SUR LA POLARISATION DES ÉLECTRODES ⁽¹⁾;

Par M. E. ROTHÉ.

INTRODUCTION.

Les phénomènes bien connus que présente un voltamètre dont les électrodes communiquent avec les deux pôles d'une source électrique sont très différents suivant la nature des électrodes et de l'électrolyte : si les électrodes sont des lames métalliques identiques entre elles et de même nature que le cation contenu dans le liquide électrolytique, l'expérience montre que ce liquide peut être décomposé pour de très petites forces électromotrices : si petite que soit la force électromotrice, on peut, en attendant suffisamment longtemps, constater sur les électrodes l'apparition des produits de la décomposition ; si l'on place un galvanomètre dans le circuit du voltamètre, on constate que, pour de très petites forces électromotrices, l'équipage mobile prend une position permanente ; aussitôt après la fermeture du circuit, abstraction faite de la self-induction, l'intensité du courant prend une valeur constante ; cette intensité croît quand on augmente la force électromotrice. Tels sont les phénomènes qu'on observe par exemple dans un voltamètre à électrodes de cuivre plongées dans du sulfate de cuivre.

Il en est tout autrement si le métal des électrodes est différent du cation : dans les conditions ordinaires, on ne voit, pour les forces électromotrices très faibles, aucune décomposition ; celle-ci ne devient visible qu'à partir d'une force électromotrice déterminée. Par exemple, si l'on soumet à l'action du courant, entre des électrodes de platine, de l'eau acidulée par l'acide sulfurique, on ne voit pas apparaître de bulles gazeuses pour les faibles forces électromotrices. Ce n'est en général qu'à partir d'une force électromotrice égale à 1^{volt},6 environ que *simultanément* on voit se former des bulles d'hydrogène à la cathode et des bulles d'oxygène à l'anode.

¹⁾ Communication faite à la Société française de Physique. Séance du 3 juin 1904. — Thèse de doctorat, Gauthier-Villars, Paris, 1904. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8^e série, t. I ; 1904 ; — *Sur la polarisation des électrodes*, p. 215-288 ; — *Polarisation des électrodes de platine, d'or et de palladium*, p. 289-337 ; — *Polarisation des électrodes de mercure*, p. 433-493.

J. de Phys., 4^e série, t. III. (Septembre 1904.)

Quand les produits de la décomposition sont visibles, on dit qu'il y a *électrolyse*; quand on ne peut déceler aucune décomposition, on dit qu'il y a *polarisation*. Dans ce dernier cas, un galvanomètre placé dans le circuit accuse, après la fermeture du circuit, un courant dont l'intensité décroît rapidement avec le temps, et que nous appellerons toujours, dans la suite de l'exposé, *courant variable*. Au bout de quelques centièmes de seconde, il a pris une valeur sensiblement constante, tout au moins ne variant plus que d'une façon excessivement lente. Pour abrégér le langage, nous donnerons à ce courant sensiblement constant le nom de *courant permanent*.

Pendant le courant variable, il s'est donc produit un phénomène qui a eu pour résultat de s'opposer au passage ultérieur du courant : les électrodes se sont polarisées.

Quelle est la nature de ce phénomène de polarisation? Diffère-t-il complètement de l'électrolyse proprement dite et consiste-t-il simplement en une charge électrique des électrodes, ou bien, au contraire, est-il accompagné de réactions chimiques, mais de si courte durée et mettant en jeu des quantités de matières si faibles que les analyses chimiques sont impuissantes à les déceler?

La résolution de ce problème a préoccupé un très grand nombre de chercheurs. *A priori*, il semble difficile de faire une distinction nettement tranchée entre phénomènes physiques et phénomènes chimiques, car on conçoit difficilement le passage du courant à travers l'électrolyte sans l'existence simultanée de réactions chimiques: c'est précisément la superposition de ces deux ordres de phénomènes qui rend très complexe l'étude de la polarisation et fait que, malgré le grand nombre des travaux qui lui ont été consacrés, on en connaît encore mal le mécanisme et les phénomènes intimes. Les différents auteurs ont dû se placer à des points de vue particuliers : les uns se sont attachés à la mesure exacte des quantités d'électricité qui traversent le voltamètre pendant le passage du courant variable. D'autres ont fait porter plus particulièrement leurs recherches sur ce qu'ils ont appelé limite entre la polarisation et l'électrolyse, s'efforçant de préciser la force électromotrice pour laquelle les produits de la décomposition peuvent apparaître. La multiplicité de ces recherches a eu pour résultat la création de plusieurs théories différentes auxquelles on peut rattacher, en les groupant, les expériences les plus importantes.

Différentes théories. — A. Au moment où le courant variable prend

fin, il existe entre les électrodes, supposées de même nature, une différence de potentiel qui s'oppose à celle de la source. Le courant variable produit donc le même effet que le courant de charge d'un condensateur qui porte les armatures à une différence de potentiel égale à celle de la pile de charge. Il suffit de mettre les deux électrodes du voltamètre en court-circuit pour obtenir un courant de décharge analogue à celui que fournit un condensateur dont on réunit les deux armatures. Comme les condensateurs, les voltamètres présentent le phénomène bien connu des résidus. Il y a donc, au moins en apparence, une analogie frappante entre les condensateurs électrostatiques et les voltamètres auxquels, pour cette raison, on a donné autrefois le nom de *condensateurs électrolytiques*.

B. Les expérimentateurs qui ont envisagé la polarisation uniquement au point de vue de cette analogie ne se sont point préoccupés de savoir à quel moment les produits de l'électrolyse apparaissent aux électrodes. Cette apparition ne peut avoir lieu que lorsque la force électromotrice appliquée est suffisante pour fournir le travail nécessaire à la décomposition de l'électrolyte. Les principes de la thermodynamique permettent sinon de calculer exactement à l'avance cette force électromotrice minima, du moins d'étudier ses variations quand les conditions extérieures varient. Elle dépend en effet de la température, de la pression, de la quantité de gaz dissous dans le liquide et dans les électrodes. En se fondant sur les principes de la thermodynamique, sur les propriétés de la fonction qu'il a appelée *énergie libre*, Helmholtz a montré comment cette force électromotrice doit varier avec la pression.

C. En appliquant les principes fondamentaux de la théorie des ions, on peut se représenter le mécanisme par lequel les différents éléments peuvent passer de l'état d'ion à l'état de matière. En introduisant dans la science la notion de *pression de dissolution*, M. Nernst a réussi à donner une image des phénomènes électrolytiques en quelque sorte plus tangible que ne l'avait fait Helmholtz, en appliquant à la polarisation sa théorie générale de la couche double.

D. En réalité, avant l'électrolyse visible, des réactions chimiques sont déjà possibles : aucune électrode ne peut être considérée comme véritablement inattaquable par l'électrolyte ou imperméable aux gaz électrolytiques. M. Berthelot a appelé l'attention des physiciens sur l'existence d'hydrures métalliques, qui peuvent jouer un rôle capital dans les phénomènes de polarisation, et M. Bouty, en étudiant les

résidus à grande période que présente un voltamètre polarisé, a montré qu'en fait on doit le considérer plutôt comme un accumulateur associé à un condensateur que comme un condensateur parfait. Helmholtz attribue le courant permanent précédemment défini à une véritable électrolyse due à la présence de l'air et des gaz dissous dans l'électrolyte. Il y a donc aussi une véritable *théorie électro-chimique* de la polarisation : il semble bien probable, sinon certain, que les électrodes ont subi des actions chimiques permanentes, bien avant l'électrolyse visible, et pourtant, malgré le grand nombre de travaux qui ont été consacrés à la polarisation en général ⁽¹⁾, ces phénomènes chimiques de courte durée n'ont pas été encore soumis à une étude systématique. Les différents expérimentateurs ont utilisé les deux instruments dont ils disposaient, électromètre et galvanomètre, et il semble qu'ils en aient actuellement tiré les résultats les plus importants qu'on en peut attendre. D'ailleurs la plupart d'entre eux ne se sont attachés qu'à l'étude du courant permanent. C'est au contraire en étudiant le courant variable que les physiciens pourront pénétrer plus intimement dans le mécanisme des phénomènes de polarisation. C'est dans ce but qu'ont été imaginées les méthodes ingénieuses de M. Blondlot ⁽²⁾ et de M. Bouty ⁽³⁾. Leurs résultats permettent de construire la courbe $i = f(t)$, qui représente les variations de l'intensité du courant traversant le voltamètre, en fonction du temps; mais on ne peut obtenir ce tracé que d'une façon indirecte et par points. Grâce à l'oscillographe de M. Blondel, j'ai pu suivre les variations du courant et obtenir la courbe $i = f(t)$ par inscription directe; c'est l'étude du courant variable qui a fait le principal objet de mes recherches. Les résultats auxquels j'ai été conduit m'autorisent à dire qu'il n'existe pas de différence tranchée entre la polarisation et l'électrolyse et qu'il y a au contraire continuité absolue entre ces deux phases d'un seul et même phénomène.

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES,

Toutes les méthodes que j'ai employées se réduisent en somme à placer dans le même circuit le voltamètre en expérience V, un appa-

⁽¹⁾ La Bibliographie complète de cette question figure dans ma thèse (p. 1 à 9), Gauthier-Villars, Paris, 1904.

