ m. gr. p. l.)	Solution d'un sel du métal M	M
----	---------------------	---	---------------------------------	---

Les mesures de forces électromotrices de contact n'étant presque jamais effectuées dans l'industrie nous n'insisterons pas davantage sur ces appareils.

70. FORCE ÉLECTROMOTRICE TOTALE DE LA PILE. — On la déterminera par la méthode classique dite d'opposition.

71. PILES ÉTALONS. — On sait que la méthode d'opposition exige l'emploi d'une pile de force électromotrice exactement connue. Les piles étalons ordinairement employées sont :

La pile Gouy ;

La pile Latimer-Clark ;

La pile Weston.

Cette dernière est la plus recommandable.

IV. — VALEUR DES FORCES ÉLECTROMOTRICES DE CONTACT

Nous ne nous occuperons pas des forces électromotrices de contact entre deux électrolytes, car elles sont toujours très faibles.

72. RENSEIGNEMENTS DIVERS. — 1° Très souvent *on convient* de considérer comme nulle la force électromotrice de l'électrode de comparaison employée. Alors, la valeur de la force électromotrice trouvée pour le contact étudié doit être accompagnée de l'indication de l'électrode de comparaison dont il a été fait usage. Cette indication est essentielle car les forces électromotrices des diverses électrodes de comparaison diffèrent très notablement les unes des autres.

2° Lorsque dans la pile :

métal-solution — électrode de comparaison,
le courant passera à travers le contact étudié de la solution au métal, nous conviendrons¹ de considérer la force électromotrice de contact comme positive. (Remarquons que dans le fonctionnement que nous venons de supposer le métal joue le rôle d'électrode positive). — La force électromotrice de contact sera considérée comme négative dans le cas contraire.

3° Lorsqu'à une électrode normale à hydrogène dont on considère la force électromotrice comme nulle, on associe une électrode au calomel, on trouve pour la force électromotrice de cette dernière :

$$+ 0,284 \text{ volts}$$

si la solution de chlorure de potassium contient une

1. La convention contraire est fréquemment usitée. Mais, celle que nous indiquons ici paraît prévaloir et c'est d'ailleurs la plus naturelle.

molécule-gramme de ce corps par litre (solution normale¹⁾)

et $+ 0,337$ volts

si la solution de chlorure de potassium contient $\frac{1}{10}$ de molécule-gramme de ce corps par litre (solution décimale²⁾).

Sachant cela, il est facile de passer de la valeur d'une force électromotrice quelconque rapportée à l'une des deux électrodes de comparaison, à la valeur de cette même force électromotrice rapportée à l'autre électrode.

Supposons par exemple que la valeur d'une force électromotrice rapportée à l'électrode au calomel (avec KCl en solution normale) soit :

$$+ 0,105 \text{ v.}$$

La valeur de cette même force électromotrice rapportée à l'électrode à l'hydrogène sera :

$$+ 0,105 \text{ v.} + 0,284 \text{ v.} = + 0,389 \text{ v.}$$

comme le montre le schéma ci-contre, page 121.

De même, une force électromotrice qui rapportée à l'électrode au calomel (avec KCl en solution normale) a pour valeur

$$- 1,36 \text{ v.}$$

aura comme valeur relative à l'électrode à l'hydrogène :

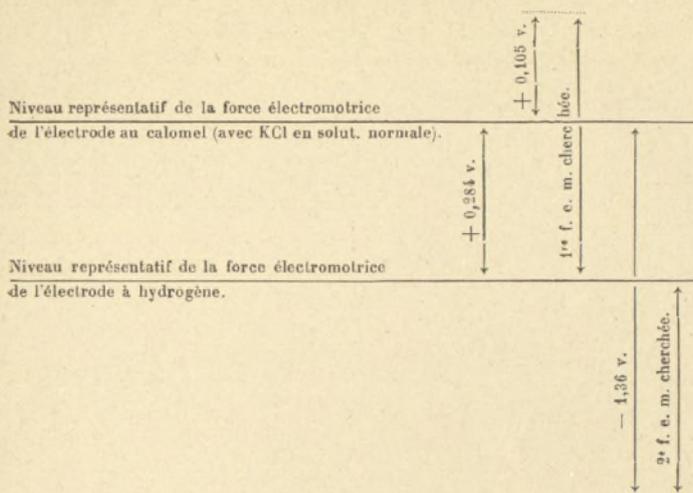
$$- 1,36 \text{ v.} + 0,284 \text{ v.} = - 1,076 \text{ v.}$$

comme le montre le même schéma.

1. On appelle *solution normale* ou *solution uni-équivalente* d'un corps celle qui contient par litre 1 équivalent-gramme de ce corps.

KCl étant constitué par deux atomes monovalents, la molécule-gramme est ici égale à l'équivalent-gramme.

