ÉLECTROCHIMIE. — *Sur des piles à électrodes identiques inaltérables.*

Note de M. VASILESCO KARPEN, présentée par M. Paul Janet.

Dans la séance du 7 mai 1926, j'ai présenté à la Société française de Physique, comme semblant, dans un cas particulier, en désaccord avec le principe de Carnot, entre autres, une pile formée d'une solution saturée de soude caustique, dans laquelle plongeait entièrement une lame de platine (I) constituant l'électrode négative, tandis qu'une lame identique (II) n'était que partiellement immergée et constituait l'électrode positive. La pile datait de Décembre 1924, sa f. é. m. était d'environ 0,7 volt.

Dans la suite, j'ai continué avec des piles analogues, des expériences tendant à vérifier que, pendant leur fonctionnement, il ne se produisait aucune réaction chimique entre les éléments dont elles sont formées, expériences dont voici les résultats :

a. Le courant et la quantité d'électricité produits par ces piles, ainsi que leur polarisation, sont en tout analogues au courant et à la quantité d'électricité reçus par un voltamètre et à sa polarisation, quand on lui applique une tension insuffisante pour produire l'électrolyse.

Pour des électrodes formées de rubans de platine platiné de $800 \times 5 \times 0,01$ mm, et pour une décharge de 2 heures, au bout de laquelle la polarisation atteint 99 pour 100 de la valeur initiale de la f. é. m. (un demi-volt), la quantité d'électricité débitée est de l'ordre du coulomb, correspondant à une énergie développée d'environ 400 000 ergs.

Il faut ensuite laisser une vingtaine d'heures la pile en circuit ouvert, pour que la polarisation disparaisse et que la f. é. m. recouvre sa valeur primitive. On peut répéter autant que l'on veut ce cycle, sans observer aucune fatigue de la pile, mais la quantité d'électricité débitée reste petite et il est difficile de constater, par des pesées, que le poids des électrodes n'a pas varié de la valeur correspondant à la quantité d'électricité débitée. J'ai alors fait passer longuement des courants de plusieurs milliampères par centimètre carré d'électrode, dans le sens de la f. é. m., en appliquant aux bornes une tension convenable, sans observer aucune variation du poids des électrodes.

b. La polarisation rapide et presque complète de la pile est un indice de l'absence de réaction. Si l'on remplace l'électrode (I) par une lame en métal attaquable, du zinc par exemple, la f. é. m. augmente de la différence de potentiel entre platine et zinc, mais le courant permanent de la pile

devient incomparablement plus grand, l'électrode attaquée se polarisant peu. La quantité de zinc dissous correspond à la quantité d'électricité débitée.

c. Pour des électrodes de forme quelconque, l'électrode négative étant complètement immergée, la f. é. m. dépend, en première approximation, du rapport ρ de la longueur de la courbe suivant laquelle la surface du liquide coupe la surface de l'électrode positive, à l'aire de la surface mouillée de cette électrode.

La f. é. m. est maximum lorsque l'électrode positive touche à peine la surface du liquide, elle diminue à mesure qu'on enfonce cette électrode et s'annule lorsque le rapport ρ devient très petit. A chaque enfoncement de l'électrode il faut attendre un temps suffisant, pour que la f. é. m. s'établisse à la valeur correspondant à la nouvelle position de l'électrode.

On observe une f. é. m. entre deux électrodes incomplètement immergées, mais dont le rapport ρ est différent, l'électrode positive étant celle pour laquelle ce rapport est le plus grand.

d. L'agitation des électrodes fait baisser la f. é. m. d'autant plus qu'elle est plus violente, ce qui ne se produit pas si la f. é. m. est due à une attaque des électrodes, comme c'est le cas pour l'électrode de zinc.

e. La f. é. m. dépend du traitement physique qu'ont subi les électrodes : écrouissage, recuit, polissage, platinage, etc. La f. é. m. dépend donc de l'état de la surface des électrodes, elle ne varie ni avec le temps, ni avec le passage du courant, ce qui n'arriverait pas si la surface des électrodes était tant soit peu attaquée.

f. La f. é. m. varie beaucoup avec la concentration de la solution alcaline dans laquelle plongent les électrodes ; si au lieu d'être saturée la solution n'est qu'à demi saturée, la f. é. m. se réduit au dixième.

Ce fait ne semble pas non plus compatible avec la supposition que la f. é. m. est due à une attaque des électrodes.

g. Les phénomènes décrits ci-dessus ne sont pas particuliers au platine ; on obtient des résultats analogues avec des électrodes en or et en général avec des métaux inattaquables par les alcalis, ainsi qu'avec des électrodes en charbon : graphite Acheson, charbon de cornue, coke, charbon de bois, etc. Les f. é. m. obtenues sont du même ordre de grandeur (aux environs du demi-volt), l'électrode positive étant toujours celle incomplètement immergée.

Il semble bien difficile d'admettre que des corps aussi différents puissent donner lieu, avec la solution de soude, à des réactions correspondant à des

f. é. m. du même ordre de grandeur. En l'admettant il faudrait encore expliquer le mécanisme de production de la f. é. m. ; aucune théorie existante ne permet de le faire.

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur l'effet de soupape présenté par une anode au silicium et son mécanisme.* Note (1) de M. **RENÉ AUDUBERT**, présentée par M. G. Urbain.

On réalise facilement une cellule électrolytique possédant une conductibilité unilatérale (effet de soupape) en associant à une électrode indifférente un métal (Al, Mg, Ta, Mo, Tu, etc.) donnant lieu par polarisation anodique à une couche de passage de haute résistance. Une anode de silicium utilisée soit à l'état pur, soit à l'état d'alliage dans un électrolyte quelconque : acide ou alcalin, présente cette propriété à un très haut degré.

On apprécie l'effet de soupape en mesurant le rapport $\frac{I_m}{I_{eff}}$ de l'intensité dans un ampèremètre continu à l'intensité dans un ampèremètre alternatif. Une cellule-à électrode de silicium fonctionne pour des valeurs de $\frac{I_m}{I_{eff}}$ très voisines de la valeur théorique. En outre, contrairement à ce qui s'observe avec la plupart des cellules, l'effet de redressement est peu sensible à une élévation de température, même au voisinage de 100°. Le rendement énergétique, faible dans la plupart des cas (pour Al par exemple il ne dépasse pas 15 pour 100), peut atteindre 50 pour 100 avec le silicium ou les alliages de celui-ci en solution acide et lorsque la réactance du circuit est voisine de zéro, c'est-à-dire pour $L\omega = \frac{1}{C\omega}$, où L représente la self, ω la pulsation et C la capacité de la pellicule de haute résistance (environ 2,5 microfarads par centimètre carré).

A titre d'indication, les figures 1 et 2 représentent respectivement deux oscillogrammes relevés en redressant les deux alternances d'un courant 42 périodes avec 0,01 et 0,06 henry.

En ce qui concerne le mécanisme on peut penser que, par polarisation anodique, l'électrode de silicium s'oxyde et se recouvre d'une couche de silice qui, en raison de sa résistance élevée, s'oppose au passage du courant. Lors de la polarité inverse, l'hydrogène cathodique réduit plus ou

(1) Séance du 10 octobre 1927.