

mise en liberté: cet oxygène s'unit à l'hydrogène, dont il empêche ainsi le dégagement; il reforme avec lui de l'eau. Il n'apparaît donc plus aucune bulle gazeuse dans le liquide (\*).

Pour faciliter l'emploi de cette pile, dite *au bichromate de potasse*, on donne au vase de verre qui la contient, la forme d'un flacon fermé par un bouchon de caoutchouc (fig. 401). Dans le liquide plongent, d'une part, une lame de *zinc amalgamé* Z, supportée par une tige de cuivre que l'on peut faire remonter, à l'aide du bouton B, quand on veut faire sortir le zinc du liquide; d'autre part, deux lames C, C', de *charbon de cornue*, qui remplacent ici le cuivre des piles précédentes (\*\*). Ces deux lames de charbon, fixées dans la plaque de caoutchouc, sont réunies extérieurement par une lame métallique, de manière à ne former qu'un conducteur unique, utilisant la force électromotrice des deux côtés de la lame de zinc.

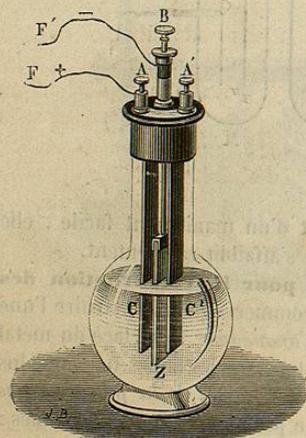


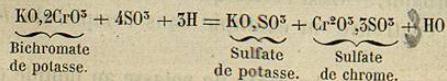
Fig. 401.  
Élément de pile au bichromate de potasse, ou pile de Grenet.

Cette pile, dont l'emploi est assez répandu, et qui est connue sous le nom de *pile de Grenet*, a l'inconvénient d'être coûteuse, en raison du prix du bichromate de potasse. Elle présente une constance plus grande que celle des piles précédentes: cependant, sous ce rapport, elle est inférieure aux piles à deux liquides séparés, que nous allons maintenant étudier.

520. **Piles à deux liquides séparés. — Pile de Daniell.** — En 1836, à la suite d'expériences dues à A. Becquerel, le physicien anglais Daniell fut conduit à la construction de la pile la plus constante que l'on connaisse.

L'élément de 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 qui contiendra, avec la lame

(\*) La réaction chimique que produit l'addition du bichromate de potasse peut se représenter par la formule suivante :



(\*\*) On nomme *charbon de cornue* une espèce de coke qui se forme dans les cornues où l'on prépare le gaz d'éclairage par la distillation de la houille. Ce charbon est extrêmement dense; il est conducteur de l'électricité, comme toutes les variétés de charbon qui ont été portées à de hautes températures.

de cuivre, un *second liquide* destiné à empêcher le dégagement d'hydrogène. Ce liquide est une solution concentrée de sulfate de cuivre.

La figure 402 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; c'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.

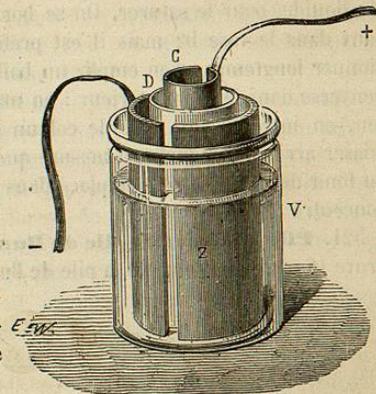


Fig. 402. — Élément de la pile de Daniell.

Il est aisé de voir que le dégagement d'hydrogène est ici 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. Or, l'hydrogène qui serait mis en liberté par l'action du zinc sur l'eau acidulée, et qui, sous l'influence du courant, tendrait à se dégager sur la lame de cuivre (518), agit sur le sulfate de cuivre, auquel il enlève son oxygène pour reformer de l'eau: en même temps, cette action met en liberté du cuivre, qui se dépose sur la lame C, et de l'acide sulfurique qui, en traversant le vase poreux, peut servir à continuer l'action de l'eau acidulée sur le zinc (\*). — Il n'y a donc pas de raison pour que

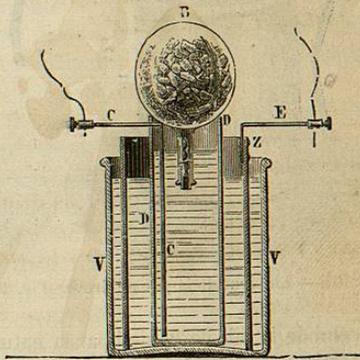
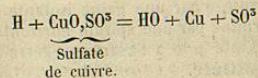


Fig. 403. — Élément de Daniell.