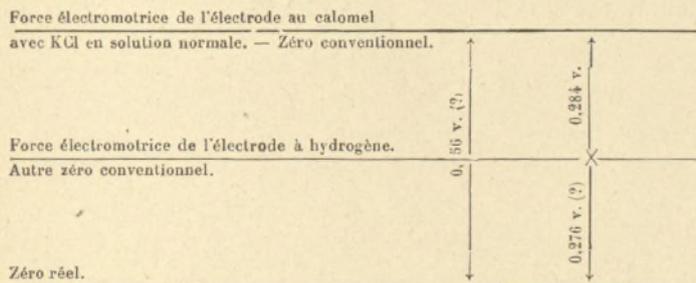
2. D'une façon générale, une solution décimale d'un corps renferme par litre $\frac{1}{10}$ d'équivalent-gramme de ce corps.



4° D'après des expériences contestées, la force électromotrice absolue de l'électrode au calomel (avec KCl en solution normale) serait :

$$+ 0,56 \text{ volts.}$$

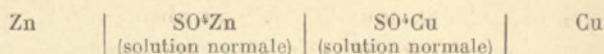
Certaines tables tiennent compte de ce nombre et donnent alors pour les forces électromotrices, des valeurs présentées souvent comme absolues et qui se relient immédiatement aux valeurs expérimentales comme le montre le schéma ci-dessous.



73. USAGE DES TABLES DE FORCES ÉLECTROMOTRICES. — Soit à calculer d'après les tables la force électromotrice d'une pile. Supposons qu'on ne tienne pas compte de la force électromotrice de contact entre les deux solutions. Alors *quelles que soient les conventions adoptées pour l'établissement de la table, la valeur absolue de la force électromotrice de la pile s'obtiendra en faisant la différence algébrique des forces électromotrices de contact relatives à chaque électrode.*

En effet, quelle que soit la convention adoptée pour le signe des forces électromotrices, cette convention sera la même pour les deux contacts. Or ces contacts sont traversés en sens inverses par le courant. Les deux forces électromotrices se retrancheront donc algébriquement l'une de l'autre (bien que concrètement elles puissent s'additionner). D'autre part, il est évident que la différence algébrique de ces deux grandeurs sera indépendante de la position choisie pour le zéro. La règle énoncée ci-dessus est donc bien justifiée.

Soit par exemple à calculer la force électromotrice de la pile Daniell :



Avec l'électrode à hydrogène, on a¹ : (Convention faite au n° 72, 2°).

$$\begin{array}{l|l} \text{Zn/SO}^+\text{Zn} & - 0,763 \text{ v.} \\ \text{Cu/SO}^+\text{Cu} & + 0,333 \text{ v.} \end{array}$$

Avec l'électrode au calomel :

$$\begin{array}{l|l} \text{Zn/SO}^+\text{Zn} & - 1,049 \text{ v.} \\ \text{Cu/SO}^+\text{Cu} & + 0,051 \text{ v.} \end{array}$$

1. Ces valeurs varient couramment de 0,01 v. et même davantage suivant les tables.

Une table de valeurs absolues (?) donne :

Zn/SO ⁴ Zn		- 0,479 v.
Cu/SO ⁴ Cu		+ 0,611 v.

D'après la règle énoncée ci-dessus, on aura pour la force électromotrice de la pile :

$$\begin{array}{l}
 0,335 \text{ v.} - (-0,765 \text{ v.}) = 1,1 \text{ v.} \\
 \text{ou} \quad 0,051 \text{ v.} - (-1,049 \text{ v.}) = 1,1 \text{ v.} \\
 \text{ou} \quad 0,611 \text{ v.} - (-0,489 \text{ v.}) = 1,1 \text{ v.}
 \end{array}$$

Souvent, les tables ne donnent que la force électromotrice de contact entre le métal et une solution normale d'un sel de ce métal. Si la concentration est notablement différente, la valeur de cette force électromotrice devra être modifiée.

Considérons la dernière formule du n° 65 :

$$x = \frac{RT}{vF} L \frac{h}{P} .$$

Supposons que h corresponde à une concentration normale et que x soit donné par la table.

Lorsque la concentration de la solution deviendra égale à K fois la concentration normale, la nouvelle valeur de la force électromotrice sera :

$$x' = \frac{RT}{vF} L \frac{Kh}{P} = \frac{RT}{vF} L \frac{h}{P} + \frac{RT}{vF} LK = x + \frac{RT}{vF} LK .$$

74. SÉRIE DES TENSIONS. — Il est intéressant de dresser le tableau des forces électromotrices de contact qui prennent naissance entre les différents éléments et les solutions aqueuses uni-équivalentes de leurs ions, ces forces électromotrices étant rangées par ordre de grandeur.

Le tableau que nous donnons ci-dessous est rapporté

à l'électrode normale à hydrogène. Les forces électromotrices entre parenthèses ont été calculées par la thermodynamique.

