

vient se combiner avec l'oxygène de la deuxième molécule, qui était déjà attiré par P; et ainsi, de proche en proche (de gauche à droite, dans la figure actuelle), jusqu'à la dernière molécule d'eau, dont l'hydrogène, devenu libre, se dégage sur la lame N. — Les molécules d'eau ainsi reformées s'orientent comme les molécules primitives, et le phénomène se continue tant que dure le courant.

760. Décomposition de l'eau à l'intérieur de la pile. — Prenons maintenant une pile à tasses (fig. 529) dont tous les zincs auront été amalgamés. Ainsi qu'il a été dit (757), tant que les fils P et N sont séparés, on n'observe aucun dégagement gazeux à l'intérieur de la pile; mais si l'on réunit ces deux fils, le courant électrique s'établit, et l'on voit des bulles d'hydrogène se dégager à la surface du cuivre de chacun des éléments de la pile. Il se produit donc, dans la pile elle-même, une électrolyse de l'eau, à l'intérieur de chacun des éléments.

Si l'on remarque que, dans l'expérience du voltamètre (fig. 538), le sens du courant est déterminé par la direction suivant laquelle l'hydrogène est transporté (758), on est amené à cette conclusion que, dans chacun des éléments de pile, le courant électrique va du zinc au cuivre. La circulation de l'électricité positive est donc *continue*, aussi bien au travers des éléments de pile successifs que dans le conducteur extérieur. — Dans chacun des éléments, en même temps que l'hydrogène se dégage sur le cuivre, l'oxygène se porte sur le zinc pour former de l'oxyde de zinc, qui, en se combinant avec l'acide sulfurique, se dissout à l'état de sulfate de zinc (*).

761. Causes de variation des piles à un liquide. — Quelques instants après que le circuit a été fermé, les lames de cuivre de la pile à tasses ou de la pile de Wollaston sont couvertes d'hydrogène gazeux, qui fait obstacle au passage du courant. D'autre part, la série des contacts n'est plus la même, puisque l'hydrogène est interposé entre l'eau acidulée et le cuivre; il n'est donc pas étonnant que la force électromotrice de la pile soit modifiée. L'expérience prouve qu'elle diminue rapidement; le courant de la pile va en s'affaiblissant. — Nous reviendrons plus loin sur ce point (777).

762. Introduction de corps oxydants dans la pile. — Pile au bichromate. — On conçoit, d'après ce qu'on vient de voir, qu'il y ait avantage à ajouter, dans le liquide de la pile, un corps oxydant, tel que le

(*) La dissolution du zinc du commerce dans l'eau acidulée est aussi un phénomène d'électrolyse. En réalité, le zinc du commerce contenant des parcelles de plomb, chacune de ces parcelles forme, avec le zinc et l'eau, un couple voltaïque, à circuit fermé: le courant va du zinc au plomb, à travers l'eau acidulée; l'eau est décomposée, l'oxygène se porte sur le zinc, et donne naissance à du sulfate de zinc; les bulles d'hydrogène se dégagent sur le plomb. — On remarque, en effet, dans la préparation de l'hydrogène par le procédé employé dans les laboratoires, que les bulles de gaz partent toujours des mêmes points de la surface du métal; ces points sont ceux où se trouvent des parcelles de plomb.

bichromate de potassium, de manière à convertir en eau l'hydrogène que le courant tend à mettre en liberté. Dès que le circuit est fermé, ce sel, en présence de l'acide sulfurique et sous l'influence du courant électrique, est décomposé: il se forme du sulfate de potassium et du sulfate de chrome; une partie de l'oxygène que le sel contenait s'unit à l'hydrogène, et reforme avec lui de l'eau (*).

L'élément de cette pile au bichromate, ou pile de Grenet, est ordinairement placé dans un flacon fermé par une plaque isolante d'ébonite (fig. 540). Dans le liquide plongent, d'une part, une lame de zinc amalgamé Z, supportée par une tige métallique B, qu'on relève quand on veut faire sortir le zinc du liquide; d'autre part, deux lames C, C', faites d'un charbon conducteur de l'électricité (**). Ces deux lames, fixées dans la plaque d'ébonite, sont réunies extérieurement par une pièce métallique AA', de manière à constituer un conducteur unique.

La pile au bichromate a une force électromotrice d'environ 2 volts par couple, quand elle est récemment montée; elle s'affaiblit à la longue, par le changement de composition du liquide, changement dû au fonctionnement lui-même. — Sous le rapport de la constance, elle est supérieure aux piles précédentes, mais elle est inférieure aux piles à deux liquides séparés, que nous allons étudier.

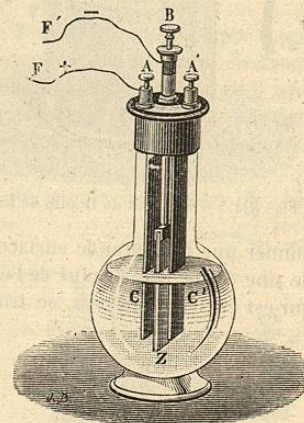
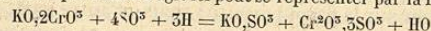


Fig. 540.
Élément de la pile au bichromate,
ou pile de Grenet.