(\*) Cette action de l'hydrogène sur le sulfate de cuivre peut se représenter par la formule suivante :



la pile s'affaiblisse, tant qu'il reste du sulfate de cuivre non décomposé.

On évite l'affaiblissement graduel de la solution de sulfate de cuivre, en ayant 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 emplir un ballon de verre B (fig. 405), qu'on renverse dans le vase intérieur: on maintient ces cristaux dans le ballon, en introduisant dans le col un bouchon percé d'un trou pour laisser arriver le liquide; à mesure que le liquide se sature, il descend au fond du vase, et est remplacé dans le ballon par du liquide moins concentré (\*).

521. **Pile de Grove et pile de Bunsen.** — L'élément de la pile de Grove (fig. 404) et celui de la pile de Bunsen (fig. 405) diffèrent surtout

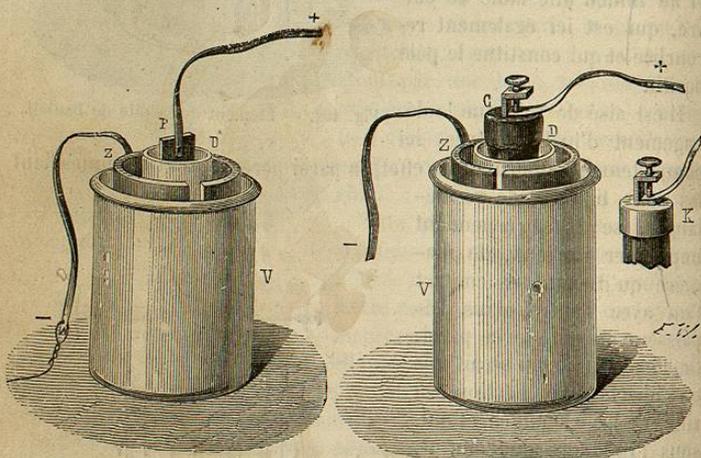
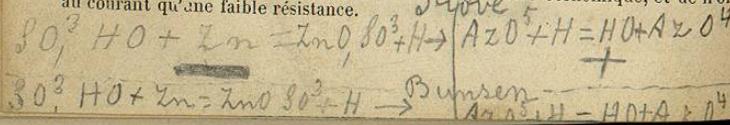


Fig. 404. — Élément de la pile de Grove. Fig. 405. — Élément de la pile de Bunsen.

de celui de la pile de Daniell par la nature du liquide destiné à prévenir le dégagement d'hydrogène. — Le pôle négatif est toujours une lame

(\*) On peut substituer, au cylindre de cuivre C de la figure 402, un simple fil de cuivre, comme le représente la figure 405.

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 la 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.



de zinc amalgamé Z, plongeant dans l'acide sulfurique étendu que contient le vase V; au milieu de ce liquide est un vase de terre poreuse D, contenant de l'acide azotique, dans lequel plonge le conducteur qui constitue le pôle positif. — Quant à ce conducteur, c'est une lame de platine P, dans le couple de Grove; c'est un cylindre de charbon de cornue C, dans le couple de Bunsen.

Lorsque le circuit est fermé, l'eau qui est en contact avec le zinc est décomposée, il se forme du sulfate de zinc; quant à l'hydrogène mis en liberté aux points de contact des deux liquides, il agit sur l'acide azotique, auquel il enlève une partie de son oxygène pour reformer de l'eau. L'acide azotique est ainsi transformé en combinaisons d'oxygène et d'azote, moins riches en oxygène, qui sont dissoutes ou décomposées par l'eau. — On évite donc encore ainsi les dégagements gazeux.

On ne prend, comme on le voit, aucune précaution contre la disparition graduelle de l'acide sulfurique libre: aussi la pile de Bunsen ne garde-t-elle pas son intensité aussi longtemps que la pile de Daniell. — Elle est surtout remarquable par la puissance qu'elle conserve pendant quelques heures, et qui la fait employer dans tous les cas où l'on a besoin de courants très intenses. Mais elle répand des vapeurs acides, qui obligent à l'installer en plein air, pour peu qu'on veuille employer un grand nombre d'éléments.