⁽²⁾ BLONDLOT, thèse de doctorat, Gauthier-Villars, Paris, 1881; — *J. de Phys.*, 1^{re} série, t. X, p. 277, 333, 434; 1881.

⁽³⁾ BOUTY, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7^e série, t. III, p. 445; 1894.

reil permettant de mesurer l'intensité du courant G , une source électrique à forces électromotrices variables (*fig. 1*). Ces forces électromotrices sont fournies par une dérivation prise sur le circuit d'un accumulateur A fermé sur deux résistances R et R' . Aux bornes de la résistance R sont fixées les extrémités de la dérivation comprenant le voltamètre et l'appareil de mesure d'intensité.

FIG. 1.

Je mesurais la différence de potentiel entre les électrodes du voltamètre en employant la méthode bien connue de compensation, soit sous la forme du pont à fil, méthode imaginée par M. Pellat, soit sous la forme que lui a donnée M. Bouty. Je prenais comme étalons de force électromotrice des éléments Latimer-Clark, Gouy et Weston, dont l'un avait été mesuré avec soin à l'aide de l'électrodynamomètre absolu de M. Pellat. Ces éléments n'ont pas varié de 0,001 volt dans l'intervalle de trois années.

Le voltamètre, placé dans un bon thermostat, était maintenu à température constante pendant toute la durée des expériences.

Différentes méthodes. — L'appareil servant à mesurer l'intensité a été, suivant la nature des expériences, un galvanomètre ou l'oscillographe de M. Blondel. Pour étudier, comme l'ont fait déjà plusieurs expérimentateurs, le courant permanent, il suffit de placer dans le circuit du voltamètre, en série avec lui, un galvanomètre convenablement shunté. Cette méthode portera dans la suite de ce travail le nom de *méthode galvanométrique*. Pour suivre, au contraire, aussi rapidement que possible les variations d'intensité, j'ai employé la *méthode de l'oscillographe*. Enfin, il m'a souvent été utile de connaître la quantité d'électricité traversant le voltamètre pendant un temps déterminé : j'ai dû recourir pour cela à la *méthode balistique*.

1° *Méthode galvanométrique.*

Le galvanomètre que j'ai le plus souvent utilisé était un galvanomètre Thomson de grande sensibilité, shunté par une faible résistance. Le circuit total du voltamètre et du galvanomètre était ainsi à faible résistance, condition essentielle pour que le courant variable prenne fin le plus rapidement possible. Dans le cas fréquent où je devais faire mes mesures au voisinage d'électro-aimants et de moteurs dont on verra plus loin l'utilité et qui auraient influencé les aimants du galvanomètre Thomson, j'ai fait usage d'un galvanomètre à cadre Hartmann et Braun, genre Deprez-d'Arsonval; sa sensibilité est à peu près équivalente à celle du Thomson, et il présente en outre l'avantage de pouvoir être utilisé au voisinage d'électro-aimants.

2° *Méthode de l'oscillographe.*

Principe de l'appareil. — L'oscillographe bifilaire de M. Blondel est le plus sensible qui ait été construit jusqu'ici; il est formé essen-

FIG. 2.

tiellement par deux lames prismatiques à section rectangulaire L_1, L_2 , verticales, traversées en sens inverse par le courant à étudier et fortement tendues dans un champ magnétique puissant. Un petit

miroir m , de surface inférieure à 1 millimètre carré, est collé à cheval sur les lames dans leur partie médiane. Sous l'influence du champ, l'équipage formé par l'ensemble des lames (équipement bifilaire) subit une torsion autour de la verticale moyenne comprise entre les deux lames. Le *Journal de Physique* a publié déjà la description complète des oscillographes de M. Blondel, ainsi que leur théorie ⁽¹⁾. On sait que, les déplacements du miroir étant très rapides, il est indispensable d'inscrire les déviations par la méthode photographique; la petitesse du miroir nécessite l'emploi de différents artifices pour y concentrer le plus de lumière possible. On emploie comme source lumineuse l'arc électrique: le faisceau concentré dans la direction de la fente verticale F au moyen d'un condenseur (lentille cylindrique l à génératrices horizontales) tombe sur le petit miroir o , derrière une lentille convergente (*fig.* 3). Les rayons réfléchis par le miroir traversent une

FIG. 3.

large lentille cylindrique L à génératrices horizontales, qui réduit l'image conjuguée de la fente par rapport à la lentille c à un point lumineux très étincelant, malgré les petites dimensions du miroir de l'oscillographe (dispositif de Boys). Pour faciliter l'observation, le faisceau est renvoyé verticalement par un miroir plan M et forme l'image définitive f , point très lumineux, sur la glace dépolie D .

Courbes d'inscription. — Sous l'action du courant, le miroir se déplace autour d'un axe vertical; un faisceau lumineux tombant sur le miroir est réfléchi dans un plan horizontal, et le point lumineux décrit sur la plaque D une droite horizontale II' perpendiculaire au plan de la figure. Le déplacement dépendant de l'intensité du courant, la droite II' est l'axe des déviations ou des intensités. D'autre part, si l'on fait tourner le miroir m autour d'un axe horizontal,

(1) A. BLONDEL, *Sur les oscillographes* (*J. de Phys.*, 4^e série, t. I, p. 273 ; 1902).

c'est-à-dire perpendiculaire au plan de la figure, le rayon réfléchi se déplacera dans le plan même de la figure, et l'image lumineuse décrira un arc de cercle ayant pour centre le centre du miroir tournant et pour rayon la distance du miroir à la glace dépolie. Cet arc peut être confondu avec sa tangente située dans la

FIG. 4.

plaque D qui sera l'axe des temps TT' (fig. 4). De la vitesse de rotation du miroir on peut déduire en effet la longueur que décrit le point lumineux pendant l'unité de temps. Si l'on fait tourner le miroir m pendant que le miroir O oscille, le point lumineux décrira une courbe représentant les variations de l'intensité en fonction du temps. Pour l'étude des phénomènes périodiques, on pourrait se contenter d'observer directement la forme des courbes qui se reproduisent sur la plaque dépolie à chaque rotation du miroir ; on peut aussi les inscrire en remplaçant la plaque dépolie par une plaque photographique. Cette dernière méthode est la seule possible lorsqu'on étudie, comme nous nous le sommes proposé dans ce travail, un phénomène instantané et non périodique ; la rapidité des déplacements exige l'emploi de plaques très sensibles et de révélateurs très puissants.

Pour savoir comment varie l'intensité avec le temps, il faut graduer l'appareil en ampères et secondes, c'est-à-dire déterminer la longueur qui correspond sur l'axe des temps à la seconde et sur l'axe des intensités à l'ampère.

Graduation de l'axe des temps en secondes. — Le miroir m est mis en mouvement de l'extérieur au moyen d'un petit moteur électrique qui lui communique un mouvement suffisamment uniforme pendant toute une série de mesures, quand les accumulateurs qui le mettent en mouvement sont suffisamment bien chargés. Au cours des expériences, il est bon de vérifier constamment l'uniformité du mouvement de rotation en comptant le temps nécessaire au miroir pour exécuter

une trentaine de tours. La vitesse la plus généralement employée est voisine de 2 secondes par tour. Connaissant la distance de l'axe du miroir à la plaque, 183 millimètres, on en déduit par un calcul simple la longueur correspondant au centième de seconde sur l'axe des temps. On peut aussi, plus exactement et plus commodément, graduer l'axe des temps en inscrivant le courant excitateur de diapasons étalonnés. A chaque vibration complète du diapason, le courant excitateur est interrompu; la courbe représentant l'intensité $i = f(t)$ est une courbe périodique de même période que celle du diapason. Pour la vitesse de rotation 1*,75, le calcul indique 13^{mm},2 pour la longueur représentant le centième de seconde; en inscrivant le courant excitateur d'un diapason à 100 vibrations par seconde, j'ai obtenu des concamérations de longueur égale à 13^{mm},1. L'accord est tout aussi complet pour les différentes vitesses. On peut donc être assuré de l'exactitude des graduations faites par l'une ou l'autre de ces deux méthodes. Lorsque l'oscillographe possède deux équipages mobiles, on met l'un d'eux dans le circuit d'expérience, le second dans le circuit excitateur d'un diapason, et l'on inscrit sur une même plaque la courbe d'expérience et la courbe du diapason. Cette méthode est de beaucoup la plus exacte pour la mesure du temps.

J'ai d'ailleurs toujours pris la précaution de faire, au début et à la fin d'une série de mesures, deux clichés témoins correspondant à un phénomène bien déterminé, afin de m'assurer par la coïncidence des courbes inscrites que ni la vitesse ni aucun autre facteur des mesures n'avait été modifié au cours de l'expérience.