III. — PILES A DEUX LIQUIDES SÉPARÉS.

763. Pile de Daniell. — En 1836, à la suite d'expériences dues à A. Becquerel, le physicien anglais Daniell fut conduit à la construction de l'une des piles les plus constantes que l'on connaisse.

(*) La réaction chimique dont il s'agit ici peut se représenter par la formule suivante



(**) Les diverses variétés de charbon deviennent conductrices, quand elles ont été portées à une haute température. — Pour la construction des piles, on a d'abord fait usage du charbon de cornue, qui se dépose sur les parois des cornues où l'on prépare le gaz de l'éclairage par la distillation de la houille. — On emploie aujourd'hui des charbons agglomérés, qu'on obtient en comprimant dans des moules une pâte formée de poussières de charbon, mélangées avec du brai (résidu de la distillation des goudrons de houille), et en calcinant fortement cette pâte à l'abri de l'air.

L'élément de la pile de Daniell a reçu diverses dispositions. La plus simple consiste à introduire, au milieu de l'eau acidulée dans laquelle plonge la lame de zinc, un vase poreux contenant, avec la lame de cuivre, un second liquide, destiné à empêcher le dégagement d'hydrogène. Ce liquide est une solution concentrée de sulfate de cuivre.

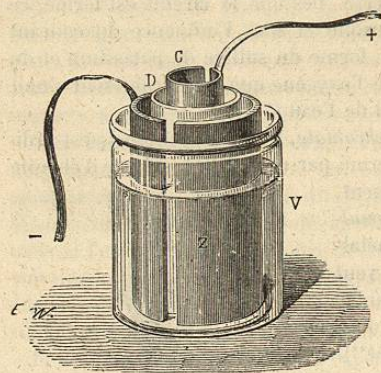


Fig. 541. — Élément de la pile de Daniell.

La figure 541 représente l'élément de pile ainsi disposé. Dans le vase de verre V est placée l'eau acidulée par l'acide sulfurique, et une lame de zinc amalgamé Z, qu'on recourbe sur elle-même pour pouvoir lui donner une plus grande surface; le fil de cuivre attaché à cette lame de zinc est le pôle négatif de l'élément de pile. Dans le vase intérieur D, qui est en terre poreuse, se trouve la solution de sulfate de cuivre, et au milieu une lame de cuivre, qui est ici également recourbée, et qui constitue le pôle positif.

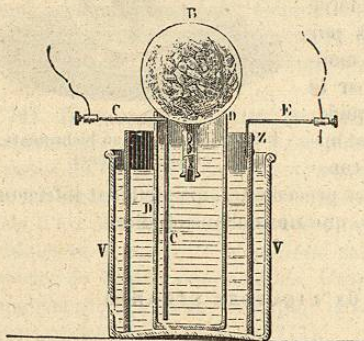


Fig. 542. — Élément de Daniell.

Il est aisé de voir que le dégagement d'hydrogène est complètement supprimé. En effet, la paroi poreuse, tout en empêchant les deux liquides de se mélanger, se laisse cependant imprégner par eux, de manière qu'ils sont en contact l'un avec l'autre dans l'épaisseur même de la paroi. Quand le circuit est fermé, l'eau est électrolysée : l'oxygène se porte sur le zinc pour donner, avec lui et l'acide sulfurique, du sulfate de zinc; l'hydrogène tendrait à se dégager sur la paroi poreuse; mais, d'autre part, nous verrons plus loin (772) que le sulfate de cuivre est également électrolysé : le cuivre se porte sur la lame de cuivre C; l'oxygène et l'acide sulfurique se portent sur la paroi poreuse; cet oxygène se combine, dans la paroi même, avec l'hydrogène provenant de la décomposition de l'eau acidulée. Quant à l'acide sulfurique mis ainsi en liberté, il remplace, dans l'eau acidulée, celui qui s'est combiné avec l'oxyde de zinc. Il n'y a

donc pas de raison pour que la pile s'affaiblisse, tant qu'il reste du sulfate de cuivre non décomposé.

Pour éviter l'affaiblissement graduel de la solution de sulfate de cuivre, on a soin de maintenir toujours des cristaux de ce sel au contact du liquide, pour le saturer. On se borne quelquefois à placer des cristaux dans le vase D; mais il est préférable, quand la pile doit fonctionner longtemps, d'en remplir un ballon de verre B (fig. 542), qu'on renverse dans le vase intérieur : à mesure que le liquide se sature, il descend au fond du vase (*).

La force électromotrice de la pile de Daniell est de 1^{vol},08 par couple.

Remarque. — On obtient un élément dont la force électromotrice est exactement de 1 volt, en combinant une lame de zinc amalgamé, plongée dans l'acide sulfurique étendu de douze fois son poids d'eau, et une lame de cuivre plongée dans une solution d'azotate de cuivre.

