

This paper is in a collection of

“Historic Papers in Electrochemistry”

which is part of

**Electrochemical Science and Technology Information
Resource (ESTIR)**

(<http://electrochem.cwru.edu/estir/>)

COMPTES RENDUS
HEBDOMADAIRES
DES SÉANCES
DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,

PUBLIÉS,

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835,

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS.

TOME CENT-QUARANTE-NEUVIÈME.

JUILLET — DÉCEMBRE 1909.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE
DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1909

portes commensaux émigrent en même temps que les Fourmis et commencent à partir dès le début du déménagement; ils suivent le même chemin que les Fourmis et savent parfaitement s'y orienter, même quand ces dernières sont absentes.

ÉLECTRICITÉ. — *Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte.* Note de M. Gouy.

On admet généralement que, lorsqu'on électrise un électrolyte, il s'accumule à sa surface des ions, qui forment écran électrique. Cette idée de la charge superficielle, qui paraît d'abord très plausible, conduit pourtant à des contradictions singulières. Ainsi, par exemple, il est facile de voir qu'une petite charge ne fait pas varier la concentration de l'électrolyte à l'intérieur, aux quantités du deuxième ordre près ⁽¹⁾, ce qui est paradoxal, puisque les ions accumulés à la surface sont soustraits à la masse liquide.

Un examen plus attentif montre que la charge ne peut être purement superficielle. En effet les ions sont soumis, en outre des forces électriques qui tendent à les accumuler à la surface, à la pression osmotique qui tend à rétablir l'homogénéité ⁽²⁾. Il en résulte un état d'équilibre que nous allons calculer, en nous servant des unités électrostatiques.

Soient ν_c, ν'_c, \dots et ν_a, ν'_a, \dots les valences des cathions et des anions; N_c, N'_c, \dots et N_a, N'_a sont les nombres d'ions-grammes par unité de volume,

⁽¹⁾ Considérons en effet deux plateaux d'un même métal, placés à petite distance de la surface d'un électrolyte, et formant ainsi deux condensateurs identiques. Soient V_1 et V_2 les potentiels des deux plateaux, Q et $-Q$ leurs charges, p la pression osmotique. On peut faire varier Q en fournissant le travail $(V_1 - V_2) dQ$, et faire varier la concentration en introduisant le volume $d\nu$ du dissolvant, et fournissant le travail $-p d\nu$. D'où il vient

$$\frac{\partial(V_1 - V_2)}{\partial\nu} = -\frac{\partial p}{\partial Q}.$$

Mais, si $Q = 0$, on a $V_1 = V_2$, et par suite

$$\frac{dp}{dQ} = 0.$$

La concentration reste donc invariable quand on produit les charges dQ et $-dQ$.

⁽²⁾ Nous faisons abstraction des forces non électriques qui tendraient à attirer les ions à la surface ou à les en éloigner.

loin de la surface. A la distance x de la surface, ces nombres deviennent $N_c U_c$, $N'_c U'_c$, ... et $N_a U_a$, $N'_a U'_a$, Soient ρ la densité électrique au point (x), et m la charge de 1^{er} d'ions-hydrogène. On a

$$(1) \quad \rho = m(N_c U_c \nu_c + N'_c U'_c \nu'_c + \dots - N_a U_a \nu_a - N'_a U'_a \nu'_a - \dots).$$

Posons

$$q = \int_x^\infty \rho dx.$$

Les forces étant comptées positivement dans le sens des x croissants, la force électrique qui agit sur les cathions d'une certaine espèce, contenus dans la couche dx , est $-\frac{4\pi}{K} q m N_c U_c \nu_c dx$, en appelant K le pouvoir inducteur, qui est une constante pour les solutions étendues. La force osmotique qui s'exerce sur ces cathions de la part de ceux de même espèce est $-RT N_c \frac{dU_c}{dx} dx$. Il en est de même pour les anions au signe près, et on a les équations d'équilibre

$$(2) \quad \frac{4\pi m q}{KRT} = -\frac{1}{U_c \nu_c} \frac{dU_c}{dx} = \frac{1}{U_a \nu_a} \frac{dU_a}{dx}.$$

Écrivons toutes les équations telles que (2); il en résulte

$$(3) \quad U_c^{\frac{1}{\nu_c}} = U'_c{}^{\frac{1}{\nu'_c}} = \dots = U_a^{-\frac{1}{\nu_a}} = U'_a{}^{-\frac{1}{\nu'_a}} = \dots$$

et

$$(4) \quad N_c(U_c - 1) + N'_c(U'_c - 1) + \dots + N_a(U_a - 1) + N'_a(U'_a - 1) + \dots = \frac{2\pi}{KRT} q^2.$$

Les équations (3) et (4) donneront tous les u en fonction de q . Nous nous bornerons ici à en déduire que, s'il s'agit d'une solution aqueuse modérément diluée, les ions propres de l'eau seront en proportion négligeable partout comme à l'intérieur, et nous considérerons désormais un seul cathion et un seul anion, en regardant tous les N comme nuls, sauf N_c et N_a ; nous désignerons par C le produit $N_c \nu_c$ ou $N_a \nu_a$.