522. **Pile Leclanché.** — Nous dirons enfin quelques mots d'une pile dont on fait usage pour faire fonctionner les sonneries électriques, et qui est connue sous le nom de *pile Leclanché*.

L'élément de la pile Leclanché (fig. 406) 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 de cornue C, placé dans un vase poreux T, au milieu d'un mélange de fragments de coke et de bioxyde de manganèse. — Lorsque le circuit extérieur est fermé, le zinc est attaqué par le chlorhydrate d'ammoniaque: il se forme du chlorure de zinc, de l'ammoniaque qui se dissout dans l'eau, et de l'hydrogène mais l'hydrogène, en se portant vers le charbon C, agit sur le bioxyde de manganèse, auquel il enlève 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.

Dans cette pile, les dégagements gazeux sont donc encore supprimés.

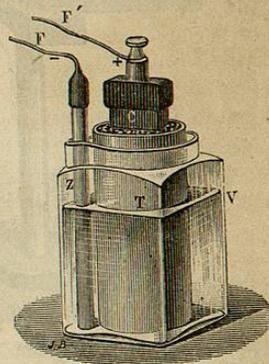


Fig. 406. — Élément de la pile Leclanché.

Elle 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 : c'est le cas des sonneries électriques. Elle peut alors fonctionner pendant plusieurs mois, sans qu'on ait besoin d'y apporter aucune modification (\*).

## II. — PILES THERMO-ÉLECTRIQUES.

525. **Courants thermo-électriques — Expérience de Seebeck.** — Nous avons montré (514 et 515) comment un circuit composé de métaux différents peut être parcouru par un courant continu d'électricité, à la condition que l'on interpose, entre deux des métaux qui forment le circuit, un liquide capable de fournir, par une action chimique l'énergie nécessaire aux divers effets que le courant pourra produire. — On peut arriver au même résultat en fournissant de la chaleur, à la surface de contact de deux métaux, comme la surface M de la figure 589, de manière que cette partie du circuit se maintienne à une température plus élevée que toutes les autres. — C'est ce que montre l'expérience suivante, qui a été faite par Seebeck en 1821.

Un barreau de bismuth BB' (fig. 407) est soudé, à ses deux extrémités, avec une lame de cuivre CC' qui forme avec lui un rectangle. A l'inté-

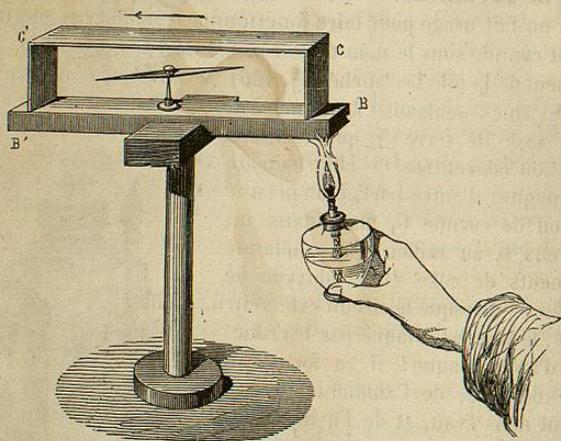


Fig. 407. — Expérience de Seebeck.

rieur de ce rectangle, on place une aiguille aimantée mobile sur un pivot, et on oriente le rectangle de manière que son plan soit parallèle

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

à la position que prend l'aiguille sous l'action de la Terre, c'est-à-dire parallèle au méridien magnétique. Si l'on chauffe l'une des soudures B, l'aiguille est déviée: c'est là, comme on le verra plus loin, 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.

On peut obtenir un résultat semblable avec deux métaux quelconques; le sens du courant dépend de la nature des métaux employés. — Dans le tableau suivant, un métal quelconque est positif par rapport à ceux qui le suivent, et négatif par rapport à ceux qui le précèdent; en d'autres termes, deux métaux quelconques de la série étant accouplés comme il vient d'être dit, si l'on chauffe l'un des points de soudure, il se produit un courant qui traverse la soudure chauffée, en passant 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.	

Le résultat est encore le même si l'on interpose, entre deux métaux déterminés, un ou plusieurs métaux quelconques. C'est ce qui résulte de la loi des tensions de Volta (515), ou loi des potentiels, et c'est ce que l'expérience confirme.

