



HAL
open science

Sur les piles a électrodes identiques, et sur les valeurs des pressions de dissolution

B. Brunhes, J. Guyot

► **To cite this version:**

B. Brunhes, J. Guyot. Sur les piles a électrodes identiques, et sur les valeurs des pressions de dissolution. *J. Phys. Theor. Appl.*, 1908, 7 (1), pp.27-37. 10.1051/jphystap:01908007002701 . jpa-00241297

HAL Id: jpa-00241297

<https://hal.science/jpa-00241297>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**SUR LES PILES A ÉLECTRODES IDENTIQUES, ET SUR LES VALEURS
DES PRESSIONS DE DISSOLUTION ;**

Par MM. B. BRUNHES et J. GUYOT.

Nous allons montrer qu'on peut donner une démonstration de la formule de Nernst relative aux piles à électrodes identiques, spécialement aux piles de concentration de première et de seconde espèce, sans invoquer explicitement l'hypothèse de la *pression de dissolution*, qui se présente au contraire plus naturellement comme une conséquence de la formule de Nernst. Nous ferons ensuite quelques remarques relativement aux nombres généralement considérés comme représentant les pressions de dissolution.

I. — LA FORMULE DE NERNST POUR LES PILES A ÉLECTRODES IDENTIQUES.

1. Entre deux solutions d'un même électrolyte de concentrations différentes, ayant des pressions osmotiques ϖ_1 et ϖ_2 , existe une différence de potentiel nulle si les ions, supposés de même valence, ont même nombre de transport (K et Cl par exemple), mais qui prend une valeur proportionnelle au logarithme du rapport $\frac{\varpi_1}{\varpi_2}$ s'il y a une différence entre les nombres de transport des deux ions. Comme cas limite, si l'un des ions était immobile, le rapport $\frac{u-v}{u+v}$ se réduirait

à ± 1 , l'électricité ne serait transportée que par l'autre ion et on aurait simplement $\log \frac{\sigma_1}{\sigma_2}$ pour la différence de potentiel.

C'est ce qui se trouve réalisé si, entre les deux solutions de concentrations différentes, on intercale une électrode de l'une ou l'autre espèce. Comme exemple, prenons deux solutions de ZnCl_2 avec, entre elles, une électrode de zinc. A travers la cloison de zinc, le chlore ne pourra pas passer. Seul le zinc pourra passer. Comme, par hypothèse, le dépôt de zinc d'un côté de l'électrode et sa dissolution de l'autre côté ne changent rien à l'électrode, il reste au total que tout se passe, entre les deux solutions séparées par l'électrode de première espèce, comme si l'anion avait un nombre de transport nul. Donc la différence de potentiel entre les deux solutions, calculée d'après le travail de dilution, est :

$$L_1 | L_2 = \frac{RT}{\varepsilon p} \log \frac{\sigma_1}{\sigma_2}.$$

simplement (sans facteur $\frac{u-v}{u+v}$). En d'autres termes, si on désigne par M l'électrode métallique, par L_1 , L_2 les deux solutions, on a :

$$(1) \quad L_1 | M + M | L_2 = \frac{RT}{\varepsilon p} \log \frac{\sigma_1}{\sigma_2},$$

R étant la constante des gaz et des solutions ;

T, la température absolue ;

p, la valence du cation ;

ε , la charge de l'ion-gramme univalent.

Or, que l'on mette la cloison de zinc entre les deux solutions ou qu'on la mette en dehors de façon à constituer une chaîne de concentration, la différence de potentiel $\text{Zn} | L_1$, indépendante du reste du circuit, est toujours la même ; et, par suite, la somme des différences de potentiel au contact des électrodes dans une pile de concentration est donnée par la formule :

$$(2) \quad M | L_1 + L_2 | M = \frac{RT}{\varepsilon p} \log \frac{\sigma_2}{\sigma_1}.$$

d'où l'on conclut que la force électromotrice d'une chaîne de concentration de première espèce est :

$$(3) \quad E = \frac{RT}{\varepsilon p} \log \frac{\sigma_2}{\sigma_1} + e,$$

e représentant la différence de potentiel $L_1 | L_2$ au contact des solutions 1 et 2. Si l'on remplace e par la valeur de la différence $L_1 | L_2$ déduite de la théorie de Nernst, on arrive pour E à l'expression ordinaire, bien connue, pour la force électromotrice de la pile, et cela sans avoir eu à faire intervenir la notion de pression de dissolution.