764. Pile de Bunsen. — L'élément de la pile de Bunsen (fig. 543) diffère de celui de la pile Daniell, par la nature du liquide destiné à prévenir le dégagement d'hydrogène. — Le pôle négatif est toujours un fil de cuivre attaché à une lame de zinc amalgamé Z, plongeant dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique; mais le vase poreux D contient de l'acide azotique dans lequel plonge un cylindre de charbon aggloméré, auquel est adapté le fil de cuivre qui constitue le pôle positif. — Quand le circuit est fermé, l'hydrogène mis en liberté par la décomposition de l'eau agit sur l'acide azotique, auquel il enlève une partie de son oxygène pour reformer de l'eau. — On évite ainsi les dégagements gazeux.

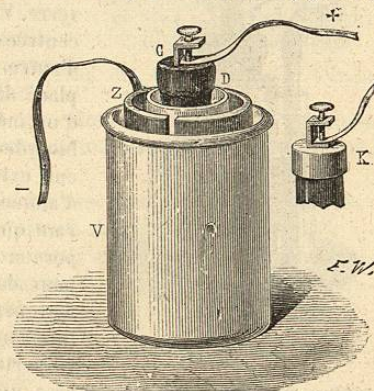


Fig. 543. — Élément de la pile de Bunsen.

L'acide azotique, progressivement réduit par l'hydrogène, est transformé en produits nitreux, en sorte que le liquide du vase D éprouve un

(*) Dans la pile Callaud, qui est en usage dans l'Administration des télégraphes et sur les lignes de chemins de fer, on supprime le vase poreux. — On se contente de placer des cristaux de sulfate de cuivre au fond d'un vase qui contient de l'eau faiblement acide : la solution saturée de sulfate de cuivre reste toujours sensiblement à la partie inférieure, en raison de sa grande densité. La lame de zinc, dont la hauteur est à peine égale à la moitié de celle du vase, est maintenue à la partie supérieure par un crochet. Le fil de cuivre, protégé par une gaine isolante de gutta-percha dans toute sa partie descendante, se termine par une spirale horizontale de même métal, placée au voisinage des cristaux. — Cette pile a l'avantage d'être économique, et de n'offrir au courant qu'une faible résistance.

changement dans sa composition chimique; d'autre part, on ne prend aucune précaution contre la disparition progressive de l'acide sulfurique libre : aussi, la pile de Bunsen ne peut-elle être considérée comme sensiblement constante que pendant quelques heures.

Pour atténuer cet inconvénient, on verse de temps en temps quelques gouttes d'acide sulfurique dans les vases V; enfin, on remplace l'acide azotique des vases D, quand ce liquide, chargé de produits nitreux, a pris une coloration bleue.

La pile de Bunsen répand des vapeurs acides qui obligent à l'installer en plein air, pour peu qu'on veuille employer un grand nombre d'éléments.

La force électromotrice de la pile de Bunsen est d'environ $1^{\text{re}},9$ par couple, quand elle est récemment montée : c'est presque le double de la force électromotrice de l'élément Daniell.

765. Pile Leclanché. — L'élément de la pile Leclanché (fig. 544) se compose, d'une part, d'un bâton de zinc amalgamé Z, plongeant dans un vase de verre V qui contient une solution concentrée de chlorhydrate d'ammoniaque; d'autre part, d'un prisme de charbon C, placé dans un vase poreux T, au milieu d'un mélange de fragments de coke et de bioxyde de manganèse. — Quand le circuit extérieur est fermé, le chlorhydrate d'ammoniaque est décomposé par le courant qui, dans la pile, va du zinc au vase poreux : le chlore se porte sur le zinc, pour donner du chlorure de zinc qui se dissout; l'ammoniaque reste en dissolution dans l'eau. Quant à l'hydrogène qui se porte vers le cylindre de charbon, il

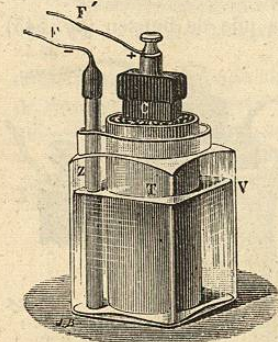


Fig. 544.
Élément de la pile Leclanché.

enlève au bioxyde de manganèse une partie de son oxygène, pour former de l'eau : le bioxyde de manganèse est simplement transformé en un autre oxyde, moins riche en oxygène.

Cette pile, est surtout avantageuse pour les cas où elle ne doit être mise en action que d'une manière intermittente, avec d'assez longs intervalles de repos : tel, par exemple, le cas des sonneries électriques, pour lesquelles elle est généralement employée. Dans ces conditions, on peut la considérer comme restant sensiblement constante, pourvu qu'on ait soin de remplacer, de temps en temps, l'eau qui s'évapore (*).

La force électromotrice de la pile Leclanché est d'environ $1^{\text{re}},5$ par couple.

(*) La polarisation que cette pile acquiert dans les moments où elle est mise en action, et qui est une cause d'affaiblissement du courant (777), disparaît d'elle-même pendant les intervalles de repos.