Graduation de l'axe des intensités en ampères. — Pour graduer l'axe des intensités en ampères, j'ai fait passer dans le bifilaire des courants d'intensité connue: les déviations de l'équipage sont proportionnelles à l'intensité du courant jusqu'à 5 milliampères environ. Pour un courant de 0,001 ampère, elle est exactement de 3 millimètres; on peut donc lire les dix-millièmes et apprécier les vingt-millièmes d'ampère (déviation de 0^{mm},25). En renversant le sens du courant dans le bifilaire ou le sens du champ, on obtient des déviations en sens inverse égales aux premières. Les plus grands écarts observés ont été de 0^{mm},2 pour des déviations de 35 millimètres, c'est-à-dire des courants de 7 milliampères.

On peut obtenir une sensibilité supérieure à la précédente en diminuant le nombre des vibrations propres du bifilaire, qui était de 5000 environ pour les équipages que j'employais. Mais déjà cette

sensibilité est suffisante pour que l'oscillographe de M. Blondel, primitivement destiné à l'étude des courants industriels, puisse être employé avec fruit dans les recherches précises de laboratoire. Une fois les réglages effectués avec soin, son fonctionnement est d'une parfaite régularité. Il suit les moindres variations d'intensité : c'est ainsi que de petites vibrations des commutateurs à l'ouverture ou à la fermeture des circuits sont enregistrées sur les clichés. La *fig. 5* représente le courant excitateur d'un diapason à 100 variations

FIG. 5.

FIG. 6.

par seconde ; la *fig. 6* reproduit l'établissement d'un courant constant sans self appréciable. Pour ces deux clichés, la vitesse de rotation du miroir tournant était la même : on voit donc que, pour un courant constant, la déviation de l'équipage atteint sa valeur permanente en moins de 0,001 seconde.

Emploi d'un relais. — Le phénomène de polarisation devait se produire par commutation automatique au moment même où le faisceau lumineux, réfléchi par le miroir tournant, passait sur la plaque photographique. Pour réaliser cette condition, j'ai employé le dispositif suivant : sur l'axe du miroir tournant est fixée une rondelle de fibre munie d'une petite plaque métallique en communication permanente avec l'axe et l'un des pôles d'une batterie de piles Leclanché ; un ressort en relation avec le second pôle de la pile s'appuie sur le cylindre isolant de fibre et ferme le circuit de la pile, en touchant la plaque métallique au moment précis où le faisceau réfléchi arrive sur la plaque photographique. Au moyen d'un commutateur à godets de mercure, on peut placer dans ce circuit soit une sonnette électrique, soit un relais polarisé. Si l'on met la sonnette dans le circuit, elle tintera toutes les fois que le faisceau lumineux passera sur la plaque, c'est-à-dire à chaque tour du miroir tournant ; par ce procédé, même en travaillant dans l'obscurité, on pourra compter aisément les tours du miroir tournant.

Le relais est constitué par un électro-aimant polarisé de Hugghees, c'est-à-dire un aimant permanent dont les pièces polaires communiquent avec les deux noyaux de fer doux de deux électro-aimants. L'aimant permanent communique aux noyaux de fer doux une aimantation suffisante pour qu'ils retiennent soulevé un levier d'aluminium muni d'un contact de fer. En lançant le courant de la pile dans un

FIG. 7.

certain sens dans les bobines de l'électro-aimant, on détruit l'aimantation des noyaux, et le levier retombe. Si alors on inverse le sens du courant dans les bobines, l'aimantation est au contraire augmentée et le levier peut être attiré et soulevé. Il est ensuite retenu par l'aimant permanent, même lorsque le courant a pris fin. Le levier, mobile autour d'un axe, porte à ses deux extrémités deux ponts métalliques réglés de façon à mettre les deux électrodes du voltamètre en court-circuit quand le levier est abaissé, et à établir, au contraire, entre les électrodes une différence de potentiel lorsqu'il est relevé. Pour rendre les manipulations plus commodes, j'ai réuni les différents commutateurs dans une même boîte à paraffine, qui sert à la fois de support et d'isolant (*fig. 7*).

Manipulations. — Pour mettre une expérience en marche, il suffit d'effectuer les opérations suivantes dans l'ordre indiqué :

1° Lancer le courant électrique du secteur dans l'arc du projecteur

et effectuer le réglage optique. (Ce réglage étant fait une fois pour toutes, il suffit dans les opérations successives de toucher aux charbons pour redonner à l'image lumineuse un éclat suffisant.) Remplacer la plaque dépolie par un châssis 9×12 chargé et fermé;

2° Exciter l'électro-aimant de l'oscillographe en s'assurant à l'aide d'un ampèremètre que l'intensité est d'environ 5 ampères;

3° Animer le petit moteur actionnant le miroir tournant et placer le pont 1'-4, qui introduit la source à force électromotrice variable, dans le circuit du voltamètre. Pendant ces opérations préliminaires, le levier relevé maintient les deux électrodes du voltamètre au même potentiel par le pont 1-2;

4° Placer le pont 9-10, qui met la sonnette dans le circuit du contact tournant et des piles Leclanché. Chaque fois que le faisceau lumineux passe sur le châssis, un coup de sonnette retentit. Après avoir entendu un coup de sonnette, dévoiler rapidement le rideau du châssis et attendre le coup de sonnette suivant : l'oscillographe n'est parcouru à ce moment par aucun courant, et le point lumineux décrit sur la plaque photographique la ligne de zéro des intensités ou axe des temps. Aussitôt après avoir entendu le deuxième coup de sonnette, établir la communication 10-11 ⁽¹⁾. Le relais est alors dans le circuit et au tour suivant du miroir le déclenchement du levier se produit, le pont 3-2' établit une différence de potentiel entre les électrodes, et la plaque photographique inscrit la courbe de charge du voltamètre. Aussitôt après le déclenchement, fermer le rideau du châssis et interrompre les circuits du projecteur, du moteur et du relais;

5° Mesurer la force électromotrice de polarisation en établissant les ponts 3-7 et 8-4, qui opposent à la différence de potentiel entre les deux électrodes la différence de potentiel fournie par le compensateur de M. Bouty, l'électromètre capillaire étant pris comme instrument de zéro, et enfin étalonner ce compensateur au moyen des ponts 7-5 et 8-6, qui lui opposent un élément étalon Latimer-Clark.

Durées variables de polarisation. — Le même dispositif permet

(¹) Toutes ces opérations devant être effectuées dans un temps très court, pour éviter que l'arc soit dérégulé, les ponts sont tous disposés sous la main de l'opérateur, qui peut ainsi effectuer toutes les commutations en une seconde environ. En particulier, les ponts 9-10 et 10-11 font partie d'un commutateur à bascule qui se manœuvre par un choc brusque.

aussi de faire varier à volonté et de quantités connues la durée de la polarisation.

Il suffit après le déclenchement du levier de replacer le pont 9-10 en conservant toutes les autres connexions et de compter les tours du miroir par les coups de sonnette ; on connaît ainsi le temps pendant lequel le voltamètre a été polarisé. Lorsqu'il s'est écoulé un temps suffisant, on change le sens du courant dans le relais au moyen d'un inverseur Bertin : on supprime 9-10 en rétablissant 10-11. Au tour suivant du miroir, le levier est attiré et les électrodes sont mises en court-circuit.

On peut de cette façon inscrire sur une même plaque photographique le courant de charge du voltamètre au moment de la chute du levier et son courant de décharge au moment où il se relève.

Cette dernière manipulation exige un réglage délicat : le poids du levier doit être assez léger pour qu'il puisse être attiré par l'électro-aimant du relais et assez lourd pour pouvoir tomber au moment de l'inversion du courant. Pour satisfaire à ces conditions, on alourdit ou on allège le levier d'aluminium en le munissant d'un petit cavalier de plomb convenablement placé⁽¹⁾.

3^e Méthode balistique.

J'ai employé un galvanomètre Hartmann et Braun, qui se prête particulièrement bien aux mesures balistiques, et un interrupteur-pendule à contact frottant, analogue à celui de M. Blondlot, me permettant de réaliser des fermetures d'environ un ou deux dixièmes de seconde⁽²⁾. Un dispositif spécial me permettait d'employer la méthode balistique à la fin d'un cycle d'opérations, c'est-à-dire après avoir polarisé et dépolarisé le voltamètre un certain nombre de fois.

Observation directe. — Quelle que soit la méthode employée, j'ai souvent complété les observations en regardant attentivement au microscope, après chaque mesure, l'électrode polarisable pour m'as-

⁽¹⁾ Lorsqu'on n'a pas d'oscillographe à sa disposition, on peut néanmoins obtenir déjà des renseignements utiles, surtout pour des expériences de comparaison, à l'aide d'un galvanomètre Deprez-d'Arsonval à courte période d'oscillation, à condition d'utiliser encore la méthode photographique. On ne peut pas espérer obtenir ainsi la véritable forme des courbes de polarisation ; on peut du moins constater si, dans plusieurs expériences consécutives, les courbes restent identiques entre elles ou se modifient.

⁽²⁾ Voir la thèse de M. BLONDLOT, *loc. cit.*

surer optiquement que les expériences étaient bien faites au-dessous de la force électromotrice nécessaire à l'électrolyse visible, et pour noter aussi exactement que possible le moment où les premières bulles se forment.

ÉLECTRODES DE PLATINE.

Mes expériences ont porté surtout sur des solutions d'acide sulfurique et d'acide chlorhydrique de diverses concentrations.