2. Nous allons montrer que les formules (2) et (3) s'appliquent dans le cas où l'on remplace la seconde solution par une solution d'un autre sel de zinc, de même concentration en ions Zn.

A cet effet, disposons une lame de zinc entre une solution de $ZnCl_2$ et une solution de SO_4Zn (ϖ_1 et ϖ_2 , pressions osmotiques des ions Zn). Le courant passant de la solution 1 à la solution 2, il y a dépôt de zinc d'un côté de la cloison, dissolution du côté opposé, de sorte que rien n'est changé à l'électrode. Celle-ci étant imperméable aux anions, tout se passe, en définitive, comme s'il y avait simplement passage des ions Zn de la solution 1 à la solution 2, et le travail électrique mis en jeu dans le transport d'une quantité $p\varepsilon$ d'électricité de la solution 1 à la solution 2 n'est autre que le travail effectué par un cation qui passe de la pression osmotique ϖ_1 à la pression osmotique ϖ_2 . On en conclut aisément que :

$$L_1 | M + M | L_2 = \frac{RT}{\varepsilon p} \log \frac{\varpi_1}{\varpi_2};$$

par suite, les équations (2) et (3) sont générales et supposent simplement deux électrolytes de même cation, pouvant présenter des anions communs ou différents.

En particulier, si $\varpi_1 = \varpi_2$, on a :

$$\begin{array}{l} (2 \text{ bis}) \quad M | L_1 + L_2 | M = 0 \quad \text{ou} \quad M | L_1 = M | L_2, \\ (3 \text{ bis}) \quad E = e = L_1 | L_2, \end{array}$$

c'est-à-dire que :

1° La différence de potentiel au contact d'un métal et d'une solution d'un de ses sels est indépendante de l'acide du sel, pourvu que la concentration de la solution en ions positifs demeure constante.

$$\left(\text{Exemple : } Zn \left| \frac{1}{4} ZnCl_2 = Zn \left| \frac{1}{4} SO_4Zn. \right. \right)$$

2° La force électromotrice d'une chaîne du type $M | L_1 | L_2 | M$, dans laquelle L_1, L_2 sont deux solutions salines du métal M égale-

ment concentrées en cations, est égale à la différence de potentiel au contact de ces deux solutions. Il en résulte une méthode très pratique de mesure des différences de potentiel au contact de deux électrolytes, mais seulement dans le cas où ces électrolytes renferment le même cation à la même concentration (1).

3. Ces raisonnements sont généraux; ils s'appliquent également au cas des électrodes de seconde espèce (mercure recouvert d'un sel mercurieux de même anion que l'électrolyte de la solution en contact) et conduisent à des conclusions analogues.

Ils supposent, en somme, que le *travail de dilution isothermique* d'un ion (cation ou anion), pour passer de la pression osmotique ϖ_1 à la pression osmotique ϖ_2 , est le même, que le passage se fasse sans transition autre que la paroi poreuse ou la couche de passage, ou qu'il se fasse par l'intermédiaire d'une électrode solide constituée par l'ion lui-même (sel mercurieux pour l'anion, métal pour le cation) et imperméable à l'ion de signe opposé. Mais, comme on le voit, ils ne subordonnent pas la démonstration de la formule de Nernst à l'hypothèse préalable de la *pression de dissolution*.