Enfin, 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. — C'est ainsi, par exemple, que si l'on fait un nœud dans un fil de platine, ou si on tord le fil en spirale dans une partie de sa longueur, il suffit de chauffer un point voisin du nœud ou de la spirale (fig. 408), pour donner naissance, dans le circuit fermé, à un courant capable de dévier une ai-

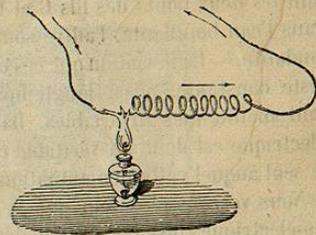


Fig. 408.

guille aimantée. Il en est de même si l'on prend un fil éroulé par le passage à la filière, et recuit ensuite dans une partie de sa longueur. — Le sens de la déviation de l'aiguille montre que le courant est dirigé, suivant la nature du métal, tantôt de la partie éroulée à la partie recuite, en traversant le point chauffé, tantôt en sens inverse. Le premier cas se présente pour le fer, l'étain, le zinc; le second cas, pour le laiton, le cuivre, le platine.

524. **Piles thermo-électriques.** — D'après ce qui précède, pour former un *couple thermo-électrique*, on peut prendre un barreau de bismuth ABD, courbé en fer à cheval comme l'indique la figure 409, et soudé, à chacune de ses extrémités A et D, avec des fils de cuivre C et C' : pour obtenir un courant, il suffit de fermer le circuit en réunis-

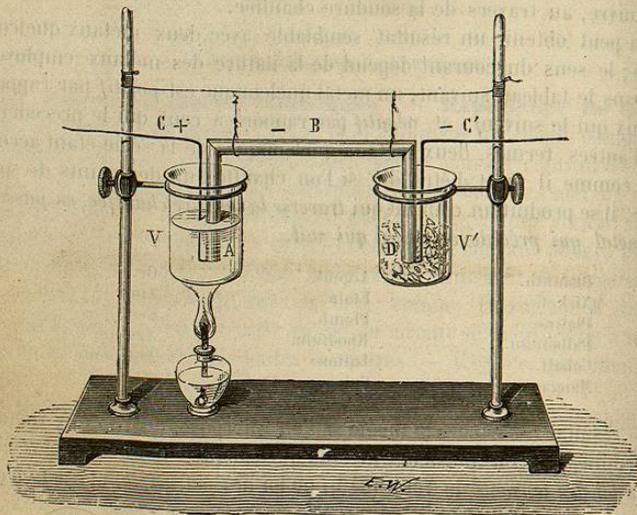


Fig. 409. — Couple thermo-électrique.

sant les deux bouts des fils C et C', et de plonger l'une des soudures A dans l'eau bouillante, l'autre soudure D étant maintenue dans la glace fondante. — La déviation que ce courant imprime à une aiguille aimantée reste constante, aussi longtemps que les températures en A et en D sont 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.

Nous verrons plus loin que la *force électromotrice* d'un couple thermo-électrique, de constitution déterminée, est proportionnelle à la différence des températures des deux soudures. — Dès lors, la quantité d'énergie qui peut être utilisée, pour les divers effets produits par le courant, est proportionnelle à la quantité de chaleur qu'il faut fournir à la soudure chauffée, pour maintenir constante cette différence de température.

Enfin, on obtiendra une *pile thermo-électrique*, en prenant un certain nombre de barreaux de bismuth, tels que B, B (fig. 410), et en réunissant leurs extrémités par des lames de cuivre C, C, C, convenablement repliées. Si l'on plonge toutes les soudures de rang impair 1, 3, etc.,

dans l'eau bouillante, et toutes les soudures de rang pair, 2, 4, etc., dans la glace fondante, et si l'on réunit les deux extrémités de la chaîne

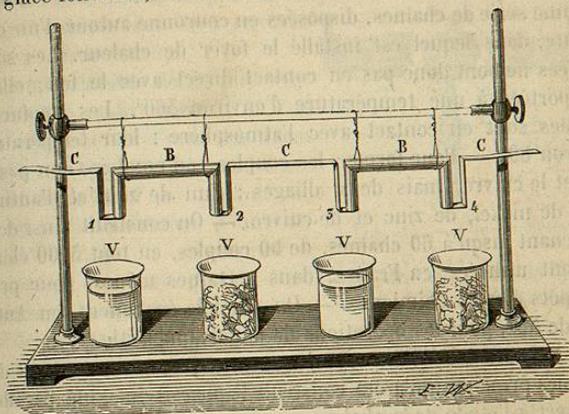


Fig. 410. — Pile thermo-électrique.