IV. — PILES THERMO-ÉLECTRIQUES.

766. Courants thermo-électriques. — **Expérience de Seebeck.** — Nous avons vu (750) que, dans un circuit fermé, entièrement formé de métaux soudés à la suite les uns des autres, il ne peut se produire aucun courant, si toutes les parties du circuit sont à la même température. — Il n'en est plus de même si les soudures successives sont à des températures différentes : c'est ce que montre l'expérience suivante, qui a été faite par Seebeck en 1821.

Un barreau de bismuth BB' (fig. 545) est soudé, à ses deux extrémités, avec une lame de cuivre CC' qui forme avec lui un rectangle. A l'intérieur de ce rectangle, on place une aiguille aimantée mobile sur un pivot, et l'on oriente le rectangle dans la direction du méridien magnétique. Si l'on chauffe l'une des soudures B, l'aiguille est déviée : c'est là, comme on le verra plus loin (789), l'une des propriétés des courants électriques, en général. De plus, le sens de la déviation indique que ce courant thermo-électrique marche du bismuth au cuivre, au travers de la soudure chauffée.

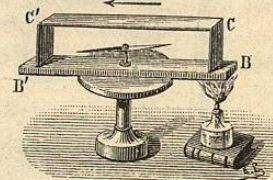


Fig. 545. — Expérience de Seebeck

On peut obtenir un résultat semblable avec deux métaux quelconques ; le sens du courant dépend de la nature des métaux employés (*). — Si l'on forme un circuit fermé avec deux des métaux du tableau suivant, et si l'on chauffe l'une des soudures, le courant marche, au travers de la soudure chauffée, du métal qui précède au métal qui suit.

Bismuth.	Argent.	Or.
Nickel.	Étain.	Zinc.
Platine.	Plomb.	Fer.
Palladium.	Rhodium.	Arsenic.
Cobalt.	Laiton.	Antimoine.
Manganèse.	Cuivre.	

Dans un circuit comme celui de la figure 527, en fermant le circuit en BE, et en chauffant la soudure M des lames de zinc et de cuivre, on obtiendra un courant dirigé suivant CMZ. La différence de potentiel v , au contact du zinc et du cuivre, acquiert donc une plus grande valeur quand la température s'élève; si l'on appelle v_0 la différence des potentiels à la soudure froide A, et v la différence des potentiels à la soudure chaude M, la force électromotrice du courant est $v - v_0$. — L'expérience montre que, pour une différence de température de 100° , entre les deux

(*) On peut même produire un courant thermo-électrique, en chauffant l'un des points d'un circuit formé d'un seul métal, pourvu que ce métal présente quelque différence de structure, de part et d'autre du point chauffé.

soudures, la force électromotrice $v - v_0$ est toujours très petite par rapport à v_0 , ce qui revient à dire que les différences de potentiel au contact de deux métaux ne croissent que *très lentement* quand la température s'élève.

767. Piles thermo-électriques. — Le plus ordinairement, pour former un *couple thermo-électrique*, on prend un barreau de bismuth ABD (fig. 546), courbé en fer à cheval, et soudé, à chacune de ses extrémités A et D, avec des fils de cuivre C et C' : on plonge l'une des soudures A dans l'eau bouillante, l'autre soudure D étant maintenue dans la glace fondante; le fil de cuivre C, qui correspond à la soudure chaude, est le pôle positif du couple; le fil C' est le pôle négatif. — La déviation imprimée à une aiguille aimantée par le courant d'un pareil couple reste constante, aussi longtemps que les températures en A et en D sont

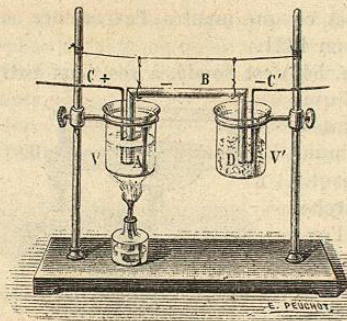


Fig. 546. — Couple thermo-électrique.

maintenues invariables. Dans ces conditions, le couple thermo-électrique est donc un véritable *couple à courant constant*; c'est même le seul auquel cette dénomination soit applicable en toute rigueur.

En plaçant à la suite les uns des autres un certain nombre de ces couples, on obtient une *pile thermo-électrique*, dont la force électromotrice totale est proportionnelle au

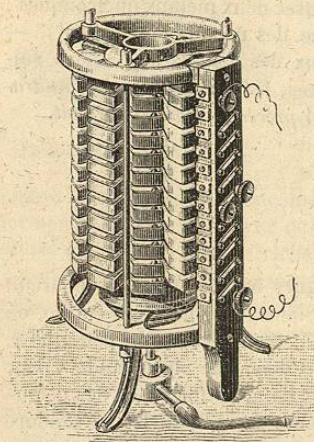


Fig. 517. — Pile de Clamond.

nombre des couples. — La force électromotrice de chaque couple étant toujours très faible, même avec des différences de température assez

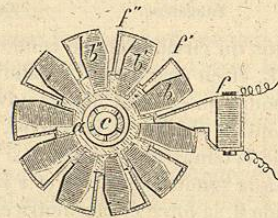


Fig. 518.

considérables entre les soudures, il faut réunir un grand nombre de couples, pour obtenir des effets comparables à ceux des piles hydro-électriques.