1° En me plaçant dans les mêmes conditions que M. Blondlot, c'est-à-dire en réduisant autant que possible la résistance du circuit d'expériences, prenant comme force électromotrice variable une dérivation sur un pont à corde de très faible résistance, j'ai obtenu avec l'oscillographe des courbes d'inscription identiques à celles qu'indique M. Blondlot. Si l'on veut étudier non plus les capacités initiales, c'est-à-dire les plus petites quantités d'électricité capables d'amener les électrodes du voltamètre à une différence de potentiel déterminée, mais la façon dont l'intensité varie avec le temps, il y a, au contraire, intérêt à augmenter la résistance pour opérer sous faible intensité. En faisant varier l'intensité du courant de charge à force électromotrice constante, j'ai également vérifié que la polarisation à un instant déterminé dépend de l'intensité du courant initial, et qu'une électrode se polarise d'autant plus vite que la résistance est moins grande, conformément à la loi énoncée par M. Bouty ⁽¹⁾ : *la polarisation des électrodes de platine n'est que le résultat du passage d'un courant qui traverse d'abord le voltamètre avec la pleine intensité déterminée par la force électromotrice extérieure et la résistance totale employées. — L'oscillographe permet d'étendre la loi que M. Bouty avait énoncée pour des courants ne variant que lentement avec le temps à des courants ne durant que quelques millièmes de seconde.*

2° Il existe une dissymétrie entre les polarisations de l'anode et de la cathode : la polarisation cathodique est toujours plus rapide que la polarisation anodique. Pour rendre manifeste cette différence, j'ai utilisé deux électrodes de dimensions très différentes, un fil fin et une large lame. Nous appellerons dans ce qui suit *courbe de polarisation cathodique* la courbe inscrite par l'oscillographe quand le

(1) BOUTY, *J. de Phys.*, t. 1, 2^e série, p. 346 ; 1882.

fil fin est pris comme cathode, et *courbe de polarisation anodique* la courbe inscrite par l'oscillographe quand le fil fin est pris comme anode. L'exemple ci-dessous, pris parmi de nombreuses séries de mesures, accuse nettement la dissymétrie.

Les colonnes C sont relatives à la polarisation cathodique, les colonnes A à la polarisation anodique. Les nombres du tableau représentent les intensités du courant exprimées en $0^{\text{amp}},0001$, au bout des temps exprimés en millièmes de seconde figurant dans la première colonne.

Acide chlorhydrique normal.

(Intensité en $0^{\text{amp}},0001$.)

Temps en millièmes de seconde	E = 0volt,5		E = 0volt,64	
	C	$\begin{cases} R = 62 \\ R' = 188 \end{cases}$ A	C	$\begin{cases} R = 90 \\ R' = 160 \end{cases}$ A
0. . . .	42	42	52	51
1. . . .	28	28	34	33
2. . . .	20	20,5	28	28
5. . . .	8	9	17	17
10. . . .	5	6	12	13
20. . . .	3	4	7	9
50. . . .	< 0,25	2	4	7
100. . . .	»	< 0,5	1	6
2000. . . .	»	»	< 0,25	< 0,25

Temps en millièmes de seconde	E = 0volt,84		E = 1volt	
	C	$\begin{cases} R = 100 \\ R' = 150 \end{cases}$ A	C	$\begin{cases} R = 250 \\ R' = 250 \end{cases}$ A
0. . . .	60	60	36	38
1. . . .	40	40	26	32
2. . . .	26	28	20	28
5. . . .	20	24	16	26
10. . . .	19	23	13	25,5
20. . . .	17	22	10	25
50. . . .	14	20	7,5	24,5
100. . . .	8	18	6,5	21
2000. . . .	< 0,5	9	< 0,25	9

Ainsi la comparaison ⁽¹⁾ entre les courbes de polarisation anodique et cathodique montre que, pour des forces électromotrices très faibles, souvent de l'ordre du dixième de volt, les électrodes de platine se comportent de *façon toute différente suivant qu'elles sont anode ou cathode*.

⁽¹⁾ Je me contente de donner ici un exemple numérique relatif aux faits énoncés. J'ai multiplié ces exemples dans mes trois *Mémoires des Annales de Chimie et Physique*.

Ainsi, sans pousser plus loin l'analyse du phénomène, on peut déjà affirmer que la polarisation d'un voltamètre n'est pas complètement analogue à la charge d'un condensateur : si l'on admet que la polarisation est due seulement à une couche double formée par des ions chargés d'électricité s'accumulant le long des électrodes, on conçoit difficilement qu'il existe une semblable dissymétrie suivant que les ions sont chargés positivement ou négativement. On en trouve plus facilement l'explication si l'on admet, avec M. Berthelot, l'existence d'hydrures et aussi d'oxydes de platine dont la chaleur de formation est considérable. Bien avant que l'électrolyse permanente puisse avoir lieu, les électrodes sont déjà modifiées par des réactions secondaires, dont les vitesses peuvent être très différentes; l'hydrogène, qui, d'après des expériences connues, est absorbé par le platine beaucoup plus vite que les autres gaz, devra se comporter autrement que l'oxygène.

La modification superficielle de l'électrode exigera, suivant la nature des ions en présence, un temps plus ou moins long avant que la force contre-électromotrice qui en résulte soit suffisante pour réduire l'intensité du courant à une valeur très faible. Les ions, au moment où ils passent à l'état de matière, ont une *activité chimique* considérable. Le chlore électrolytique, notamment, attaque encore plus vivement le platine que l'oxygène. Aussi, dans le cas de la polarisation anodique du platine dans l'acide chlorhydrique, le courant variable doit conserver, pendant un temps relativement long, une valeur notable; c'est bien ce qu'indiquent les nombres ci-dessus.

Il n'est donc pas prématuré de conclure qu'avant l'électrolyse visible *il y a déjà électrolyse invisible et formation de produits chimiques aux électrodes.*

3° *La forme générale des courbes de charge ne varie pas avec la force électromotrice.* Lorsque celle-ci augmente, la polarisation devient de moins en moins rapide, c'est-à-dire que l'intensité du courant conserve une valeur notable pendant un temps de plus en plus long. Mais il n'existe pas de force électromotrice pour laquelle subitement la forme des courbes varie. Il y a donc continuité entre la polarisation et l'électrolyse. Les courbes ci-dessous (*fig. 8*), relatives à l'acide chlorhydrique normal, accusent cette continuité.

4° La méthode galvanométrique montre la même continuité : lorsqu'on *augmente progressivement la force électromotrice, l'intensité du courant varie d'une façon continue.* Si on porte en abscisses les

forces électromotrices, et en ordonnées les intensités du courant qui traverse le voltamètre pour chaque force électromotrice, les courbes obtenues sont continues; *elles ne sont pas formées de tronçons séparés se coupant sous des angles nets*. Lorsque l'électrolyse franche et visible a lieu, les intensités croissent plus vite, la forme de la courbe s'arrondit; mais le début de l'électrolyse ne saurait être déterminé avec précision à l'inspection seule de la courbe.

FIG. 8.

Prenons comme exemple le cas d'une solution d'acide sulfurique de densité 1,074. Les colonnes marquées E contiennent les forces électromotrices exprimées en volts, les colonnes marquées δ les déviations du galvanomètre qui sont proportionnelles à l'intensité du courant.

Acide sulfurique (densité = 1,074).

E volt	δ	E volt	δ	E volt	δ
1,286	4	1,489	12,4	1,581	22,5
1,378	6	1,507	14	1,600	25,5
1,443	7,6	1,526	15,6	1,617	29
1,452	10	1,544	17,5	1,635	33
1,471	11,2	1,562	20	1,654	38

Électrolyse à 1 volt,56

Dans la portion gauche, il est impossible, même au microscope, d'apercevoir la moindre bulle gazeuse; dans la partie droite, au contraire, l'électrolyse permanente se produit. Le dégagement apparent des bulles a certainement lieu au voisinage du coude, confor-

mément à l'opinion des divers expérimentateurs, mais l'observation seule de ces courbes ne saurait suffire à déterminer d'une façon précise la force électromotrice pour laquelle l'électrolyse visible commence. J'ai eu recours à l'emploi simultané du galvanomètre et du microscope : il devient ainsi possible de déterminer la force électromotrice pour laquelle les bulles éclatent à 0^v,05 près.

FIG. 9.

5° Pour les solutions d'acide sulfurique dans l'eau, *l'électrolyse commence, quelle que soit la concentration, entre 1^v,35 et 1^v,37*. Le début de l'électrolyse franche ne semble donc pas dépendre de la concentration ⁽¹⁾.

6° Il en est tout autrement pour les solutions d'acide chlorhydrique. *La force électromotrice de l'électrolyse (force électromotrice pour laquelle l'électrolyse franche a lieu) varie dans de larges limites quand la concentration varie* ⁽²⁾.

Électrolyse de l'acide chlorhydrique.

Densité de la solution	Force électromotrice de l'électrolyse	Densité de la solution	Force électromotrice de l'électrolyse
1,001	1,63	1,025	1,07
1,003	1,59	1,030	0,99
1,010	1,34	1,050	0,92
1,020	1,145	1,080	0,82

⁽¹⁾ Ces résultats sont conformes à ceux de MM. Le Blanc et Caspari. Voir *Ann. de Chim. et de Phys.* — Thèse de doctorat, Gauthier-Villars, Paris, 1904, p. 4, 6, et 48 à 53.