par un fil conducteur, on devra considérer la *force électromotrice totale* de la pile comme proportionnelle au nombre des couples. — Les couples thermo-électriques se distinguent d'ailleurs par la petitesse de leur force électromotrice, en sorte qu'il faut généralement en réunir un très grand nombre, pour obtenir des effets comparables à ceux des piles hydro-électriques.

Comme application usuelle de ce genre de piles, nous nous conten-

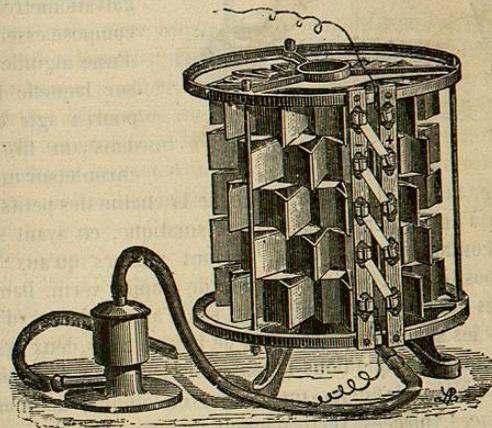


Fig. 411. — Pile Clamond, chauffée au gaz.

terons de citer la *pile de Clamond*, dont la figure 411 représente un petit

modèle, disposé pour être chauffé au gaz. Les modèles destinés à l'industrie sont disposés pour être chauffés au coke. — Les couples forment une série de chaînes, disposées en couronne autour d'un cylindre de fonte, dans lequel est installé le foyer de chaleur. Les soudures chauffées ne sont donc pas en contact direct avec le feu; elles sont ainsi portées à une température d'environ 360°. Les soudures non chauffées sont en contact avec l'atmosphère: leur température est d'environ 80°. — Pour former les couples, on emploie, non pas le bismuth et le cuivre, mais deux alliages: l'un de zinc et d'antimoine; l'autre de nickel, de zinc et de cuivre. — On construit ainsi des piles comprenant jusqu'à 60 chaînes, de 50 couples, en tout 3000 éléments. Elles sont utilisées, en France, dans certaines usines, pour produire des dépôts électro-chimiques. — On emploie également, en Autriche, la pile de Noë, pour les opérations de la galvanoplastie.

525. **Pile de Melloni.** — **Thermo-multiplicateur.** — C'est d'après les mêmes principes qu'a été construit l'appareil imaginé par Melloni, et qui sert à l'étude de la chaleur rayonnante, comme un thermomètre d'une grande sensibilité.

On forme une pile thermo-électrique avec une série de petits barreaux de bismuth *a, a...* (fig. 412), recourbés comme l'indique la figure, et

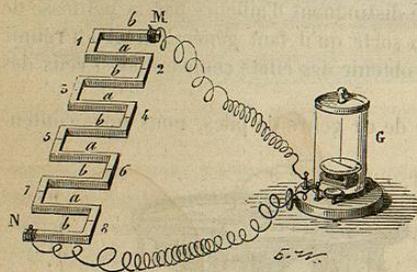


Fig. 412.

alternant avec des barreaux d'antimoine *b, b...*; les deux extrémités de la chaîne sont mises en communication avec un galvanomètre *G*, qui se compose essentiellement d'une aiguille aimantée, sur laquelle le courant pourra agir en passant dans un fil métallique enroulé sur un cadre. — 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. Dans ce faisceau, toutes les soudures impaires sont ainsi placées d'un même côté; toutes les soudures paires sont de l'autre: ces deux systèmes de soudures forment ce que nous nommerons les *faces* de la pile. Enfin, la pile est assujettie dans une gaine métallique, de manière que ses deux faces, placées verticalement, dépassent l'étui de part et d'autre, en *C* et *D* (fig. 415); les deux extrémités de la chaîne sont mises en communication avec les boutons métalliques *P, P'*, qui reçoivent les fils allant au galvanomètre. Deux tubes de cuivre *T, T'*, mu-

nis d'opercules mobiles *S, S'*, s'adaptent à leurs extrémités, et servent à préserver les faces de la pile de la chaleur qui pourrait leur être envoyée par les corps environnants.