La figure 547 représente la *pile de Clamond*. — Chaque couple est formé d'une lame de fer f (fig. 548), et d'un barreau b fait d'un alliage de zinc et d'antimoine. On réunit en couronne dix de ces couples $fb, f'b', f''b''...$ et l'on superpose ces couronnes, en les séparant par des rondelles d'amiantes a . Les soudures de rang impair, placées à l'intérieur des couronnes, sont portées à une température d'environ 360° , par la combustion du gaz d'éclairage qui arrive à l'intérieur d'un cylindre c percé de trous. Les soudures de rang pair sont en contact avec l'atmosphère : leur température est d'environ 80° . — La force électromotrice d'une pile de 120 couples est d'environ 8 volts.

768. Pile de Melloni. — *Thermo-multiplicateur.* — C'est d'après les mêmes principes qu'est construite la pile de Melloni, dont nous avons fait usage dans l'étude de la chaleur rayonnante (603).

La pile est formée de petits barreaux de bismuth $b, b...$ (fig. 549), alternant avec des barreaux d'antimoine $a, a...$; ces barreaux, en forme de Z, sont soudés les uns aux autres,

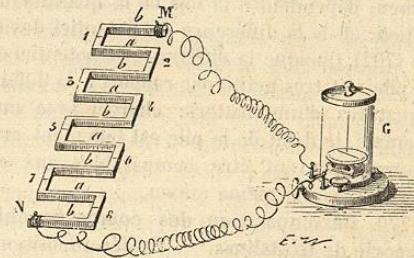


Fig. 549.

de manière à former une chaîne dont les extrémités sont mises en communication avec un galvanomètre G. — Pour faciliter l'usage de la pile, on replie la chaîne des petits barreaux de manière à en former un faisceau prismatique, en ayant soin d'empêcher le contact des barreaux, partout ailleurs qu'aux soudures, par l'interposition de petites bandes de papier verni. Toutes les soudures impaires sont ainsi placées d'un même côté du faisceau; toutes les soudures paires sont de l'autre : ces deux systèmes de soudures forment ce qu'on appelle les *faces* de la pile. Enfin, la pile est assujettie dans une gaine métallique, de manière que ses deux faces dépassent l'étui de part et d'autre, en C et D (fig. 550); les deux extrémités de la chaîne sont mises en communication avec les boutons métalliques P, P', qui reçoivent les fils allant au galvanomètre.

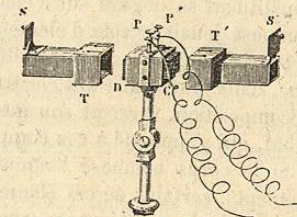


Fig. 550. — Pile de Melloni.

L'appareil ainsi constitué sert, comme on l'a vu (605), à mesurer les

quantités de chaleur qui tombent sur l'une des faces de la pile, par les déviations qu'imprime, à l'aiguille du galvanomètre, le courant dû à la différence de température des deux systèmes de soudures. Cet appareil, d'une grande sensibilité, a reçu le nom de *thermo-multiplicateur*.

V. — EFFETS CHIMIQUES DES COURANTS.

769. Effets généraux des courants. — Une pile est une *source électrique* (679) qui répare instantanément ses pertes d'électricité; un courant électrique peut donc être assimilé à la succession ininterrompue des décharges électriques d'une batterie qui se rechargerait instantanément. Or nous savons que les intensités des effets chimiques, calorifiques, etc., que produit la décharge d'une batterie, à travers un même milieu, dépendent à la fois de la quantité d'électricité qui traverse le milieu, et de la différence de potentiel des deux armatures de la batterie (702). Quoique la différence de potentiel des deux pôles d'un élément de pile soit très petite par rapport à la différence de potentiel des deux armatures d'une batterie chargée avec une machine de Holtz, par exemple, le débit de la pile est tellement grand, que certains effets du courant peuvent être comparables aux effets des décharges d'une batterie dans le même milieu.

770. Décomposition des composés chimiques, en général. — **Théorie de Grothuss.** — La décomposition de l'eau, que nous avons déjà étudiée (758), peut être considérée comme le type des décompositions chimiques produites par les courants. Si le corps composé soumis à l'électrolyse est un composé *binaire*, l'un des éléments simples qui le constituent se dégage sur l'électrode positive : c'est celui qui dans le composé jouait le rôle d'élément *électro-négatif*. L'autre se dégage sur l'électrode négative : c'est l'élément *électro-positif*. — Quant au fait que, dans l'intervalle des électrodes, on ne constate aucune trace de décomposition, il reçoit son interprétation par la théorie de Grothuss (759), qui s'applique à ces composés comme à l'eau.

Si le corps composé soumis à l'électrolyse contient plus de deux éléments, certains de ces éléments se dégagent à l'électrode négative : l'ensemble de ces éléments constitue ce que nous appellerons le *groupe électro-positif*; les autres éléments se dégagent à l'électrode positive : c'est ce que nous appellerons le *groupe électro-négatif*. — Dans la molécule du corps composé, ces deux *groupes* se comportent respectivement comme les deux éléments simples d'un composé binaire. La théorie de Grothuss explique encore comment le passage du courant les fait apparaître *exclusivement sur les deux électrodes*, en raison des décompositions et recompositions successives qui se produisent, de proche en proche, dans l'espace intermédiaire.