K	(- 3,2) volts.	H	0 volts.
Na	(- 2,8) —	As	+ 0,29 —
Ba	(- 2,8) —	Cu	+ 0,335 —
Ca	(- 2,6) —	Bi	+ 0,39 —
Mg	- 1,55 —	Sb	+ 0,47 —
Al	- 1,28 —	Ag	+ 0,79 —
Mn	- 1,07 —	Hg	+ 0,81 —
Zn	- 0,765 —	Pt	+ 0,86 —
Cd	- 0,41 —	Au	+ 1,2 —
Fe	- 0,39 —		
Co	- 0,26 —	I	+ 0,52 volts.
Ni	- 0,22 —	Br	+ 0,99 —
Sn	- 0,15 —	O	+ 1,12 —
Pb	- 0,13 —	Cl	+ 1,38 —
		F	(+ 1,96) —

On voit immédiatement que ce tableau présente d'une façon assez remarquable un classement des éléments qui serait basé sur la nature et la grandeur de leur activité chimique.

Le tableau que nous venons de former est ordinairement appelé *série des tensions*. Quant aux forces électromotrices de contact prenant naissance entre les éléments et les solutions aqueuses uni-équivalentes de leurs ions, on leur donne le nom de *potentiels électrolytiques normaux*. (D'une façon générale, on appelle *potentiel électrolytique* la force électromotrice de contact entre un élément et une solution.)

CHAPITRE VII

DÉCOMPOSITION ÉLECTROLYTIQUE ET POLARISATION

75. APPLICATION DE LA RÈGLE DE THOMSON A LA DÉCOMPOSITION ÉLECTROLYTIQUE. — Nous avons dit que les piles étaient des appareils dans lesquels de l'énergie chimique était transformée en énergie électrique. Dans l'électrolyse, on transforme au contraire de l'énergie électrique en énergie chimique. Le principe de la conservation de l'énergie nous permettra alors de calculer la force électromotrice minimum qu'il est nécessaire d'employer pour pouvoir décomposer un électrolyte donné et nous retrouverons évidemment la relation de Thomson.

Soient en effet :

F et J les mêmes grandeurs que précédemment ;

q la quantité de chaleur qui serait dégagée par les transformations chimiques inverses de celles que produit le passage de $F = 96\ 570$ coulombs pendant l'électrolyse ;

x la force électromotrice minimum qu'il est nécessaire d'employer pour pouvoir décomposer l'électrolyte.

Le principe de la conservation de l'énergie impose évidemment l'égalité du travail électrique et du travail chimique, c'est-à-dire que l'on a :

$$Fx = Jq$$

d'où
$$x = \frac{Jq}{F} = \frac{4\,190\,q}{96\,570} = 0,0434\,q.$$

Remarque. — On met quelquefois cette relation sous une forme un peu différente. Désignons par :

q' la quantité de chaleur qui serait dégagée par les transformations chimiques inverses de celles que produit l'électrolyse d'un molécule-gramme de la substance dissoute ;

n le nombre total de valences qui dans une molécule de cette substance unissent l'ion ou les ions électropositifs à l'ion ou aux ions électronégatifs.

On a (d'après la loi de Faraday) :

$$q = \frac{q'}{n}$$

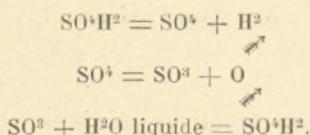
et la relation précédente peut alors s'écrire :

$$x = 0,0434 \frac{q'}{n} \tag{30}$$

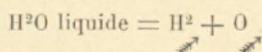
Exemples d'application.

I. — Quelle force électromotrice minimum est-il nécessaire d'employer pour décomposer une solution étendue d'acide sulfurique dans l'eau ?

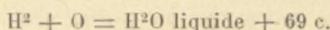
La suite des transformations chimiques est :



En additionnant membre à membre et en simplifiant, on voit que la modification chimique résultant de l'électrolyse se réduit à :



Or on a :



et ici $n = 2$.

La formule (30) donne alors :

$$x = 0,0434 \times \frac{69}{2} = 1,497 \text{ v.}$$

II. — Quelle force électromotrice minimum est-il nécessaire d'employer pour décomposer une solution aqueuse de sulfate de cuivre en utilisant une anode en cuivre ?

La suite des transformations chimiques est :

SO^4Cu dissous = $\text{SO}^4 + \text{Cu}$ (qui se dépose sur la cathode).

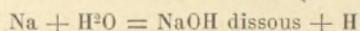
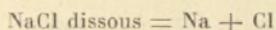
$\text{SO}^4 + \text{Cu}$ (de l'anode) = SO^4Cu (qui se dissout dans le bain).

L'effet résultant du courant est simplement de transporter du cuivre de l'anode à la cathode. Le travail chimique est évidemment nul et par suite on a :

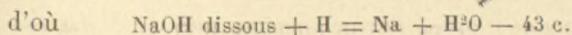
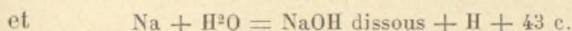
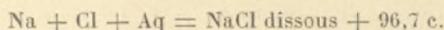
$$x = 0.$$

III. — Quelle force électromotrice est-il nécessaire d'employer pour décomposer une solution aqueuse de chlorure de sodium ?