Les communications de la pile avec le galvanomètre étant établies, si l'on place en présence de l'une des faces un corps à une température supérieure à celle de la pile, il se produit un courant, donnant naissance à une déviation de l'aiguille du galvanomètre.

— Cet appareil, d'une très grande sensibilité, a reçu le nom de *thermo-multiplicateur*: nous verrons plus loin comment il peut fournir les mesures des quantités de chaleur qu'il reçoit.

526. **Aiguilles thermo-électriques de Becquerel.** — Becquerel a fait usage, dans des recherches sur la température des êtres vivants, de deux aiguilles composées chacune d'un fil de fer *F* et d'un fil de cuivre *C* (fig. 414), soudés ensemble. Les extrémités *fer* des deux aiguilles sont réunies par un fil de fer, et les extrémités *cuivre* sont en communication, par un fil de cuivre, avec le fil d'un galvanomètre.

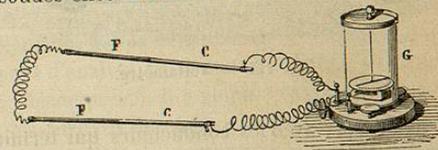


Fig. 414. — Aiguilles thermo-électriques.

Lorsque la température de la soudure de l'une des aiguilles est maintenue constante, le sens du courant qui traverse le galvanomètre indique le sens des petites variations de température éprouvées par l'autre soudure. Lorsque les deux soudures sont placées dans deux parties différentes du corps d'un même animal, le sens du courant indique en quel point la température est la plus élevée. — Une disposition analogue permet d'étudier les variations de la température dans les parties profondes du sol.

### III. — EFFETS CHIMIQUES DES COURANTS.

527. **Décomposition de l'eau.** — En 1800, Carlisle et Nicholson, en plongeant dans l'eau les deux fils de cuivre qui terminaient les deux pôles d'une pile, virent se dégager de l'hydrogène au pôle négatif. Il ne se produisit pas de dégagement gazeux au pôle positif, mais le fil s'oxyda rapidement. — Plus tard, en remplaçant les fils de cuivre par des fils de platine, qui ne sont point oxydables, les mêmes expérimentateurs

obtiennent de l'oxygène au pôle positif, en même temps que de l'hydrogène au pôle négatif.

On effectue aujourd'hui la décomposition de l'eau par la pile, de la manière suivante. — Un vase de terre V (fig. 415) est traversé, à sa

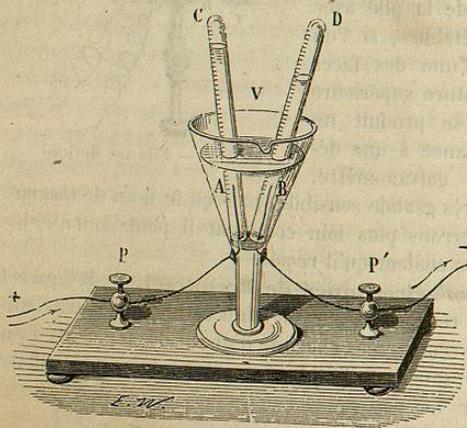


Fig. 415. — Voltamètre.

partie inférieure, par deux fils de platine, assujettis dans une couche isolante de résine; dans ce vase, on verse de l'eau, à laquelle on ajoute un peu d'acide sulfurique pour la rendre plus conductrice, et l'on place, au-dessus des fils A et B, de petites éprouvettes pleines d'eau, C, D. On met en communication les deux fils, par l'intermédiaire des bornes métalliques P et P', avec les conducteurs qui terminent les pôles de la pile. Dès que cette communication est établie, on voit se dégager de petites bulles gazeuses à la surface des fils A et B, et *seulement en ces points*; si l'on arrête l'expérience à un moment quelconque, on peut constater que l'éprouvette C, qui correspond au pôle positif, contient de l'oxygène, et que l'éprouvette D, qui correspond au pôle négatif, contient de l'hydrogène. — Si l'on porte les éprouvettes graduées sur une cuve à eau, et qu'on les place de manière que le niveau du liquide, dans chacune d'elles, soit sur le même plan horizontal que le niveau du liquide extérieur (142), on constate que le volume de l'hydrogène est sensiblement double de celui de l'oxygène (\*).