⁽²⁾ Ces résultats sont conformes à ceux de MM. Le Blanc et Caspari. Voir *Ann. de Chim. et de Phys.* — Thèse de doctorat, Gauthier-Villars, Paris, 1904, p. 4, 6, et 48 à 53.

7° Dans le cas où les électrodes de platine ne sont pas de même surface, la force électromotrice pour laquelle des bulles gazeuses se dégagent varie avec le rapport des surfaces des deux électrodes. Ainsi, conformément aux observations de MM. Bartoli, Sokolow, Glaser ⁽¹⁾, on voit se dégager des bulles d'hydrogène, pour une force électromotrice très peu supérieure à 1 volt, sur une cathode formée par un fil fin, si on a soin de prendre pour anode une très large lame de platine. J'ai également observé le dégagement d'oxygène sur le fil lorsqu'on le prend pour anode.

8° Au premier abord, il semble que, dans ces conditions, la courbe galvanométrique accuse une véritable discontinuité au voisinage de la force électromotrice 1 volt. L'intensité varie si brusquement qu'on obtient deux tronçons de courbes se coupant suivant un angle net. En réalité, cette discontinuité n'est qu'apparente.

Afin d'obtenir la plus grande intensité possible, j'ai réduit la résistance du circuit à 4 ou 5 ohms au maximum, condition essentielle pour que ces phénomènes se présentent d'une façon nette. J'ai alors observé les faits suivants : dès qu'on atteint les forces électromotrices de l'ordre de 0^v,7 ou 0^v,8, le galvanomètre indique une grande déviation initiale correspondant à un courant intense. *Ce courant est variable, mais ne diminue que très lentement avec le temps* : aussi, si la résistance du circuit n'est pas très faible, la diminution d'intensité sera tellement lente qu'on pourra croire le régime permanent atteint. Dans ce dernier cas, la courbe obtenue en portant en abscisses les forces électromotrices, et en ordonnées les déviations du galvanomètre, présente un angle à la force électromotrice de 1^v,08. Cet angle est dû uniquement à ce qu'on fait la lecture du galvanomètre avant que le régime permanent soit atteint. Si l'on attend suffisamment longtemps, plusieurs minutes, même dans le cas où le circuit est peu résistant, la courbe devient beaucoup plus régulière, et l'angle s'arrondit ; c'est ce qui ressort visiblement des tableaux de nombres suivants dans lesquels sont inscrites les déviations après 30 secondes, 2 minutes et 5 minutes.

(1) Voir ROTHE, thèse de doctorat ; bibliographie, p. 1 à 9, et historique.

Acide sulfurique (solution décimale).

(Polarisation cathodique.)

Force électromotrice volts	Déviation du galvanomètre au bout de		
	30 secondes	2 minutes	5 minutes
0,370	9	8	7
0,409	12,5	10	9
0,461	16	13	12
0,509	18	16	14
0,533	21	17	15
0,562	26	19	16
0,600	30	21	18,5
0,659	34	26	22
0,750	40	30	26
0,842	45	34	31
0,936	57	40	38
1,032	100	63	52
1,078	150	86	58
1,125	200	130	64

Acide sulfurique $\frac{1}{10}$ normal.

(Électrodes dissymétriques, polarisation cathodique.)

I.	Déviations après 30 secondes
II.	— 2 minutes
III.	— 5 minutes.

Les courbes de la *fig. 10* montrent bien que, même au voisinage de 1 volt, les phénomènes de polarisation varient d'une façon continue quand la force électromotrice augmente : l'angle, si accentué quand les déviations sont notées au bout d'un temps court, le devient de moins en moins si l'on attend un temps suffisant avant de faire les lectures.

9° On prend souvent une très large électrode et un fil fin dans l'espoir de pouvoir négliger la polarisation de la large lame, par rapport à celle du fil. Dans un grand nombre de cas, par exemple dans la mesure des capacités de polarisation, on n'a pas toujours le droit de faire cette approximation. En effet, le courant très intense que l'on observe, dans les premiers instants, est dû précisément à la présence d'une très large lame. On se tromperait totalement en admettant que ce courant ne sert qu'à polariser la petite électrode.

L'électrode de petite dimension est complètement polarisée au bout d'un temps très court, aussitôt qu'elle a absorbé à saturation le gaz électrolytique. La large électrode, au contraire, continue à absorber le second gaz jusqu'à ce qu'elle soit elle-même saturée. *Il se produit donc pendant plusieurs minutes un courant servant à polariser la large électrode.* Ce fait important prouve qu'il n'est pas possible de négliger la polarisation de cette large électrode. En réalité, elle intervient pour une très grande part dans la capacité de polarisation du voltamètre.

FIG. 10.

10° On peut observer facilement le dégagement de fines bulles, qui se produit au voisinage de 1 volt, à l'aide d'un microscope. Au bout de très peu de temps, quelques secondes à peine, si la pointe est très fine, le dégagement cesse ; on peut alors remuer l'électrode afin de chasser les bulles ; on peut agiter le liquide, secouer l'électrode large, l'électrolyse ne reprend pas. C'est ce phénomène qu'ont décrit d'abord M. Bartoli et plus tard M. Sokolow. Ces physiciens ont observé qu'après avoir cessé, le dégagement gazeux pouvait reprendre, pourvu qu'on interrompe le courant pendant quelque temps ou bien encore qu'on change le sens du courant ; mais ils n'ont point précisé la cause du phénomène.

En fait, il suffit, *pour que l'électrolyse reprenne, de sortir l'électrode large, de la chauffer et de la plonger à nouveau après l'avoir laissé refroidir.* Le galvanomètre intercalé dans le circuit dévie brusquement au moment où l'on plonge la lame et le spot ne revient au zéro qu'après plusieurs minutes. Bien que la petite électrode soit toujours polarisée, des bulles se forment : en effet, il se produit nécessaire-

ment un courant servant à polariser la large lame, tandis que, la petite électrode toujours saturée ne pouvant absorber plus de gaz, des bulles peuvent se former.

Inversement, si, lorsque tout dégagement a cessé, *on sort la petite électrode et on la chauffe, au moment où on la replonge on n'obtient pas d'électrolyse visible* : l'électrode large restant saturée, il se produit un courant qui sert à polariser la petite ; puis, dès qu'elle est saturée, tout courant cesse. Le galvanomètre interposé dans le circuit dévie brusquement, mais le spot revient presque instantanément au zéro. De même l'électrolyse n'aura pas lieu si, à la place d'une électrode de platine poli, on emploie une lame de platine platiné déjà saturée de gaz : le courant passe pendant le temps nécessaire à la saturation de la petite électrode ; mais, dès que cette saturation est complète, tout courant cesse, et par conséquent il ne se forme pas de bulles.

Si le dégagement gazeux a pour cause, comme nous l'avons annoncé, un phénomène de saturation, il est évident que *l'électrolyse devra durer d'autant plus longtemps que la dissymétrie entre les deux électrodes sera plus prononcée*. Plus la grande électrode sera large, plus l'électrolyse durera longtemps. C'est bien en effet ce que l'expérience vérifie : ayant construit un voltamètre avec une cathode formée d'un fil de 4 millimètres de long et de 0^{mm},2 de diamètre et une très large anode de 329^{cm},3 de surface et de 0^{mm},47 d'épaisseur, toutes deux placées dans un bac contenant plusieurs litres d'eau acidulée par l'acide sulfurique en solution normale, j'ai pu obtenir pendant toute une journée un dégagement de fines bulles gazeuses et recueillir au sommet d'une éprouvette quelques millimètres cubes d'hydrogène. Dans le cas où l'on prend la large lame comme cathode, on obtient à la pointe anode un dégagement de fines bulles d'oxygène très abondant au début, mais qui cesse au bout de très peu de temps. On sait, en effet, d'après les expériences de M. Bouty, que la polarisation par l'oxygène est très lente, tandis que la polarisation par l'hydrogène est très rapide ; mais, d'autre part, la force électromotrice de polarisation par l'oxygène est beaucoup plus grande. La force contre-électromotrice du voltamètre devient donc très grande pour deux raisons : 1° parce que la large lame est rapidement polarisée par l'hydrogène ; 2° parce que la polarisation de la petite électrode par l'oxygène crée une grande force contre-électromotrice.

Tous les phénomènes que j'ai décrits ci-dessus sont particulièrement nets avec l'eau acidulée par l'acide sulfurique au dixième

(solution décijnormale). Ils présentent une assez grande régularité pour pouvoir être reproduits à volonté et répétés à plusieurs reprises.

Ils peuvent s'expliquer par les considérations simples que j'ai exposées ci-dessus, sans avoir besoin d'admettre l'existence, dans la solution, d'ions spéciaux (H^+, O^{--}) qui passeraient à l'état de matière pour la force électromotrice de 1^v,08, tandis que les ions (H^+, OH^-) ne se dégageraient qu'à la force électromotrice 1^v,56.