La suite des transformations chimiques sera :



Or les tables de thermochimie donnent :



La quantité de chaleur dégagée par les transformations chimiques inverses de celles que produit l'électrolyse sera donc :

$$q = 96,7 \text{ c.} - 43 \text{ c.}$$

et d'après la règle de Thomson, on a alors :

$$x = 0,0434 \times \frac{(96,7 - 43)}{1} = 2,33 \text{ v.}$$

Remarque I. — De même que pour les piles, la règle de Thomson appliquée à la décomposition électrolytique ne donne en général que des résultats approximatifs.

Remarque II. — La règle de Thomson ne s'applique même approximativement qu'à la décomposition de l'électrolyte en quantité sensible. Nous verrons bientôt le sens et la raison de cette restriction.

La force électromotrice minimum x qu'il est nécessaire d'employer pour pouvoir décomposer la substance en quantité sensible porte le nom de *tension de décomposition électrolytique*.

76. APPLICATION DE LA FORMULE DE HELMHOLTZ A LA DÉCOMPOSITION ÉLECTROLYTIQUE. — La formule de Helmholtz est rigoureusement applicable à condition que le fonctionnement du voltamètre soit parfaitement réversible (voir n° 80).

77. POTENTIELS DE DÉCHARGE. — Dans un voltamètre en fonctionnement, considérons l'une des électrodes et admettons pour simplifier qu'il ne s'y produise aucune réaction secondaire. Le corps déposé ou dégagé entoure cette électrode ; or ce corps possède une certaine ten-

sion électrolytique de dissolution P . Supposons momentanément qu'on ne fasse agir entre l'électrode et l'électrolyte aucune force électromotrice. Le sens du déplacement d'un ion situé auprès de la surface de contact sera déterminé, d'après la théorie exposée au n° 63 A, par le signe de $P - h$ (h représentant la pression osmotique des ions considérés dans l'électrolyte). On sait que si l'on a :

$$h > P$$

les ions de la solution tendront à se déposer sur l'électrode et que si l'on a :

$$P > h$$

le corps libéré tendra au contraire à passer de nouveau à l'état d'ions.

Si maintenant on fait agir une force électromotrice extérieure (que nous désignerons par V) entre l'électrode et l'électrolyte, cette force électromotrice influera évidemment aussi sur le sens du déplacement éventuel des ions ; si elle a un sens tel qu'elle tende à produire l'électrolyse, son action s'ajoutera à celle de la pression osmotique h , tandis que la tension électrolytique de dissolution P agira en sens contraire.

La condition pour que les ions puissent continuer à se déposer sur l'électrode considérée sera alors :

Action de la pression osmotique de l'ion + force électromotrice que l'on fait agir entre l'électrode et l'électrolyte >. Action de la tension électrolytique de dissolution.

Pour utiliser cette relation, il faut évidemment exprimer les deux « actions » dont il est question, de façon qu'elles soient homogènes à une force électromotrice.

Or, la dernière formule du n° 65 :

$$x = \frac{RT}{vF} L \frac{h}{P},$$

peut encore s'écrire :

$$x = \frac{RT}{vF} Lh - \frac{RT}{vF} LP.$$

Le sens dans lequel s'effectue l'échange des ions lorsqu'on met le corps en contact avec l'électrolyte est lié au signe de x et l'on sait que x représente une force électromotrice. Les deux termes du second membre sont alors évidemment les expressions cherchées des « actions » dont il est question ci-dessus et la condition imprimée en italiques peut s'écrire :

$$\frac{RT}{vF} Lh + V > \frac{RT}{vF} LP$$

$$\text{d'où} \quad V > \frac{RT}{vF} L \frac{P}{h} \quad (31)$$

La valeur minimum de V donnée par cette formule sera *en principe* (et dans le cas où il n'y a pas de réaction secondaire) le potentiel de décharge de l'ion considéré. D'après ce qui a été exposé plus haut et *d'une façon tout à fait générale*, on peut dire que *le potentiel de décharge d'un ion¹ est la force électromotrice minimum qu'il est nécessaire de faire agir entre l'électrode employée et l'électrolyte, pour continuer à déposer sur cette électrode l'ion considéré après que sa libération vient déjà d'avoir lieu en quantité sensible.*

La formule (31) nous montre qu'en principe (et dans

1. On dit encore quelquefois *tension de décomposition électrolytique de l'ion*; cette expression s'explique par le fait que l'on considère souvent les ions comme des combinaisons de matière ordinaire et d'électricité.

le cas où il n'y a pas de réaction secondaire), le potentiel de décharge d'un ion est égal *en valeur absolue* au potentiel électrolytique (voir n° 74) qui prend naissance entre cet ion déchargé et l'électrolyte. (La valeur absolue du potentiel de décharge devant alors être supérieure à celle du potentiel électrolytique d'une quantité aussi petite que l'on veut, il y a évidemment égalité à la limite).

L'expérience confirme souvent cette prévision. Mais, il existe des cas dans lesquels la valeur absolue du potentiel de décharge d'un ion est très notablement supérieure à celle du potentiel électrolytique correspondant, bien qu'il ne se produise pas de réaction secondaire. A l'heure actuelle, l'explication de ce fait est encore incertaine.