La quantité de gaz dégagée peut servir de mesure à l'intensité du courant lui-même, ainsi qu'on le verra plus loin. — De là le nom de *voltamètre*, qui a été donné par Faraday à cet appareil.

528. **Décomposition des composés chimiques, en général.** — **Définitions.** — L'oxygène qui provient de la décomposition de l'eau

(\*) Lorsqu'on mesure avec précision le volume de chacun des deux gaz, on trouve plus souvent une quantité d'oxygène un peu moindre que celle qui vient d'être indiquée, et l'on constate qu'il s'est produit, au pôle positif, des traces appréciables d'eau oxygénée, formée par l'eau en présence de l'oxygène naissant. D'autre part, au bout de quelque temps, il se produit une absorption d'hydrogène, au pôle négatif, à cause de la diffusion de l'eau oxygénée dans toute la masse liquide.

se porte toujours au pôle positif, et l'hydrogène au pôle négatif. Les attractions électriques se produisant entre des corps chargés d'électricités contraires, on est conduit à admettre que, au moment où les éléments de l'eau se séparent, les molécules d'oxygène sont chargées d'électricité négative; les molécules d'hydrogène, d'électricité positive. — La plupart des corps composés peuvent, comme on va le voir, éprouver une décomposition analogue à celle de l'eau. On appelle corps *électro-négatifs*, les éléments qui se portent au pôle positif; corps *électro-positifs*, ceux qui se portent au pôle négatif.

Pour bien comprendre ces dénominations, il est essentiel de remarquer que, d'après les résultats fournis par les expériences, *un même corps* peut se comporter comme électro-positif lorsqu'il est préalablement combiné avec tel corps en particulier, et 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, de deux corps combinés, est électro-négatif *par rapport à l'autre*. On vient de voir, par exemple, que l'oxygène est électro-négatif par rapport à l'hydrogène.

L'expérience précédente est une véritable *analyse* de l'eau, c'est-à-dire une séparation des éléments qui la constituent. — Faraday, qui a spécialement étudié ce genre d'analyse, lui a donné le nom d'*électrolyse* (ἤλεκτρον, électricité; λύειν, décomposer). Il a nommé *électrode* (ἤλεκτρον, électricité; ὁδός, passage) les surfaces des deux conducteurs qui servent au passage du courant au travers des corps soumis à la décomposition: l'*électrode positive* correspond au pôle positif; l'*électrode négative*, au pôle négatif. La substance qui éprouve la décomposition a reçu elle-même le nom d'*électrolyte*. — Ces dénominations dispensent de plus longues circonlocutions.

529. **Décomposition des composés binaires.** — La plupart des composés dans lesquels la chimie a reconnu l'existence de deux corps simples, et qu'on nomme *composés binaires*, peuvent être décomposés comme l'eau. La plus célèbre de ces décompositions est celle qui conduisit Davy à la découverte des métaux alcalins. — Davy plaça, entre deux fils de platine fixés aux pôles d'une pile à auge de deux mille couples (517), un fragment de potasse humide: il vit apparaître, au pôle négatif, des globules d'un métal brillant, qui brûlait avec de petites explosions; au pôle positif, se dégageait de l'oxygène. Le métal que Davy avait isolé, mais qui ne pouvait se conserver ni à l'air ni en présence de l'eau, en raison de son affinité pour l'oxygène, reçut le nom de potassium. — La même expérience démontra que la soude est formée par un métal, le sodium, uni à l'oxygène.

Pour décomposer la potasse, on emploie aujourd'hui le procédé suivant, qui est dû à Seebeck. — On pratique une cavité dans un morceau de potasse M (fig. 416), de manière à lui donner la forme d'une cou-

pelle, qu'on place sur une lame de platine AB communiquant avec le pôle positif de la pile; un globule de mercure N, placé dans la cavité,

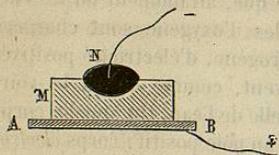


Fig. 416. — Décomposition de la potasse par la pile.

reçoit le fil qui vient du pôle négatif, en sorte que la surface inférieure du mercure est l'électrode négative. Le courant traverse la potasse, qu'on a eu soin d'humecter légèrement, et met en liberté du potassium à la surface de contact de la potasse et du mercure; il se forme alors un amalgame, moins oxydable à l'air que le potassium lui-même.