II. — LA NOTION DE « PRESSION DE DISSOLUTION ».

Reprenons les deux solutions de ZnCl_2 (ϖ_1, ϖ_2) séparées par une lame de zinc : si la pression osmotique ϖ_1 prend une valeur P telle que la différence de potentiel $\text{L}_1 | \text{M}$ s'annule, l'équation (1) devient :

$$(4) \quad \text{M} | \text{L}_2 = \frac{RT}{\varepsilon p} \log \frac{P}{\varpi_2},$$

c'est-à-dire que l'on retrouve la formule de Nernst donnant la différence de potentiel au contact d'un métal et d'une solution d'un de ses sels.

Dans ces conditions, le travail électrique correspondant au passage d'un ion Zn de la solution 1 à la solution 2 se réduit au travail :

$$(\text{M} | \text{L}_2) p\varepsilon = RT \log \frac{P}{\varpi_2},$$

mis en jeu par le passage de la quantité d'électricité $p\varepsilon$ de la lame à

(1) Cette méthode, dans le cas d'électrodes de seconde espèce, a été appliquée par l'un de nous (*C. R.*, t. CXLIV, p. 1035).

la solution 2. Or, quand la quantité d'électricité pe passe de la lame à la solution, un atome de zinc est arraché à la lame pour se retrouver dans la solution à l'état d'ion, et on peut dire que l'électrode métallique envoie un ion en solution. L'expression

$$RT \log \frac{P}{\sigma_2}$$

du travail correspondant, montre que tout se passe comme si l'ion Zn existait déjà dans la lame sous la pression osmotique P et passait simplement, sous l'influence du courant, de cette pression osmotique à la pression osmotique σ_2 de la solution. Par suite, le système métal | solution serait l'équivalent du couple de deux solutions présentant un ion commun (cation) aux pressions osmotiques P et σ_2 , ces deux solutions étant séparées par une cloison imperméable à l'ion de signe contraire.

Or, si on considère un tel système de solutions, par suite de la différence des pressions osmotiques, il y aura diffusion des cations de la solution la plus concentrée vers la moins concentrée, qui prendra, de ce chef, une charge positive ; c'est-à-dire qu'il s'établira une certaine différence de potentiel entre ces deux solutions.

Il semble donc que l'on puisse expliquer de manière analogue la production d'une différence de potentiel au contact d'un métal M et d'une solution d'un de ses sels ; et alors, le métal M étant considéré comme un système producteur d'ions positifs sous la pression osmotique P , suivant que $\sigma < P$ ou que $\sigma > P$ il y aura diffusion des ions métalliques de l'électrode dans la solution ou inversement, c'est-à-dire *dissolution de l'électrode* ou *précipitation sur l'électrode* des ions positifs de la solution. On retrouve donc ainsi complètement la théorie de Nernst, la pression P jouant, par rapport à la *dissolution* ou la *précipitation du métal*, le même rôle que la pression maxima dans les phénomènes de vaporisation et de liquéfaction — ce qui justifie bien la dénomination ordinaire : *pression maxima de dissolution*.

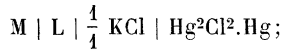
III. — LA MESURE DES DIFFÉRENCES DE POTENTIEL AU CONTACT DES ÉLECTRODES, ET LES VALEURS DE LA PRESSION DE DISSOLUTION.

1. Les physiciens allemands ont donné une méthode de mesure des

différences de potentiel au contact des électrodes, et ont déduit de ces résultats des valeurs pour la pression de dissolution.

La méthode est la suivante :

On construit, avec le métal M plongeant dans la solution L d'un de ses sels et l'électrode normale au calomel d'Ostwald ($\text{Hg} \cdot \text{Hg}^2\text{Cl}^2 \mid \frac{1}{4} \text{KCl}$), une pile répondant au schéma :



soit E la force électromotrice que l'on mesure. On a :

$$E = \text{M} \mid \text{L} \mid \frac{1}{4} \text{KCl} \mid \frac{1}{4} \text{KCl} \mid \text{Hg}^2\text{Cl}^2 \cdot \text{Hg} \mid \text{Hg} \mid \text{M}.$$