Remarque. — La théorie qui précède nous conduit à concevoir le potentiel de décharge comme étant la force électromotrice qu'il faut faire agir pour équilibrer et dépasser la force contre-électromotrice provenant en principe de la présence, sur l'électrode considérée, d'une partie des produits de la décomposition antérieure et pour pouvoir ainsi continuer à faire passer le courant dans le sens voulu (électrolyse). Cette conception est par exemple toute naturelle lorsque le potentiel de décharge du corps qui se dépose est égal à son potentiel électrolytique changé de signe [formule (31)]. La même conception reste justifiée dans le cas où il se produit des réactions secondaires.

78. RÉVERSIBILITÉ. SURTENSION ÉLECTROLYTIQUE. — Dans le cas où il ne se produit pas de réactions secondaires, le fonctionnement du système électrode-solution sera

réversible si le potentiel de décharge de l'ion considéré est égal en valeur absolue au potentiel électrolytique correspondant.

D'une façon plus générale, il y aura réversibilité si le système fonctionnant comme élément de pile, après que l'électrolyse vient d'avoir lieu en quantité sensible, donne¹ une force électromotrice égale en valeur absolue au potentiel de décharge de l'ion qui se dépose pendant le fonctionnement inverse.

Lorsqu'il n'y a pas réversibilité, on appelle *surtension électrolytique* l'excès de la valeur absolue du potentiel de décharge sur la valeur absolue de la force électromotrice de sens contraire qui serait mise en évidence si, après électrolyse en quantité sensible, on faisait fonctionner le système comme élément de pile^{2, 3}.

Il paraît n'y avoir surtension électrolytique que dans les cas où l'électrolyse détermine le dégagement d'un gaz au pôle considéré.

Signalons que la nature et l'état physique de l'électrode employée influent considérablement sur la surtension, même lorsque cette électrode est inattaquable.

1. Ne serait-ce que pendant un temps très court.

2. Remarquons bien qu'il ne s'agit pas ici de la force contre-électromotrice pendant l'électrolyse, cette force contre-électromotrice étant évidemment égale en valeur absolue au potentiel de décharge. On peut d'ailleurs écrire :

Force contre-électromotrice pendant l'électrolyse = Force électromotrice dans le fonctionnement inverse + Surtension électrolytique.

La force contre-électromotrice qui résulte de la surtension électrolytique disparaît donc instantanément dès que l'électrolyse cesse.

3. Quand la décharge de l'ion considéré s'accompagne de réactions secondaires, l'existence d'une surtension peut s'expliquer facilement par le fait que ces réactions ne sont pas réversibles. Tel serait par exemple le cas pour la décharge d'ions ne pouvant pas exister à l'état libre. Mais l'explication de la surtension est beaucoup moins aisée quand il ne se produit pas de réaction secondaire. Les diverses théories émises à ce sujet n'étant guère satisfaisantes, nous ne les exposerons pas ici.

79. NOUVELLE EXPRESSION DE LA TENSION DE DÉCOMPOSITION ÉLECTROLYTIQUE. — Nous savons que la libération d'ions à une seule électrode est impossible. (Voir la Remarque II du n° 35); la libération des anions et celle des cations doivent au contraire être simultanées. Par suite, pour que l'électrolyse puisse être effectuée, il faut que les conditions de décharge anodique et cathodique soient l'une et l'autre satisfaites. Donc, *la force électromotrice totale employée pour produire la décomposition doit être supérieure ou au moins égale à la somme des potentiels de décharge de l'anion et du cation.*

D'après ce qui a été dit à la Remarque du n° 77, on voit en fin de compte que *l'existence d'une force électromotrice minimum nécessaire pour accomplir une électrolyse résulte de l'apparition de forces contre-électromotrices provenant, en principe, de la présence sur les électrodes d'une partie des produits de la décomposition.*

Nous réfuterons au n° 81 une objection importante que cette théorie conduit immédiatement à formuler.

80. RÉVERSIBILITÉ DU FONCTIONNEMENT D'UN VOLTAMÈTRE. SURTENSION ÉLECTROLYTIQUE TOTALE. — Le fonctionnement d'un voltamètre sera réversible si le fonctionnement de chaque système électrode-solution est lui-même réversible. Alors, l'application aux bornes d'une force électromotrice à peine supérieure à la tension électrolytique de décomposition fera fonctionner l'appareil comme voltamètre et l'application d'une force électromotrice à peine inférieure le laissera fonctionner comme pile avec changement du sens du courant et production des transformations chimiques inverses.

Lorsque le fonctionnement de l'appareil n'est pas réversible, on appelle *surtension électrolytique totale*

l'excès de la valeur absolue de la tension de décomposition électrolytique sur la valeur absolue de la force électromotrice de la pile qui serait constituée par le voltamètre, après que la décomposition vient d'avoir lieu en quantité sensible.

Il est évident que la surtension électrolytique totale pourra être due à l'une des deux électrodes plutôt qu'à l'autre.