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. — Des résultats obtenus dans toutes ces expériences, on déduit les conclusions générales suivantes:

L'oxygène est électro-négatif par rapport à tous les autres corps simples, métalloïdes ou métaux.

Les métalloïdes sont électro-négatifs par rapport à l'hydrogène et aux métaux.

Quant aux combinaisons binaires formées de deux métalloïdes autres que l'oxygène, c'est à l'expérience à apprendre quel est celui de leurs éléments qui est électro-négatif par rapport à l'autre.

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

L'art de la galvanoplastie, sur lequel nous reviendrons plus loin, offre un exemple de ce genre d'actions: une solution de sulfate de cuivre étant soumise à l'action d'un courant, on voit le cuivre se déposer sur l'électrode négative. — Si l'électrode positive est formée par un corps inattaquable, comme une lame de platine, on y observe un dégagement d'oxygène, et on peut constater la présence de l'acide dans le liquide environnant.

Pour certains sels, comme les sels de potasse ou de soude, les résultats sont un peu différents: nous reviendrons plus loin sur ce sujet (555).

551. **Théorie de Grotthus.** — Il est nécessaire, avant d'aller plus loin, d'expliquer une particularité qu'on observe dans toutes les actions électro-chimiques. Lorsqu'on décompose un composé quelconque par un courant, les produits de l'électrolyse apparaissent exclusivement

à la surface des électrodes; on n'aperçoit, dans l'intervalle qui sépare les électrodes, aucune trace de décomposition.

Voici l'explication qui en a été donnée par Grotthus, en 1806. — Dès que le courant est établi dans une masse d'eau, par exemple, placée entre deux électrodes P et N (fig. 417), les molécules d'eau qui sont placées entre elles se disposent d'abord de façon à tourner leur hydrogène H vers le pôle négatif N, et leur oxygène O vers le pôle positif P.

Puis l'action du pôle négatif met en liberté l'hydrogène de la molécule d'eau qui est en contact avec elle; le départ de cette molécule d'hydrogène rend libre une molécule d'oxygène, qui se combine avec l'hydrogène de la molécule d'eau voisine, et ainsi de proche en proche (de droite à gauche, dans la figure actuelle), jusqu'au pôle positif où une molécule d'oxygène devenue libre se dégage. — Les molécules d'eau ainsi reformées s'orientent comme les molécules primitives, et les mêmes phénomènes se continuent indéfiniment.

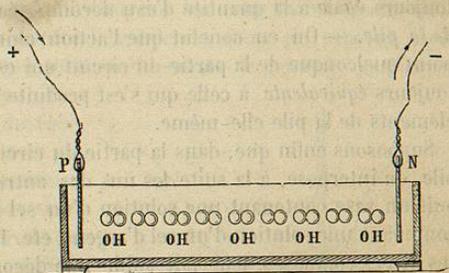


Fig. 417. — Théorie de Grotthus.

Cette théorie s'applique également, soit à la décomposition des composés binaires en général, soit à la décomposition des sels. — Pour les composés binaires, elle est applicable sans modification. Dans chacun de ces composés, l'élément électro-négatif se comporte comme nous venons de le voir pour l'oxygène dans la décomposition de l'eau; l'élément électro-positif se comporte comme l'hydrogène. — Quant aux sels oxygénés, il faut admettre que chacune des molécules composées se sépare, par l'électrolyse, en deux parties, qui peuvent être formées elles-mêmes de plusieurs corps simples. Pour le sulfate de cuivre, par exemple, chaque molécule du sel donnera naissance, d'une part, à du cuivre; d'autre part, à de l'oxygène et à de l'acide sulfurique, dont la réunion représente l'élément électro-négatif du sel. Les échanges réciproques ayant lieu, ici encore, entre toutes les molécules voisines, on verra se déposer du cuivre au pôle négatif; au pôle positif, on observera un dégagement d'oxygène, et la liqueur prendra une réaction acide, par l'acide sulfurique mis en liberté.

552. **Loi de Faraday. — Équivalents électriques des divers corps.** — Les expériences de Faraday ont montré que, si un voltamètre à eau est placé dans le circuit d'une pile, et si l'on mesure, d'une part, la quantité d'eau décomposée en un certain temps dans le voltamètre, d'autre part, la quantité d'eau décomposée pendant le même