En se reportant aux nombres donnés par la théorie de Nernst-Planck pour les différences de potentiel au contact de deux électrolytes, on peut admettre, comme conséquence d'une étude précédente ⁽¹⁾, que le terme $\text{L} \mid \frac{1}{4} \text{KCl}$ est de l'ordre de 1/100 de volt et par conséquent négligeable devant E. Il reste donc :

$$(1) \quad E = \text{M} \mid \text{L} \mid \frac{1}{4} \text{KCl} \mid \text{Hg}^2\text{Cl}^2 \cdot \text{Hg} \mid \text{Hg} \mid \text{M}.$$

Cela étant, les physiciens allemands admettent que :

1° La différence de potentiel $\frac{1}{4} \text{KCl} \mid \text{Hg}^2\text{Cl}^2 \cdot \text{Hg}$ est 0^v,56, nombre fourni par la méthode dite du maximum de tension superficielle;

2° La différence de potentiel au contact des deux métaux est de l'ordre de 10⁻⁴ volts, et par conséquent négligeable.

Dans ces conditions, on a :

$$(2) \quad \text{M} \mid \text{L} = E - 0^v,56,$$

ou :

$$\frac{RT}{2p} \log \frac{P}{\sigma} = E - 0^v,56,$$

c'est-à-dire, à 18°, en supposant $p = 2$:

$$125 \times 10^{-4} \log \frac{P}{\sigma} = E - 0^v,56;$$

(1) *Comptes Rendus*, t. CXLIV, p. 1033 ; p. 832 et 1079 ; 1907.

d'où l'on tire :

$$(3) \quad \log P = \frac{E - 0^{\circ},56}{125} \times 10^4 + \log \sigma,$$

formule qui donne la pression de dissolution.

Si on se reporte alors aux résultats fournis par les formules (2) et (3), on trouve que ces résultats sont les suivants :

Les pressions de dissolution sont exprimées par des nombres parfois très petits (cuivre, $4,8 \times 10^{-20}$ atmosphères; palladium, $1,5 \times 10^{-35}$), parfois excessivement grands (zinc, $9,9 \times 10^{18}$ atmosphères), — d'où l'on a souvent conclu que ces nombres ne pouvaient représenter une réalité physique.

L'objection ne nous paraît pas fondée, si on admet l'analogie développée précédemment entre la pression de dissolution et la pression de vapeur maxima.

Considérons en effet un fluide, tel que l'hydrogène liquide, qui bout à 20° absolu sous la pression atmosphérique, dont la pression de vapeur à 20° est, par conséquent, 1 atmosphère, et supposons que ce corps puisse être maintenu liquide, à l'état de faux équilibre, au-dessus de sa température critique (32°); à la température de la glace fondante (273°), il aurait déjà une pression de vapeur considérable.

Nous avons fait le calcul de la manière suivante :

La température critique de l'hydrogène étant 32°, et celle de l'anhydride carbonique 304°, la température de l'anhydride carbonique qui correspond à la température 273° de l'hydrogène est 2595°. Or la pression de vapeur de CO² est donnée par la formule :

$$\log p = 6,41443 - \frac{819,77}{T} + 0,41861 \log T.$$

En extrapolant, on trouve à 2595° :

$$p_{\text{CO}_2} = 3,4 \times 10^7 \text{ mm.} = \frac{3,4}{7,6} \times 10^3 \text{ atmosphères.}$$

Les pressions de vapeur des divers fluides étant correspondantes à des températures correspondantes, il en résulte que la pression de vapeur de H liquide à 0° C., en supposant qu'il puisse exister à cette température, serait :

$$p = \frac{3,4}{7,6} 10^3 \times \frac{15}{77} = 10^4 \text{ atmosphères}$$

(77 et 15 étant, en atmosphères, les pressions critiques de CO_2 et H).