81. DÉCOMPOSITION ÉLECTROLYTIQUE EN QUANTITÉS INSENSIBLES. — La dernière phrase imprimée en italiques au n° 79 conduit évidemment à penser que tout au début de l'électrolyse, alors que le courant commence seulement à passer, les forces contre-électromotrices dont il est question sont nulles puisqu'aucun corps n'est déposé sur les électrodes et que par suite l'électrolyse peut être effectuée avec une force électromotrice très voisine de zéro.

Une difficulté surgit immédiatement : l'électrolyse ainsi produite paraît être en contradiction avec le principe de la conservation de l'énergie puisqu'il semble que pendant un temps très court, on pourrait avec une dépense presque nulle d'énergie électrique produire un travail chimique plus considérable (voir règle de Thomson, n° 75). Il n'y a là qu'une apparence. En effet, pendant ce début très court de l'électrolyse, les produits de la décomposition ne sont pas *effectivement* libérés ; nous entendons par là que leur élimination est impossible dans les conditions de l'expérience¹. L'électrolyse n'a donc pas ici pour effet de libérer les corps dans un tel état qu'ils puissent se recombinaer en dégageant la quan-

1. Expérimentalement, la présence de ces corps ne peut d'ailleurs même pas être décelée, du moins directement.

tité ordinaire de chaleur chimique. Par suite, la théorie exposée ci-dessus n'est pas en contradiction avec le principe de la conservation de l'énergie.

82. POLARISATION. — La polarisation n'est autre chose que l'apparition de la force contre-électromotrice provenant de la présence sur les électrodes des produits de la décomposition.

Deux cas principaux pourront se présenter :

A. L'électrode considérée s'est recouverte d'un corps solide (généralement un métal).

B. L'électrode s'est recouverte d'une couche gazeuse.

Dans le premier cas on a un élément de pile ordinaire et dans le second cas un élément de pile à gaz.

D'autres phénomènes que l'on considère également comme appartenant à la polarisation pourront encore se produire. Nous savons par exemple (voir n° 44) qu'en général l'appauvrissement faradique se répartit inégalement entre les deux régions anodique et cathodique ; il se formera ainsi une sorte de pile de concentration. De même, les réactions secondaires pourront produire des solutions autres que l'électrolyte primitif et des forces électromotrices de contact entre ces divers liquides prendront alors naissance.

Mais, en général, les cas A et B présentent seuls une véritable importance pratique.

83. POLARISATION DES ÉLECTRODES PAR UNE FORCE ÉLECTROMOTRICE INSUFFISANTE POUR PRODUIRE L'ÉLECTROLYSE EN QUANTITÉ SENSIBLE ET POLARISATION MAXIMUM. — Appliquons aux bornes d'un voltamètre polarisable une force électromotrice inférieure à la tension de décomposition électrolytique de la solution qu'il contient. Si l'on a préa-

lablement intercalé un galvanomètre dans le circuit, on constate que celui-ci est traversé par un courant qui cesse de passer au bout d'un temps très court¹. Si l'on élève d'une certaine quantité la force électromotrice aux bornes, le courant reparaît et disparaît de nouveau au bout d'un instant. Un courant permanent ne s'établit que lorsqu'on a dépassé la tension de décomposition électrolytique.

On interprétait autrefois la première partie du phénomène en considérant le voltamètre comme un condensateur dont les armatures auraient été constituées par les électrodes et le diélectrique par l'électrolyte, ou encore comme un système de deux condensateurs (couches doubles électriques) associés en série. Le courant qui apparaît dans la première partie de l'expérience et qui cesse presque instantanément ne serait autre chose, d'après cette théorie, que le courant de charge établissant une différence de potentiel donnée entre les armatures du condensateur.

Cette ancienne conception est actuellement remplacée par la théorie chimique de la polarisation. Voyons alors comment les choses se passent dans le phénomène qui nous occupe :

Lorsqu'on applique aux bornes du voltamètre une force électromotrice inférieure à la tension de décomposition électrolytique, il y a d'abord décomposition en quantité insensible, ce qui explique le passage du courant. Mais dès que les corps résultant de cette décomposition produisent une force contre-électromotrice égale

1. En réalité, ce courant ne s'annule pas complètement; il prend seulement une valeur très faible; c'est le *courant résiduel* dont l'existence s'explique par la dépolarisation résultant de la diffusion lente des produits de la décomposition dans la solution. (Voir la fin de ce qui est exposé ci-dessus).

à la force électromotrice appliquée aux bornes du voltamètre, le courant cesse de passer.

Remarquons que cette force contre-électromotrice est fonction des *concentrations* des corps déposés (qui seront en général des métaux ou des gaz), parce qu'elle est fonction de leur tension électrolytique de dissolution. Pour les gaz, cette conception est très naturelle, mais la notion de concentration d'un métal peut paraître bizarre. Cependant, diverses expériences ont montré que la tension électrolytique de dissolution d'un métal déposé en couche *extrêmement* mince n'était pas la même que celle de ce métal à l'état massif.