Les équations (3) et (4) donnent alors pour $U_c - 1$ deux valeurs de signes contraires se réduisant à zéro pour x infini, et l'on choisit celle qui est du signe de q_0 (1). On peut alors calculer x en fonction de U_c , d'où U_c

(1) L'indice 0 caractérise les valeurs pour $x = 0$, c'est-à-dire à la surface; q_0 est donc la charge totale par unité de surface.

et U_a en fonction de x . On reconnaît que les courbes qui représentent U_c et U_a éprouvent une simple translation parallèlement à l'axe des x , si q_0 vient à changer.

Les formules sont très simples quand $U_c - 1$ et $U_a - 1$ sont très petits, ce qui arrive, pour des solutions centinormales ou moins diluées, lorsque q_0 est inférieur à 10 unités électrostatiques, ce qui est une charge modérée de condensateur.

On a alors sensiblement, en posant

$$(5) \quad \left\{ \begin{aligned} a &= \frac{1}{2m} \sqrt{\frac{KRT}{C\pi(\nu_c + \nu_a)}}, \\ q &= q_0 e^{-\frac{x}{a}} \quad \text{et} \quad \rho = \frac{q_0}{a} e^{-\frac{x}{a}}, \\ \frac{U_c - 1}{\nu_c} &= -\frac{U_a - 1}{\nu_a} = q \sqrt{\frac{4\pi}{CKRT(\nu_c + \nu_a)}}. \end{aligned} \right.$$

On voit qu'une charge moyenne ou petite consiste en *une légère condensation des ions d'un certain signe et une légère raréfaction des ions de signe opposé*, toutes deux s'annulant asymptotiquement quand on s'éloigne de la surface.

La distance ϵ du *centre de gravité* de la charge à la surface est égale à a , ce qui donne, en microns (1) :

Solution décinormale (en ions)	0,00096
Solution millinormale	0,0096
Eau pure de Kohlrausch	1,01

Les intervalles que nous avons à considérer sont donc, pour les solutions étendues, bien supérieurs aux intervalles moléculaires (2). Au point de vue du potentiel, la charge agit comme si elle était concentrée en son centre de gravité. Il doit donc en résulter une diminution de la capacité du condensateur, qui serait probablement mesurable avec certains liquides.

Nous pouvons calculer aussi les nombres n_c et n_a d'ions-grammes qui sont soustraits à la masse liquide, en raison de la charge et par unité de

(1) Voici les données : $K = 80$; $R = 8,28 \cdot 10^7$; $T = 291$; $m = 2,90 \cdot 10^{14}$; C vaut 10^{-4} pour la solution décinormale et $0,9 \cdot 10^{-10}$ pour l'eau pure; $\nu_c + \nu_a = 2$.

(2) D'après le nombre donné par MM. Jean Perrin et Dabrowski pour la constante d'Avogadro (*Comptes rendus*, 6 sept. 1909), 1^{mol} d'eau occupe un cube de $0^{\mu},0003$ de côté.

surface. On trouve, pour une solution diluée et entièrement dissociée,

$$n_c + n_a = \frac{q_0^2}{2m} \sqrt{\frac{\pi}{CKRT(\nu_c + \nu_a)}} \quad \text{et} \quad n_c \nu_c - n_a \nu_a = \frac{q_0}{m}.$$

La première de ces équations fournit l'explication du paradoxe signalé plus haut.

En ne se restreignant pas au cas de charges modérées, on trouve l'expression générale

$$\varepsilon = \frac{1}{q_0} \frac{KRT}{4\pi m \nu_c} \text{Log nép. } U_{c0} = - \frac{1}{q_0} \frac{KRT}{4\pi m \nu_a} \text{Log nép. } U_{a0},$$

et l'on peut calculer aisément les expressions de U_c , U_a , N_c et N_a lorsque le rapport des valences est $\frac{1}{2}$, 1 ou 2. Ces formules sont souvent d'une interprétation physique plus difficile que les précédentes, car on arrive à considérer des intervalles inférieurs aux distances moléculaires; ainsi ε tend vers zéro quand la charge croît sans limite. Il paraît en résulter que, *pour de fortes charges*, la presque totalité de la charge doit réellement être accumulée à la surface, conformément à l'opinion commune. Ce n'est du reste que pour les phénomènes de polarisation qu'on est amené à envisager des charges aussi considérables.

Si l'on veut s'occuper des liquides extrêmement pauvres en ions, il faut rechercher vers quelles limites tendent les formules quand C tend vers zéro, la charge restant constante. La valeur de ε finit par être proportionnelle à $\text{Log} \frac{1}{C}$, et croît donc sans limite. Au voisinage de la surface, tant que ρ est un peu grand, sa valeur ne dépend plus de C ; à la surface même, ρ_0 vaut $\frac{2\pi m \nu_c}{KRT} q_0^2$ ou $-\frac{2\pi m \nu_a}{KRT} q_0^2$, suivant son signe, ce qui donnerait $9,4 \cdot 10^3$ avec les données précédentes et une charge d'une unité.

M. E.-L. BOUVIER fait hommage à l'Académie d'un Mémoire sur les *Pénéides et Sténopides* recueillis dans l'Atlantique tropical américain au cours des campagnes du *Blake* en 1877-1878.

M. H. POINCARÉ fait hommage à l'Académie de l'*Annuaire du Bureau des Longitudes* pour 1910.