771. Décomposition des composés binaires. — C'est en 1807 que Davy, en faisant agir sur les alcalis le courant produit par une pile à auges de 2000 couples, isola pour la première fois les métaux alcalins (potassium, sodium).

Pour décomposer la potasse, on emploie aujourd'hui le procédé suivant, qui est dû à Seebeck. — Une cavité, creusée dans un morceau de potasse M (fig. 551), contient un globule de mercure N, qui communique avec le pôle négatif de la pile; le morceau de potasse, un peu humecté d'eau, repose sur une lame de platine AB, qui communique avec le pôle positif. Il se forme un amalgame de potassium en N, et il se dégage de l'oxygène au contact du platine (*).

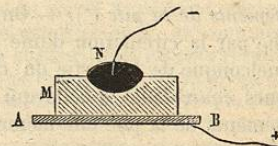


Fig. 551. — Décomposition de la potasse par la pile.

Quand on fait successivement l'électrolyse de plusieurs composés binaires dans lesquels entre un même élément, uni à divers corps simples, on constate que, suivant le corps avec lequel il était combiné, cet élément se dégage à l'une ou à l'autre des électrodes. En d'autres termes, un même élément peut se comporter comme *électro-positif* lorsqu'il est préalablement combiné avec tel corps, comme *électro-négatif* lorsqu'il est combiné avec tel autre. — On ne peut donc pas appliquer à un corps, d'une manière absolue, l'une ou l'autre dénomination : l'expérience apprend seulement lequel des deux corps combinés est électro-négatif *par rapport à l'autre*.

L'expérience montre que l'oxygène est électro-négatif *par rapport à tous les autres corps simples*; tous les métalloïdes sont électro-négatifs *par rapport à l'hydrogène et aux métaux*.

772. Décomposition des sels oxygénés. — Lorsqu'on soumet à l'action d'un courant un sel oxygéné, en dissolution dans l'eau, il se décompose généralement de la manière suivante : le *métal* qui entrait dans la constitution de la base du sel se dépose à la surface de l'électrode négative, tandis que l'*oxygène de la base et l'acide tout entier* sont mis en liberté à l'électrode positive.

Ainsi, lorsqu'on plonge deux lames de platine dans une solution de sulfate de cuivre, et qu'on fait passer un courant entre ces deux électrodes, on voit le *cuivre* se déposer sur l'électrode négative. Sur l'électrode positive, on observe un dégagement d'*oxygène*, et l'on peut constater la présence de l'*acide* dans le liquide environnant.

Pour certains sels, comme les sels de potassium ou de sodium, les

(*) En général, la décomposition par un courant électrique ne peut s'effectuer que si le composé sur lequel on opère est à l'état liquide. Pour la plupart des corps composés, on a pu réaliser cette condition, soit en les dissolvant dans un liquide convenablement choisi, soit en les fondant par la chaleur.

résultats fournis par l'expérience semblent un peu différents : nous reviendrons sur ce sujet (775).

773. Lois de Faraday. — Équivalents électriques des divers corps. — Les expériences de Faraday ont montré que, si un ou plusieurs voltamètres à eau sont intercalés dans le circuit d'une pile, la quantité d'eau décomposée en un certain temps, dans chacun de ces voltamètres, est toujours égale à la quantité d'eau décomposée dans chacun des éléments de la pile (*). — On en conclut que l'action chimique accomplie par la circulation d'une même quantité d'électricité, en un point quelconque de la partie du circuit qui est extérieure à la pile, est toujours équivalente à celle qui s'est produite dans l'un quelconque des éléments de la pile elle-même.

Supposons maintenant que, dans la partie du circuit qui est extérieure à la pile, on intercale, à la suite les uns des autres, un voltamètre à eau, puis un vase contenant une solution d'un sel de cuivre, un autre vase contenant une solution d'un sel d'argent, etc. Le courant, en traversant ces divers composés, leur fait subir une décomposition : si l'on considère, dans chacun d'eux, le corps qui apparaît à l'électrode négative, ce corps est, dans le voltamètre à eau, de l'hydrogène; dans le vase contenant un sel de cuivre, du cuivre; dans le vase contenant un sel d'argent, de l'argent, etc. Si l'on détermine les quantités de ces corps qui ont été mis en liberté dans un même temps, on trouve, pour 1 gramme d'hydrogène, 52 grammes de cuivre, 108 grammes d'argent, etc. — Ces poids, qui ont été électrolysés par une même quantité d'électricité, 1 d'hydrogène, 52 de cuivre, 108 d'argent, doivent donc être considérés comme les *équivalents électriques* de ces corps. Or, ces nombres sont aussi ceux que fournit l'étude des phénomènes chimiques, comme représentant les *équivalents chimiques* de ces mêmes corps, c'est-à-dire les poids qui peuvent se remplacer mutuellement dans les combinaisons. — On peut donc dire d'une manière générale, que, dans tous les points d'un circuit, aussi bien dans les éléments de la pile que dans les divers électrolytes qui sont soumis à son action, il s'effectue des actions chimiques *équivalentes* (**).