Augmentons d'une certaine quantité la force électromotrice appliquée aux bornes du voltamètre. Une nouvelle décomposition insensible se produira jusqu'à ce que les concentrations des corps déposés soient devenues telles que la force contre-électromotrice qui en résulte équilibre la force électromotrice appliquée aux bornes. Le passage du courant ne dure encore qu'un temps très court.

Enfin, si l'on continue à augmenter la force électromotrice aux bornes du voltamètre, il arrivera un moment où les corps déposés seront à l'état massif, c'est-à-dire auront atteint leur concentration ordinaire. A partir de ce moment, la force contre-électromotrice conservera en général la valeur maximum actuelle et l'électrolyse pourra se prolonger sans augmentation de la force électromotrice aux bornes qui est alors égale à la tension de décomposition électrolytique.

Remarque. — Si au cours de la première partie¹ de

1. Le même phénomène aurait évidemment lieu *a fortiori* lorsque la polarisation maximum a été atteinte. On sait d'ailleurs que la produc-

l'expérience on supprime la force électromotrice agissant aux électrodes et si l'on ferme de nouveau le circuit, on constate que le galvanomètre est dévié dans un sens inverse du précédent. On expliquait autrefois ce phénomène par la décharge du condensateur électrolytique. D'après la théorie chimique de la polarisation, nous dirons maintenant que ce courant inverse provient de la force contre-électromotrice résultant de la présence des produits de la décomposition.

Points de transformation. — On peut suivre expérimentalement la marche de la polarisation de chaque électrode considérée séparément, en constituant celle qu'on veut étudier par une pointe très petite, l'autre électrode étant au contraire formée par une lame de grande surface en platine platiné. Dans ces conditions, si l'on élève graduellement la tension aux bornes du voltamètre, la polarisation de la petite électrode augmente bien plus rapidement que celle de la grande.

Intercalons un galvanomètre dans le circuit et faisons croître la tension aux bornes à partir de zéro. La décomposition en quantités insensibles est indiquée par ce galvanomètre comme il a été dit précédemment. Or, dans beaucoup de cas, il accuse à partir de diverses tensions déterminées, d'assez brusques augmentations de l'électrolyse, ce qui décèle l'apparition de nouveaux états de polarisation de la petite électrode. Les tensions à partir desquelles ces augmentations d'électrolyse se

tion d'un courant inverse par un voltamètre polarisé est le principe même des accumulateurs. — Remarquons en passant que dans les accumulateurs ordinaires au plomb, une tension de polarisation de 4,83 v. environ apparaît de façon pratiquement instantanée, mais que la tension de polarisation maximum (2,5 v. environ) n'est atteinte qu'au bout d'un temps assez considérable.

produisent définissent ce qu'on appelle les points de transformation.

On admet que chacun de ces points caractérise un phénomène électrolytique particulier. Par exemple, l'électrolyse d'une solution aqueuse d'acide sulfurique présente quatre¹ points de transformation anodiques qui indiqueraient les forces électromotrices pour lesquelles les ions \overline{O} , \overline{OH} , $\overline{SO^*}$ et $\overline{SO^*H}$ peuvent se déposer d'une façon continue. La tension anodique de libération continue de l'ion \overline{OH} serait le potentiel de décharge intervenant dans la tension de décomposition électrolytique de la solution considérée, car les ions \overline{O} , n'étant déposés qu'en très faible quantité se redissoudraient dans le bain à mesure qu'ils sont libérés.

84. ÉNERGIE TOTALE DÉPENSÉE DANS UNE ÉLECTROLYSE. RENDEMENTS. — Désignons par :

E, la force électromotrice appliquée aux bornes d'un voltamètre ;

e, la tension de décomposition électrolytique ;

I, l'intensité du courant ;

R, la résistance de l'électrolyte ;

t, le temps pendant lequel on fait passer le courant.

On a évidemment :

Énergie électrique dépensée = travail chimique + travail transformé en chaleur dans l'électrolyte.

c'est-à-dire :
$$EIt = elt + RI^2t \quad (32)$$

La relation précédente nous permet de calculer immé-

1. Le dernier de ces points de transformation ne s'observe bien qu'avec les solutions concentrées, les ions $\overline{SO^*H}$ étant très peu abondants en solution étendue.

diatement le *rendement chimique total* de l'opération.
On a en effet :

$$\text{Rendement chimique total} = \frac{\text{Travail chimique}}{\text{Énergie électrique dépensée.}}$$

c'est-à-dire, en désignant ce rendement par ρ_1 :

$$\rho_1 = \frac{eIt}{EI} = \frac{e}{E}$$

Or de la relation (32), on tire :

$$E = e + RI$$

et par suite on a :

$$\rho_1 = \frac{e}{e + RI}$$

Il est essentiel d'observer que le travail chimique peut comprendre la libération de corps inutiles et que par suite le rendement réel de l'électrolyse sera souvent inférieur au rendement chimique total.

Le rapport :

$$\rho_2 = \frac{\text{travail chimique utile}}{\text{travail chimique total}}$$

est ordinairement appelé *rendement du courant*.