On s'expliquerait mal, dans cette dernière hypothèse, pourquoi, après avoir commencé, l'électrolyse s'arrête.

Le rôle joué par la large lame explique au contraire entièrement cette particularité.

Pour indiquer que l'électrolyse à 1^v,08 est due à l'artifice de la dissymétrie des électrodes et précède l'électrolyse permanente, nous l'avons appelée *électrolyse apparente ou avancée*.

ÉLECTRODES D'OR ET DE PALLADIUM.

Les expériences faites avec des électrodes d'or et de palladium m'ont confirmé dans l'idée qu'un voltamètre à électrodes formées par ces métaux précieux se comporte comme une véritable pile secondaire pour des forces électromotrices bien inférieures à celle qui produit l'électrolyse visible. Il s'est déjà produit pour ces forces électromotrices *de véritables réactions chimiques et non pas seulement des charges électriques des électrodes*. Les courbes inscrites par l'oscillographe montrent que plus le métal est absorbant, plus l'intensité décroît lentement.

L'or absorbe moins que le platine, et celui-ci moins que le palladium.

Je n'ai pas pu observer avec le palladium l'électrolyse apparente au voisinage de 1 volt. Il aurait fallu pour cela employer comme électrode une lame beaucoup plus large que celle dont je pouvais disposer. Comme le palladium absorbe des quantités énormes d'hydrogène, la large anode était déjà totalement polarisée par l'oxygène bien avant que le fil fin se soit saturé d'hydrogène.

ÉLECTRODES DE MERCURE ⁽¹⁾.

Il existe quelques différences entre la polarisation des électrodes de platine et celle des électrodes de mercure. Elles tiennent simplement à la nature du mercure et à son état physique.

Ainsi, le mercure s'oxyde et forme facilement des sels au contact des acides ; ces divers composés se forment plus rapidement encore sous l'action du courant électrique, à la surface d'une anode de mercure, et, par suite, la courbe de polarisation anodique doit avoir une allure toute spéciale.

La diffusion des gaz électrolytiques se fait plus rapidement à l'intérieur du mercure, qui est liquide, que dans les métaux solides, et, d'autre part, le mercure dissout beaucoup moins d'hydrogène que le platine et le palladium. Aussi, la courbe de polarisation cathodique du mercure diffère assez notablement, au moins en apparence, de la courbe correspondante du platine.

POLARISATION ANODIQUE DU MERCURE.

Utilisée comme anode, une électrode de mercure se polarise si lentement que, pour les forces électromotrices un peu élevées, la forme de la courbe fournie par l'oscillographe est tout à fait analogue à la courbe d'établissement d'un courant constant. Pour les petites forces électromotrices, on observe une chute rapide d'intensité suivie d'un courant résiduel. La forme de la courbe se rapproche alors de celle du platine. Pendant toute la durée du passage de ce courant, l'électrode se modifie ; il s'établit une force contre-électromotrice, et au bout d'un certain temps le courant diminue.

Avec de très larges électrodes, le temps est si long qu'on peut presque négliger la polarisation dans des expériences de quelques secondes de durée. La polarisation est au contraire rapide pour des électrodes capillaires ; mais, en mettant dans le circuit de grandes résistances, on peut encore conserver pendant plusieurs secondes un courant à peu près rigoureusement constant. Ainsi, en introduisant dans le circuit une résistance $R + R' = 11110$ ohms, j'ai obtenu pour

(1) Je passe sous silence les précautions nombreuses qu'il faut prendre pour construire un voltamètre à électrodes de mercure, la distillation et la purification du mercure, qui doit être privé non seulement de métaux étrangers, mais aussi de gaz occlus.

la force électromotrice 0,73 volt un courant constant de 0,0005 ampère pendant plusieurs secondes. Ce sont ces courants de longue durée que M. du Moncel attribuait à un effet de dépolarisation. En réalité, je crois qu'il est préférable de les appeler des courants de polarisation, car c'est seulement lorsqu'ils ont pris fin que l'électrode est polarisée. On réserverait alors le nom de courant de dépolarisation au courant résiduel, qui sert seulement à compenser les pertes par diffusion ⁽¹⁾.

POLARISATION CATHODIQUE DU MERCURE.

La courbe de polarisation cathodique inscrite par l'oscillographe diffère totalement de la courbe anodique. La forme générale est indiquée dans la figure ci-dessous (*fig. 11*). On peut la diviser en trois

FIG. 11.

portions distinctes : 1° la portion ABC ; 2° la portion CD ; 3° la portion située au delà de D. Cette dernière correspond au courant résiduel, courant de dépolarisation dont l'intensité est trop faible et les variations trop lentes pour qu'on puisse employer utilement l'oscillographe à son étude. Il est nécessaire d'avoir recours au galvanomètre ⁽²⁾. La courbe ABCD tout entière est décrite dans un temps en général inférieur à $\frac{5}{100}$ de seconde ; l'intensité est suffisante pour que l'oscillographe en puisse suivre tous les détails. Les trois portions de courbe ne sont pas délimitées d'une façon absolue. Il y a continuité complète dans les phénomènes de polarisation. Comme il faut s'y attendre, la forme générale de la courbe varie avec la forme des électrodes et la nature de l'électrolyte ; mais elle présente en général deux paliers en AB et CD, dont le second surtout est très accentué. Ces paliers indiquent que l'intensité demeure sensiblement constante

(1) J'ai indiqué, dans les *Ann. de Chim. et de Phys.*, quelques exemples numériques à l'appui de cette opinion, 8^e série, t. I, p. 434 ; 1904.

(2) Voir *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8^e série, t. I, p. 464 ; avril 1904.

pendant quelques millièmes et quelquefois quelques centièmes de seconde. Dans la suite de l'exposé, j'appellerai toujours le palier AB correspondant au premier passage du courant *premier palier*. Le second palier CD, plus accentué, portera le nom de *palier principal*.

Les phénomènes auxquels correspondent les paliers, bien que ne durant que pendant un aussi court intervalle de temps, sont pourtant d'une parfaite régularité, comme on peut s'en assurer en faisant plusieurs clichés successifs. Dans plusieurs opérations consécutives, les courbes se reproduisent identiques à elles-mêmes. Afin d'analyser les détails de ces phénomènes, qui, à ma connaissance, n'ont jamais été signalés jusqu'ici, j'ai fait varier dans de nombreuses expériences les conditions d'observation, la forme des électrodes, la nature de l'électrolyte, et cherché, par l'étude approfondie de ces courbes, à pénétrer plus intimement dans la connaissance des phénomènes de polarisation.

1° *Effet de surface et effet de volume*. — On peut se convaincre immédiatement que la portion 1 correspond à un *effet de surface*, la portion 2 à un *effet de volume*, en utilisant des cathodes de même surface, mais de volumes différents : l'expérience montre que les portions initiales des courbes correspondantes sont rigoureusement superposables ; en effet, j'ai obtenu plusieurs clichés de comparaison à très grande vitesse, afin de mettre en évidence les moindres différences, en étalant beaucoup la courbe dans le sens de l'axe des temps, et, malgré cela, les portions initiales des courbes ont toujours été superposables. Au contraire, le palier CD tend à s'allonger à mesure que le volume de l'électrode est plus grand. L'effet est faible, mais cependant nettement visible sur tous les clichés que j'ai obtenus dans ces conditions.

2° *Variation de la forme de la courbe avec la surface de la cathode*. — Les courbes de polarisation cathodique ont des ordonnées d'autant plus grandes et des durées totales d'autant plus longues que les surfaces du ménisque sont plus grandes, et, au moins en première approximation, l'allongement semble proportionnel à la surface.

3° *Existence d'un état limite*. — En mettant en court-circuit les électrodes d'un voltamètre déjà polarisé, on pourrait s'attendre, pour les forces électromotrices inférieures à celle de l'électrolyse permanente, à ce que le voltamètre se décharge complètement et revienne à l'état primitif. C'est ce qu'on suppose généralement et, en fait, au bout de quelques instants, le voltamètre n'est plus traversé que par

un courant inappréciable. Pourtant on se tromperait grossièrement en supposant le voltamètre revenu à un état identique à l'état initial : en effet, si à ce moment on charge une deuxième fois le voltamètre, la courbe obtenue dans cette deuxième opération, qui devrait être identique à la première, en diffère totalement. Le palier principal a disparu, ou tout au moins est considérablement atténué. *Donc le phénomène qui correspond à ce palier n'a lieu que dans la première opération*, qui produit une modification profonde, ne disparaissant ensuite que très lentement avec le temps. Pourtant, en laissant les électrodes en court-circuit pendant plus d'une heure, souvent même plusieurs heures, on retrouve finalement une courbe de charge identique à la première. D'ailleurs, la forme des courbes de charge obtenues dans des opérations successives est variable suivant le nombre des charges et des décharges, comme on peut s'en assurer en faisant subir au voltamètre des *cycles de polarisation* dont le plus simple consiste à polariser l'électrode pendant un certain temps et à mettre le voltamètre en court-circuit pendant le même temps.

FIG. 12.