774. Nombre d'éléments de pile nécessaire pour une électrolyse déterminée. — Considérons un circuit comprenant n éléments de pile, identiques entre eux, et divers électrolytes (eau, sel de cuivre, sel d'argent), contenus dans des voltamètres placés à la suite les uns des autres. Il est aisé de voir que, pour que les décompositions électrolytiques se produisent, il faut que

(*) On peut le vérifier en évaluant, d'une part, la quantité d'eau décomposée dans le voltamètre, au moyen des volumes de gaz dégagés; d'autre part, la quantité d'eau décomposée dans chaque élément de la pile, au moyen du poids de zinc qui s'est dissous, et dont on déduit la quantité d'oxygène qui s'est combinée avec ce zinc.

(**) La quantité d'électricité qui doit passer dans le circuit, pour mettre en liberté 1^{er} d'hydrogène, ou 52^{es} de cuivre, ou 108^{es} d'argent, etc., est de $9,6 \times 10^5$ coulombs, c'est-à-dire environ 1 million de coulombs.

le nombre n des éléments de la pile atteigne au moins une certaine valeur, déterminée par les conditions de l'expérience.

En effet, les réactions chimiques produites dans la pile étant *exothermiques* (dégageant de la chaleur), ces réactions ont pour résultat une *diminution* de l'énergie potentielle des corps en présence. Soit q le nombre de calories dégagées dans chaque élément de pile par les réactions qui s'y produisent, pour 1 équivalent de zinc consommé : la perte W d'énergie potentielle, éprouvée par les n éléments, pour 1 équivalent de zinc (35^{es}) consommé dans chacun d'eux, sera représentée par $nq \times E$, en désignant par E l'équivalent mécanique de la calorie. — Les décompositions des électrolytes étant, au contraire, des réactions *endothermiques* (absorbant de la chaleur), elles ont pour résultat un *accroissement* de l'énergie potentielle, dans les voltamètres. Soient q_1, q_2, q_3 , les nombres de calories absorbées, dans chacun des voltamètres, par la mise en liberté de 1 équivalent d'hydrogène, ou de cuivre, ou d'argent : le gain w d'énergie potentielle éprouvé par l'ensemble des voltamètres, en même temps que s'accomplissent les réactions précédentes dans la pile, sera représenté par $(q_1 + q_2 + q_3) E$.

Mais, en même temps que ces réactions se produisent, il y a encore élévation de température dans les diverses parties du circuit (parties métalliques, liquides de la pile, liquides des voltamètres), c'est-à-dire un *accroissement* w' d'énergie actuelle, qui peut varier avec la constitution du circuit, mais qui n'est jamais nul. — Or, d'après le principe de la conservation de l'énergie, on aura toujours $W = w + w'$; donc, pour que les réactions se produisent, il faut qu'on ait toujours $W > w$, c'est-à-dire

$$nq > q_1 + q_2 + q_3 \quad \text{ou} \quad n > \frac{q_1 + q_2 + q_3}{q};$$

On pourra donc ainsi calculer, dans chaque cas, une *limite inférieure* du nombre entier n d'éléments de pile qui sera nécessaire.

Effectuons ce calcul, par exemple, pour le cas particulièrement simple où le circuit ne comprend qu'un seul voltamètre à eau, et supposons que la pile soit formée d'éléments de Daniell. — La quantité de chaleur q_1 , absorbée dans le voltamètre par la mise en liberté de 1 équivalent d'hydrogène est de 54 500 calories : c'est la chaleur de combinaison de l'eau à l'état liquide. — Quant à la quantité de chaleur q dégagée dans un élément de Daniell pour un équivalent de zinc consommé, on remarquera que les réactions produites dans cet élément consistent dans la substitution d'un équivalent de zinc à un équivalent de cuivre, suivant la formule $Zn + CuO, SO^5 = ZnO, SO^5 + Cu$. La quantité q est donc la différence entre les chaleurs de combinaison du sulfate de zinc et du sulfate de cuivre, l'un et l'autre en dissolution : cette différence est de 25 200 calories. — Donc, pour que les réactions se produisent, il faut qu'on ait $n > \frac{54\,500}{25\,200}$; la limite inférieure de n , en nombres entiers, est 2; c'est-à-dire que, pour décomposer l'eau dans un voltamètre, il faut au moins deux éléments de Daniell.

Il n'en serait pas de même avec des éléments de Bunsen. La quantité de chaleur q , correspondante à la réaction complexe qui se produit dans cette pile, est d'environ 42 000 calories; donc, en opérant toujours sur un seul voltamètre à eau, on aura $n > \frac{54\,500}{42\,000}$; c'est-à-dire qu'il suffira d'un élément de Bunsen pour produire cette électrolyse.

775. Effets secondaires. — Résultats de la décomposition des sels formés par les métaux alcalins. — Il arrive, dans certains cas, que les éléments mis en liberté par un courant réagissent ensuite sur les corps en présence desquels ils se trouvent : de là, des *actions secondaires*, dont les résultats sont parfois les seuls observables.