Inversement, en admettant qu'un corps peu volatil puisse rester liquide, en surfusion, à la température ordinaire, sa tension de vapeur serait alors très faible. Nous avons fait le calcul pour le soufre, au moyen de la formule :

$$\log p = 19,10740 - \frac{4684,492}{T} - 3,40483 \log T \quad (1),$$

et nous avons trouvé, à 0°C . :

$$p = 6 \times 10^{-10} \text{ atmosphères,}$$

et avec des corps beaucoup moins volatils, tels que le carbone, on devrait arriver à des valeurs de p encore plus faibles.

En définitive, si tous les corps pouvaient rester liquides, en faux équilibre, à la température ordinaire, on aurait pour ces liquides des tensions de vapeur très grandes quand on considère des fluides difficilement liquéfiables (hélium, hydrogène), ou excessivement petites pour les corps qui sont solides dans des conditions ordinaires de température (carbone, soufre). Dès lors, si on tient compte de l'analogie entre la tension de vapeur et la pression de dissolution, les nombres trouvés semblent devoir s'interpréter en considérant le zinc comme l'équivalent d'un fluide très volatil, le palladium, au contraire, comme un solide très réfractaire; de telle sorte que les valeurs données pour les pressions de dissolution ne nous apparaissent pas comme étant absurdes *a priori*, eu égard simplement à leur ordre de grandeur.

2. Mais il y a des critiques plus graves à faire à l'application des formules (2) et (3).

Les valeurs de $M | L$, déduites de l'équation (2), ne vérifient pas toujours la loi précédemment énoncée, à savoir que la différence de potentiel au contact d'un métal et d'une solution d'un de ses sels est indépendante de l'acide du sel.

Le tableau (2) suivant l'indique :

Métaux	Solutions à 1 molécule-gramme par litre			
	Sulfates	Chlorures	Nitrates	Acétates
Aluminium..	+ 1,040	1,015	0,775	»
Manganèse..	+ 0,815	0,824	0,560	»
Zinc.....	+ 0,524	0,503	0,473	0,522
Cuivre.....	- 0,515	»	- 0,615	- 0,580

(1) BERTRAND, *Thermodynamique*, p. 98 et 101.

(2) HOLLARD, *la Théorie des ions et l'Electrolyse*.

Les différences entre les résultats consignés dans une même ligne horizontale sont évidemment trop grandes pour être attribuées à des valeurs différentes du degré d'ionisation des solutions normales considérées. Mais ce désaccord n'a rien de surprenant, si on tient compte de ce fait que la détermination des différences de potentiel au contact d'un métal et d'une solution d'un de ses sels est subordonnée à deux hypothèses, sur lesquelles il importe d'attirer l'attention.

3. La méthode précédente suppose en premier lieu que :

$$\frac{1}{4} \text{KCl} | \text{Hg}^2\text{Cl}^2.\text{Hg} = 0^{\text{v}},56,$$

0^v,56 étant la différence de potentiel qu'il faut établir entre les deux mercures de l'électromètre capillaire pour réaliser le maximum de tension superficielle, quand on y remplace l'acide sulfurique par une solution normale de KCl.

Or l'un de nous a montré dans un précédent mémoire (1), en se fondant sur le résultat des expériences de M. Gouy, que la différence de potentiel existant entre les deux mercures, au moment du maximum de constante capillaire, représente, à une constante près seulement, la différence de potentiel au contact du large mercure.

On a donc, en réalité :

$$\frac{1}{4} \text{KCl} | \text{Hg}^2\text{Cl}^2.\text{Hg} = 0^{\text{v}},56 - c,$$

c étant une constante qui mesure la différence de potentiel au contact du mercure capillaire, dont nous ignorons la valeur et qui peut ne pas être négligeable.