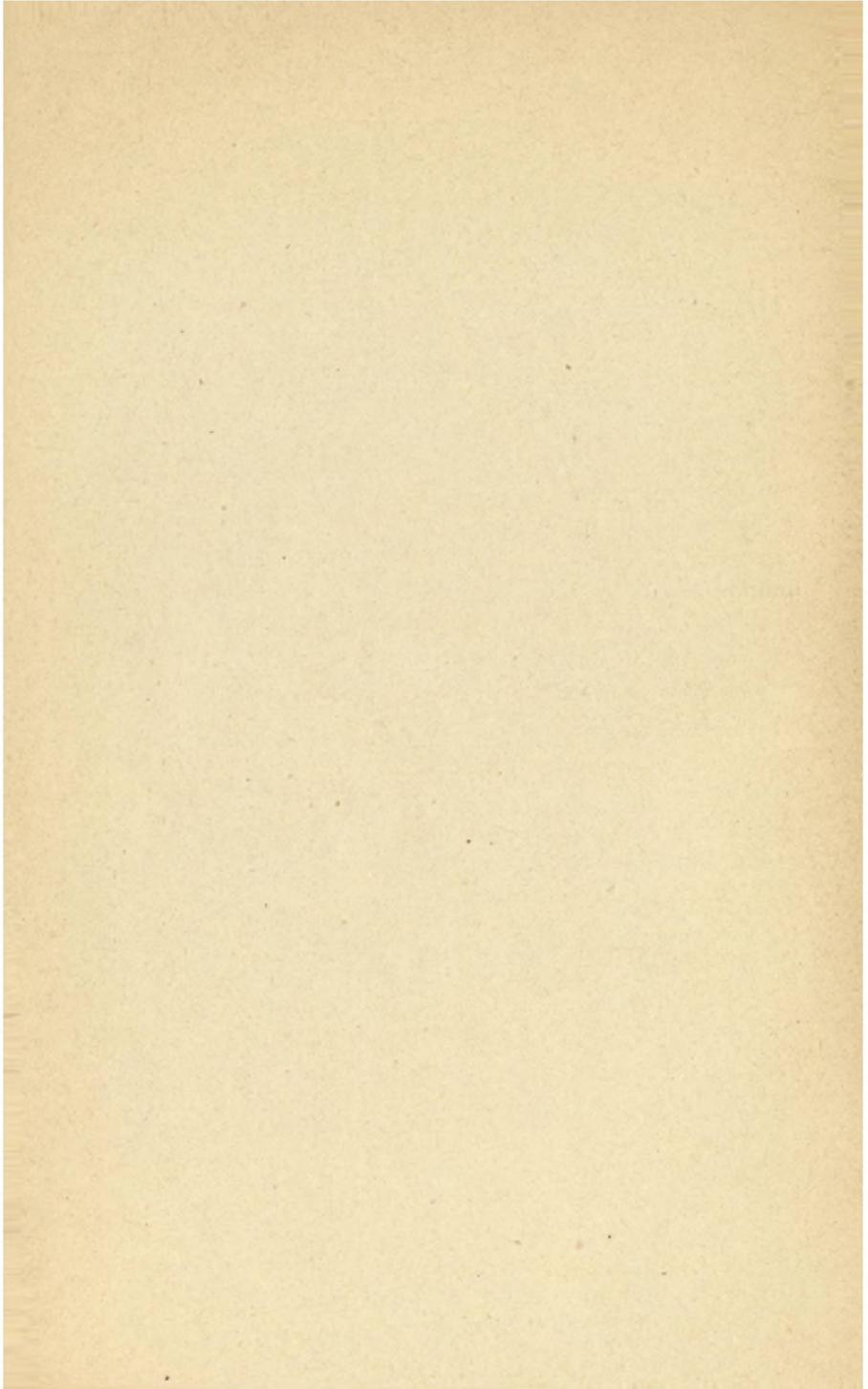
Quant au rapport :

$$\rho_3 = \frac{\text{travail chimique utile}}{\text{énergie électrique dépensée}}$$

on le nomme souvent *rendement de l'énergie* ou *rendement industriel*.

CONCLUSION

Comme on a pu s'en rendre compte, les théories de l'électrolyse — dont nous nous sommes borné à n'exposer que les plus essentielles — forment à l'heure actuelle un ensemble bien cohérent. Mais il y aurait quelque puérilité à les considérer comme définitives. Des faits nouveaux pourront évidemment surgir, qui obligeront à les modifier plus ou moins profondément. Cependant, on peut dire que ces théories conserveraient quand même une grande partie de leur valeur, puisqu'elles continueraient à expliquer de façon satisfaisante la majorité des faits connus. Elles resteraient quand même des instruments de prévision utilisables dans la plupart des cas et c'est cela seul qui nous importe. Que ces théories soient concrètement exactes ou non, que les ions par exemple soient des corps réels ou qu'ils ne soient que des symboles permettant une représentation simple de phénomènes complexes, cela est indifférent au point de vue du physicien tant que ces ions restent invisibles. A fortiori, ce point de vue sera celui de l'ingénieur.



TROISIÈME PARTIE

Électrochimie et électrométallurgie industrielles
par voie humide.