Dans un tube en forme d'U (fig. 552), versons une solution de sulfate de sodium, colorée avec de la teinture de violettes, et faisons passer un courant dans cette solution, en y plongeant deux électrodes de platine. L'expérience montre que, du côté de l'électrode positive A, il se produit un dégagement d'oxygène, et la teinture de violettes est rougie par l'acide sulfurique mis en liberté; du côté de l'électrode négative B, il se produit un dégagement d'hydrogène, et la teinture de violettes est verdie par la soude. — Ces résultats doivent être attribués : 1° à une *action directe* du courant sur le sel, action qui a mis en liberté, d'un côté, le sodium; de l'autre, l'oxygène et l'acide; 2° à une *action secondaire* du sodium sur l'eau, action qui a produit de la soude et de l'hydrogène.

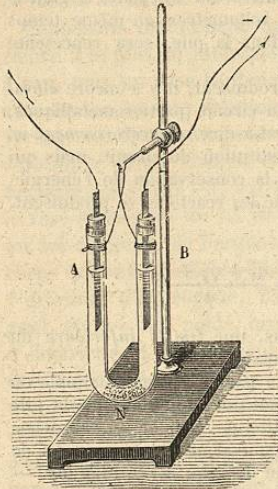


Fig. 552. — Décomposition du sulfate de sodium.

Si les choses se passent en effet de cette façon, il doit suffire, pour obtenir le sodium lui-même à l'électrode négative, de placer du mercure à cette électrode, afin d'absorber le sodium, comme dans l'expérience de Seebeck (771). — C'est ce que vérifie l'expérience : si l'on place la solution saline dans un vase V (fig. 555), et qu'on prenne, pour électrode négative, du mercure contenu dans un tube recourbé BD, le sodium s'amalgame à la surface B du mercure, et l'action secondaire est presque supprimée.

776. Emploi d'une électrode positive soluble. — Le résultat final de la décomposition électrolytique d'un sel est encore modifié, quand on emploie, comme électrode *positive*, un métal pouvant se combiner avec les corps qui se portent à cette électrode.

Ainsi, pour décomposer une solution de sulfate de cuivre, prenons comme électrode positive une lame de *cuivre*, l'autre électrode étant formée par un corps conducteur quelconque. La décomposition s'effectuant comme il a été indiqué (772), il se dépose du cuivre sur l'électrode négative; mais l'oxygène et l'acide sulfurique, qui se portent à l'électrode positive, *attaquent le cuivre* qui forme cette électrode, et reproduisent un poids de sulfate de cuivre égal à celui qui a été décom-

posé par le courant. Le liquide reste donc au même état de concentration, et l'effet définitif est le même que si le cuivre, pris à l'électrode positive, était simplement transporté par le courant sur l'électrode négative.

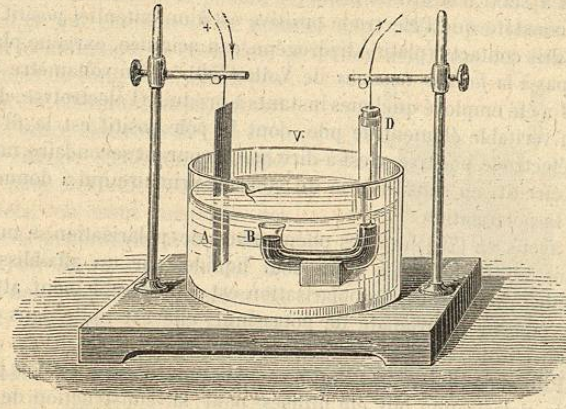


Fig. 555.

tive. — Dans tous les cas de ce genre, on dit, par abréviation, que le métal employé comme électrode positive s'est comporté comme une *électrode soluble*.

Ces remarques trouveront leur application dans la galvanoplastie, la dorure et l'argenture.

777. Phénomènes de polarisation. — Dans tous les cas où l'on décompose un électrolyte par un courant, si les électrodes sont formées de corps *inattaquables* par les produits de la décomposition, on observe, au bout de peu d'instant, un *affaiblissement du courant*. — C'est ce dont il est facile de se rendre compte.

Si l'on électrolyse, par exemple, une solution de sulfate de zinc, en se servant d'électrodes en platine, le zinc se dépose sur l'électrode négative; dès lors, une fois l'électrolyse commencée, le voltamètre à sulfate de zinc se comporte comme un élément de pile, dont le fil de platine recouvert de zinc est le pôle négatif, et qui, par suite, donne naissance à un courant *de sens contraire* à celui qui produit l'électrolyse elle-même. On comprend donc que le courant *primaire* de la pile soit affaibli par le courant *secondaire* qui ne tarde pas à s'établir. — Lorsque les électrodes sont amenées à cet état particulier où elles peuvent produire un courant secondaire, on dit qu'elles sont *polarisées*.

La polarisation des électrodes s'observe encore quand les produits de la décomposition sont des gaz. — Pour s'en convaincre, il suffit d'intercaler, pendant quelques instants, un voltamètre à eau acidulée dans