Voici un exemple pris au hasard parmi plusieurs séries d'observations. La durée des temps de charge et de décharge en court-circuit était égale à la durée de rotation du miroir tournant de l'oscillographe, 2,8 secondes. Les courbes 1, 2, 3, 4 (*fig. 12*) sont les courbes de charge successives. On voit que la courbe 2 diffère essentiellement de la première; le palier existe encore, mais il est beaucoup moins long; il est à peine indiqué dans la courbe 3 et disparaît complètement dans la courbe 4. Les opérations suivantes fournissent des courbes superposables à la courbe 4. *On arrive donc, au bout d'un nombre suffisant d'opérations, à un état limite.*

Cet état peut être atteint beaucoup plus rapidement si, laissant constant le temps de décharge 2,8 secondes, on augmente la durée

du temps de charge. En faisant le temps de charge égal à 1 minute, l'état limite est atteint au bout de la deuxième opération. Inversement, si, chargeant seulement pendant quelques secondes, on augmente les durées de la décharge, on obtient des courbes de charge différentes, présentant de nouveau un palier accentué.

On voit donc que *la capacité de polarisation d'un voltamètre à électrodes de mercure n'est définie que si l'on se donne, en même temps que les dimensions des électrodes, les durées de charge et de décharge. Elle n'est définie qu'à l'état limite et pour un cycle de polarisation bien déterminé.*

Ces expériences prouvent aussi que, même après avoir été mises en court-circuit, les électrodes possèdent des résidus de polarisation.

J'ai repris toutes ces expériences par la méthode balistique, en mesurant la quantité d'électricité qui traverse le voltamètre, après lui avoir fait décrire un cycle déterminé d'opérations (polarisation et dépolarisation pendant des temps donnés). Ces mesures ont entièrement confirmé les résultats obtenus à l'aide de l'oscillographe.

4° Influence de la résistance du circuit sur la forme des courbes de charge. — La forme des courbes varie avec l'intensité initiale et, par suite, avec la résistance du circuit. La longueur des paliers est d'autant plus grande que l'intensité est plus faible. Ce résultat est encore confirmé par les mesures balistiques.

5° Analogie avec un accumulateur. — L'inscription des courbes de charge et de décharge sur une même plaque montre que les courbes de décharge en court-circuit sont rigoureusement superposables dans plusieurs opérations consécutives.

La courbe de décharge est d'ailleurs absolument indépendante de la courbe de charge et de l'intensité du courant pendant la charge. On est donc conduit à comparer le voltamètre, même avant l'électrolyse visible, à un accumulateur. Tout se passe comme si on avait affaire à une pile secondaire qui possède entre ses électrodes une force électromotrice déterminée. Par cette analogie on peut expliquer les résidus de polarisation très simplement, sans invoquer la pénétration de charge comme le font les physiciens qui désirent pousser jusque dans les détails l'analogie du voltamètre avec un condensateur. On peut logiquement admettre que la première charge du voltamètre exige une quantité d'électricité plus grande que les suivantes, parce qu'elle doit produire non seulement la polarisation superficielle, mais aussi la saturation de l'électrode. Dans les décharges en court-circuit, la po-

larisation superficielle est immédiatement détruite, mais la modification interne de l'électrode subsiste et ne se détruit qu'à la longue. Quelle est la nature de cette modification?

6° *Le palier principal correspond à une altération de l'électrode polarisable.* — Le palier principal ne correspond pas à une altération du liquide au voisinage de l'électrode : en effet, on peut, après la première opération, agiter le liquide électrolytique de façon à renouveler les surfaces de contact, on peut même sortir l'électrode du bain, agiter avec l'électrode elle-même sans que les résidus disparaissent. On ne peut donc attribuer le palier à la formation d'une pile de concentration provenant d'une variation de concentration de l'électrolyte au voisinage de l'électrode. On ne peut l'attribuer davantage à l'oxygène dissous dans l'électrolyte. Il n'est pas dû non plus à une modification de la large électrode, car, laissant dans le voltamètre le large mercure et l'électrolyte ayant déjà servi dans l'opération précédente, il suffit de changer le mercure du tube électrode pour retrouver la courbe primitive avec son palier. Le phénomène se reproduit d'une façon si régulière que je m'en suis servi journellement, pour vérifier que rien n'était déréglé dans mes dispositifs, en employant la méthode des expériences croisées.

7° D'ailleurs, *on peut remplacer le large mercure par une large lame de platine, sans modifier la forme générale de la courbe de charge*, ce qui prouve bien que les paliers sont dus à la cathode polarisable.

8° *Les dimensions de la large électrode n'ont qu'une faible influence sur la forme générale de la courbe.*

9° *Au contraire, cette forme varie notablement avec la force électromotrice.* — Le phénomène correspondant aux paliers est limité par la force électromotrice : pour les très petites forces électromotrices, la polarisation est rapide, le palier principal n'existe pas; il commence à s'amorcer pour la force électromotrice 0,2 volt et devient d'autant plus accentué que la force électromotrice est plus élevée. Cette remarque permet de préciser la nature du phénomène chimique qui correspond aux paliers. On pourrait croire en effet qu'il y a réduction d'un oxyde ou d'un sel de mercure agissant comme dépolarisant. Le mercure employé pourrait contenir des traces d'oxyde que même des distillations successives ne peuvent faire disparaître complètement, ou bien de l'oxygène dissous. On pourrait croire encore que des bulles d'air invisibles adhèrent aux parois des électrodes et agissent comme dépolarisant. S'il en était ainsi, il faudrait une cer-

taine force électromotrice pour produire ces réactions chimiques secondaires ; mais, dès que l'énergie mise en jeu serait suffisante, la réduction devrait continuer jusqu'à ce que tout le sel de mercure ait été réduit, ou tout l'oxygène dissous transformé en eau. L'expérience prouve exactement le contraire : il faut donc chercher une autre explication.

Écartant la supposition d'une réduction, nous sommes conduits à faire une hypothèse : nous admettons que le palier correspond à l'introduction d'hydrogène dans l'électrode. L'état liquide du mercure et les propriétés bien connues de l'hydrogène rendent la diffusion du gaz dans le volume de l'électrode très rapide, d'où le palier accentué que présentent les courbes. Mais on sait bien que le mercure n'absorbe que des quantités de gaz extraordinairement faibles. L'hypothèse ci-dessus serait donc inacceptable, si les quantités d'hydrogène dont j'admets l'introduction dans l'électrode étaient grandes. Il faut donc chercher à déterminer au moins l'ordre de grandeur des quantités d'hydrogène mises en jeu. On en obtient la valeur approchée en mesurant l'aire de la courbe et appliquant la loi de Faraday, pour en déduire la quantité d'hydrogène correspondante. Les volumes d'hydrogène sont de l'ordre du millième de millimètre cube, comme je l'ai fait voir par de nombreux exemples dans une autre publication⁽¹⁾. Il n'est donc pas invraisemblable que d'aussi faibles quantités d'hydrogène puissent être absorbées par l'électrode de mercure. L'analyse chimique ne peut pas les déceler. Aussi n'admettons-nous momentanément cette explication *que comme une hypothèse*.

10° *Variation de la forme de la courbe avec la concentration de la solution.* — Mais cette hypothèse est conforme, au moins d'une façon générale, aux idées de M. Nernst sur la pression de dissolution.

On se rappelle que, d'après ce physicien, les ions d'une solution se déposent à l'état de matière sur les électrodes, supposées inattaquables, en quantité plus ou moins grande, suivant la valeur de la force électromotrice extérieure : la force contre-électromotrice est proportionnelle au logarithme du rapport P entre la pression de dissolution des ions déposés à l'état de matière et la pression osmotique des ions dissous. S'il en est ainsi, la quantité d'ions d'hydrogène absorbés par la cathode, pour une force électromotrice déter-

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8^e série, t. I, p. 638; avril 1904.

minée, devra dépendre de la concentration de la solution en ions hydrogène ; à force électromotrice égale, le palier principal devra être d'autant plus accentué que la solution sera plus riche en ions hydrogène. L'expérience montre, en effet, que la forme des courbes de polarisation dépend de la concentration de l'eau acidulée en acide sulfurique ou en acide chlorhydrique. Par exemple, les courbes de la *fig. 13* indiquent les variations de forme dans le cas de l'acide sulfurique.

Courbes

1.	solution centinormale
2.	$\frac{1}{50}$ normale
3.	décinormale
4.	normale, densité 1,063
5.	binormale, densité 1,124
6.	densité 1,223 (maximum de conductibilité)
7.	densité 1,3
8.	densité 1,52
9.	densité 1,74

Toutes les courbes ne présentent pas un palier également accusé.

Le palier le plus accentué correspond à la solution environ binormale. Pour la solution qui présente le maximum de conductibilité (plus petite résistance, densité 1,223), l'aire de la courbe est sensiblement moindre, et le palier est beaucoup plus incliné sur l'axe des temps.

Or, d'après sa définition même, la conductibilité γ d'une solution est égale à sa conductibilité moléculaire μ multipliée par le nombre n de molécules dissoutes dans l'unité de volume, $\gamma = n\mu$.