En effet, *V* désignant la différence de potentiel entre les deux mercures, on a dans tous les cas :

$$\left(\text{Hg} \left| \frac{1}{4} \text{KCl} \right. \right)_{\text{capill.}} + \left(\frac{1}{4} \text{KCl} | \text{Hg}^2\text{Cl}^2.\text{Hg} \right)_{\text{large merc.}} = V.$$

Quand on augmente *V*, on polarise davantage le mercure capillaire, sans polariser sensiblement le large mercure ; dans ces conditions, le second terme du premier membre reste fixe et la variation de *V*

(1) J. GUYOT, *la Théorie de Nernst et l'Electrocapillarité* (*J. de Phys.*, 4^e série, t. VI, p. 530: 1907).

est égale à la variation de la différence de potentiel à la pointe. Il en résulte que, V variant de 0 à $0^{\text{v}},56$, le terme

$$\left(\text{Hg} \left| \frac{1}{1} \text{KCl} \right.\right)_{\text{cap.}} = c_{\text{KCl}}$$

atteint certainement des valeurs qui sont de l'ordre du dixième de volt; et, pour certains électrolytes, ceci peut même se produire au moment du maximum de tension superficielle, comme nous allons le montrer par un exemple numérique.

Le large mercure de l'électromètre étant recouvert de calomel et d'une solution normale de KCl, on fait plonger la pointe dans une solution normale de IK au contact de la précédente, et on détermine la différence de potentiel qui correspond au maximum de tension superficielle; elle est égale à $0^{\text{v}},82$ ⁽¹⁾. On a donc :

$$\left(\text{Hg} \left| \frac{1}{1} \text{IK} \right.\right)_{\text{cap.}} + \frac{1}{1} \text{IK} \left| \frac{1}{1} \text{KCl} + \frac{1}{1} \text{KCl} \right| \text{Hg}^2\text{Cl}^2 = 0^{\text{v}},82;$$

or, si on admet la théorie de Nernst-Planck :

$$\frac{1}{1} \text{IK} \left| \frac{1}{1} \text{KCl} \right. = 0;$$

comme

$$\left(\text{Hg} \left| \frac{1}{1} \text{KCl} \right.\right)_{\text{cap.}} + \frac{1}{1} \text{KCl} \left| \text{Hg}^2\text{Cl}^2 \right. = 0^{\text{v}},56,$$

on voit que

$$\left(\text{Hg} \left| \frac{1}{1} \text{IK} \right.\right)_{\text{cap.}} - \left(\text{Hg} \left| \frac{1}{1} \text{KCl} \right.\right)_{\text{cap.}} = 0^{\text{v}},82 - 0^{\text{v}},56 = 0^{\text{v}},26,$$

c'est-à-dire

$$c_{\text{IK}} - c_{\text{KCl}} = 0^{\text{v}},26,$$

ceci indépendamment de toute théorie.

D'autre part, si on admet avec M. Gouy ⁽²⁾ que la différence de potentiel au contact capillaire, lors du maximum de tension superficielle, est due à l'existence d'une couche double existant dans l'intérieur de l'électrolyte au voisinage du contact capillaire, et formée d'une couche d'anions contiguë au mercure, suivie d'une couche de

⁽¹⁾ Gouy, *Sur la fonction électrocapillaire (Annales de Chimie et de Physique* 7^e série, t. XXIX; 1903).

⁽²⁾ *Comptes Rendus*, 3 décembre 1900.

cations, on voit que les deux termes de la différence précédente sont de même signe (positif). Par suite,

$$c_{IK} > 0^{\circ},26,$$

c'est-à-dire que, dans le cas de l'iodure de potassium, la constante c serait de l'ordre du quart de volt.

Cela indique quelle erreur on peut commettre sur l'évaluation de la différence de potentiel au contact d'un métal et d'une solution d'un de ses sels, quand on adopte $0^{\circ},36$ pour valeur de l'électrode normale au calomel.

D'autre part, a-t-on effectivement le droit de négliger dans l'équation (1) la différence de potentiel $Hg | M$?

On ne doit donc pas considérer les nombres déduits des équations (2) et (3) comme représentant effectivement, les uns les différences de potentiel métal-électrolyte et les autres les pressions de dissolution ; et il y aurait intérêt à reprendre d'une manière systématique toute l'étude expérimentale de la question.