D'autre part, on sait que la conductibilité est proportionnelle au nombre N d'ions dissous et à leur vitesse relative $(u + v)$ à égalité de champ électrique :

$$\gamma = n\mu = KN(u + v).$$

Considérons une série de solutions assez peu concentrées pour que la vitesse des ions puisse être considérée comme constante, pour un même champ électrique ; le nombre d'ions est alors proportionnel au produit $n\mu$ ou à la conductibilité. Mais, dès que la concentration devient un peu grande, il n'est plus possible de supposer $(u + v)$ constant : on ne peut donc plus dire que le nombre d'ions est proportionnel à la conductibilité.

Dans le tableau ci-dessous, la première colonne contient le nombre n de molécules dissoutes dans un litre de solution (eau acidulée par l'acide sulfurique), la seconde les conductibilités moléculaires μ , la troisième les produits $n\mu$, la quatrième les densités ⁽¹⁾.

n	μ	$n\mu$	d
0,5294	370	190	1,033
1,089	336,7	367	1,067
1,689	300,8	508	1,103
2,326	288	670	1,141
4,149	163,1	677	1,221
5,329	108,2	576	1,306
7,15	60	423	1,398
9,2	29,6	272	1,502
11,5	12,33	141,7	1,615
14,15	7,30	103,3	1,732
15,5	5,97	92,6	1,782
16,7	6,02	100,5	1,816
17,8	5,38	96	1,836

D'après ce tableau, le produit $n\mu$ est maximum pour la solution contenant environ 4 molécules par litre. Il varie d'ailleurs très len-

FIG. 13.

tement quand le nombre des molécules dissoutes croît de 2 à 4. D'après les courbes de la *fig.* 13, le palier devient de plus en plus net à mesure que la concentration augmente jusqu'à la solution environ binormale, puis il s'incline sur l'axe des temps pour s'évanouir complètement quand la solution est très concentrée. On peut donc dire que, d'une façon générale, la netteté du palier varie dans le même

⁽¹⁾ Nombres extraits du livre de M. OSTWALD, *Lehrbuch der allgemeinen Chemie*, p. 724.

sens que le produit nu et passe aussi par un maximum. Mais les deux maximums n'ont pas lieu pour la même concentration, ce qui peut tenir en partie à la différence de vitesse des ions.

En tous cas, le palier n'existe pas pour les solutions très étendues ou très concentrées qui contiennent peu d'ions ; il est très accusé pour les solutions voisines de la conductibilité maxima qui sont très riches en ions. L'absorption par le mercure de petites quantités d'hydrogène permet ainsi d'expliquer la forme de la courbe de polarisation cathodique ; on peut même prévoir, d'une façon générale, les variations de forme avec la concentration.

CONCLUSION.

Les différentes méthodes que j'ai employées au cours de ces recherches, aussi bien la méthode du galvanomètre que celle de l'oscillographe, m'ont conduit à conclure qu'il y a *continuité entre la polarisation et l'électrolyse* ; d'autre part, j'ai montré qu'il existe entre les *polarisations anodique et cathodique* de très grandes *dissymétries* ; il semble presque impossible d'expliquer ces différents faits en admettant uniquement la théorie trop simple de la couche double.

Au contraire, on peut se faire des phénomènes de polarisation une idée que je crois beaucoup plus conforme à la réalité en admettant, d'une part, conformément à la théorie des ions, que déjà, pour les petites forces électromotrices, les ions se déposent aux électrodes, et, d'autre part, avec M. Berthelot et M. Bouty, que pendant la polarisation, avant l'électrolyse visible, il peut se former aux électrodes de véritables produits chimiques. On peut alors se représenter l'ensemble des phénomènes par l'image suivante :

Nous admettrons, conformément à la théorie des ions, qu'au moment où l'on établit une différence de potentiel entre les électrodes du voltamètre, supposées formées d'un métal autre que le cation, les ions s'accumulent aux électrodes. Si l'on suppose qu'il existe, au contact de chaque électrode et de l'électrolyte, une couche double préexistante, cette couche double sera modifiée. Le premier effet du passage du courant consiste donc en une modification de la couche double, quelle que soit d'ailleurs son origine ou sa nature : la quantité d'électricité correspondant à cette modification est proportionnelle à la surface. Il existe donc d'abord un *effet de surface*.

C'est à cet effet qu'on peut attribuer, au moins en partie, le pre-

mier palier des courbes de polarisation représentant les variations de l'intensité en fonction du temps.

Mais, en réalité, le phénomène est plus complexe ; nous admettrons aussi, avec MM. Berthelot et Bouty, qu'aucune électrode n'est rigoureusement inattaquable ou imperméable aux produits de l'électrolyse ; ceux-ci forment avec les électrodes des composés ou simplement des dissolutions : en tout cas les ions pénètrent de l'extérieur vers l'intérieur de l'électrode, en perdant leur charge et se transformant en matière ; pour maintenir la polarisation, de nouveaux ions remplacent les premiers. Le courant servant à compenser cette dépolarisation due à la diffusion correspond à *un effet de volume* que je crois être le premier à avoir mis en évidence.

C'est à cet effet de volume qu'il faut attribuer le palier principal des courbes de polarisation. Pour une force électromotrice donnée, ce palier est d'autant plus accentué que la solution contient un plus grand nombre d'ions ; il est d'autant plus allongé que l'électrode est plus absorbante.

Cet effet de volume ne peut s'expliquer que par la formation de composés ou de dissolutions. Au contraire, il n'est nullement besoin de supposer que les ions exercent une action quelconque sur les électrodes pour expliquer l'effet de surface. Il semble néanmoins probable, sans qu'on puisse l'affirmer, que les phénomènes de diffusion se produisent dès que le courant passe et que la première portion des courbes de polarisation correspond à la fois à l'effet de surface et à l'effet de volume.

C'est également l'effet de volume qui permet d'expliquer *l'électrolyse avancée ou apparente* de l'eau acidulée entre électrodes de platine : les gaz se dégagent à une des électrodes seulement pendant que l'autre se sature, cela pour une force électromotrice capable de produire les réactions secondaires aux électrodes, mais insuffisante pour maintenir l'électrolyse permanente. Il en résulte cette conséquence importante, dès que la force électromotrice est un peu élevée, qu'on ne peut pas négliger, dans la mesure des capacités de polarisation, la polarisation de la large lame ; c'est précisément à cause des dimensions de cette électrode que le courant continue à passer quand la petite lame est déjà entièrement polarisée.

C'est également dans l'effet de volume qu'on trouve l'explication des *résidus* qui ne disparaissent qu'avec une extrême lenteur ; à cause de ces résidus, la capacité de polarisation d'un voltamètre

dépend, en même temps que de la surface des deux électrodes, de leur état antérieur et du temps pendant lequel elles ont été mises en court-circuit. Néanmoins on peut définir complètement la capacité, à condition de décrire des cycles de polarisation qui permettent d'atteindre, au bout d'un certain nombre d'opérations, un *état limite*.

On voit donc que l'analogie entre le voltamètre polarisé et le condensateur ne peut pas être poussée très loin ; sans doute l'effet de surface peut être comparé à la charge du condensateur, avec cette différence que ce sont les ions qui, par leur charge, modifient la couche double. Mais là s'arrête l'analogie. L'effet de volume oblige à comparer aussi le voltamètre à une véritable pile secondaire.

Un voltamètre est donc en quelque sorte équivalent à *un condensateur auquel est associé un accumulateur* (Bouty). Tout courant cesserait après la charge et la saturation des électrodes sans la diffusion des ions ou de leurs produits secondaires dans l'électrolyte qui est, par suite, le siège d'un courant résiduel. L'étude de ce courant résiduel revient donc à une étude de diffusion⁽¹⁾.

L'oscillographe, qui m'a été un auxiliaire précieux en me permettant de suivre et d'analyser des phénomènes de quelques millièmes de seconde de durée, permettra, par des études approfondies, de pénétrer de plus en plus le mécanisme intime de la polarisation.

La méthode de l'oscillographe me paraît extrêmement féconde et ne manquera pas, dès que son emploi se sera généralisé, de conduire les physiciens à de nombreux résultats nouveaux pour tous les phénomènes électriques de courte durée, qui sont restés jusqu'à présent à peu près inaccessibles à l'expérience.

J'ai entrepris, par cette méthode, l'étude de la formation des alliages et des amalgames par électrolyse des sels métalliques entre électrodes solides ou électrodes de mercure. Elle donnera aussi des renseignements précis sur les particularités curieuses que présente l'électrolyse par le courant alternatif⁽²⁾. C'est par des expériences de ce genre que je continue mes recherches sur la polarisation.

(1) C'est ainsi que l'ont envisagé plusieurs auteurs dans des travaux tout récents : F.-G. COTTREL, *Zeits. für physik. Chem.*, t. XLII, 1903, p. 385 ; GRASSI, *Zeits. für physik. Chem.*, t. XLIV, 1903, p. 460.

(2) Voir à ce sujet les travaux récents de MM. Warburg, Wien, Krüger : WARBURG, *Wied. Ann.*, t. LXVII, 1899, p. 493 ; *Ann. der Phys.*, t. VI, 1901, p. 125 ; — WIEN, *Ann. der Phys.*, t. VIII, 1902, p. 372 ; — KRÜGER, *Zeits. für physik. Chem.*, t. XLV, 1903, p. 1.