



HAL
open science

Contribution à la théorie de l'électrolyse par courants alternatifs

Ricardo Malagoli

► **To cite this version:**

Ricardo Malagoli. Contribution à la théorie de l'électrolyse par courants alternatifs. *J. Phys. Theor. Appl.*, 1893, 2 (1), pp.370-376. 10.1051/jphystap:018930020037001 . jpa-00239739

HAL Id: jpa-00239739

<https://hal.science/jpa-00239739>

Submitted on 1 Jan 1893

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**CONTRIBUTION A LA THÉORIE DE L'ÉLECTROLYSE
PAR COURANTS ALTERNATIFS;**

PAR M. RICARDO MALAGOLI (2).

1. En 1891, M. Mengarini a publié sur ce sujet une théorie dont le principe fondamental seul peut être conservé. Il consiste à admettre que les phénomènes d'électrolyse produits par les courants alternatifs doivent être considérés comme une succession d'autant d'électrolyses élémentaires, qu'il y a d'alternances du courant. Il est donc nécessaire d'étudier le phénomène élémentaire en appliquant à une seule alternance les lois bien connues de l'électrolyse; puis d'intégrer par rapport au nombre des alternances que le courant fait dans un temps quelconque.

2. Supposons qu'on dirige un courant alternatif à travers un voltamètre ayant ses électrodes égales et inattaquables par l'électrolyte et par les éléments de sa décomposition.

Puisque l'on n'a pas de formule pour exprimer les valeurs de la force électromotrice de polarisation d'un voltamètre même après qu'elle a atteint son maximum, il n'est pas possible d'appliquer le calcul pour déterminer la forme de *la courbe de régime de la force électromotrice de polarisation du voltamètre*.

La méthode que j'ai suivie pour cette détermination a été for-

(1) MASCART, *Journ. de Phys.* (1), t. III, p. 310.

(2) Résumé par l'auteur d'un Mémoire publié dans *La Lumière électrique*, t. XLVII, n° 10 et 13; 1893.

cément une investigation minutieuse de plusieurs cas particuliers.

Si $2T$ est la période du courant alternatif,

$$\int_0^T I dt$$

est la quantité sq (s indiquant la surface active de chaque électrode) d'électricité qui passe dans le voltamètre pendant la demi-période; et puisque pour le même voltamètre et pour un électrolyte donné, la force électromotrice de polarisation est fonction seulement de q , nos considérations doivent se rapporter à cet élément.

Si q_0 représente la quantité d'électricité qui doit traverser la surface de 1^{mm^2} de chaque électrode pour que le voltamètre atteigne son maximum de polarisation et si τ est l'intervalle de temps au bout duquel l'intensité I arrive à produire ce maximum, les différents cas qui peuvent se présenter sont

$$\begin{array}{ll} q < q_0, & \tau > T, \\ q_0 < q < 2q_0, & \frac{T}{2} < \tau < T, \\ q = 2q_0, & \tau = \frac{T}{2}, \\ q > 2q_0, & \tau < \frac{T}{2}. \end{array}$$

Dans les trois premiers cas il n'y a pas de décomposition électrolytique. Le voltamètre a pourtant une polarisation variable et, si l'on veut seulement tenir compte de la *forme stable de la courbe de régime de polarisation*, il en résulte qu'au commencement et à la fin de chaque alternance on a des polarités égales et de signe contraire, et que la polarité nulle correspond à l'instant $\frac{T}{2}$; de sorte que la première moitié de sq est employée à dépolariser le voltamètre et la seconde moitié à le polariser en sens contraire.

Si $q = 2q_0$ la polarisation initiale et la finale sont égales au maximum. Lorsqu'il n'y a pas d'électrolyse la courbe de polarisation est donc décalée d'un quart de période par rapport à celle de l'intensité du courant.

Si $q > 2q_0$, posant (comme on a dit)

$$sq_0 = \int_0^{\tau} I dt,$$

dans l'intervalle de 0 à τ le voltamètre sera dépolarisé, et si

$$2sq_0 = \int_0^{\tau'} I dt,$$

dans l'intervalle de τ à τ' , le voltamètre acquerra la polarité contraire à l'initiale; et dans l'intervalle de τ' à T de la phase élémentaire la décomposition électrolytique demeure possible. La courbe de polarisation aura donc, dans ce cas, un maximum à l'instant initial de chaque phase, et prendra le maximum de nom contraire après le temps τ' , en le conservant jusqu'à l'instant T. Cette courbe a donc un décalage de τ par rapport à la courbe de l'intensité du courant, et ce décalage sera d'autant plus petit que q est plus grand.

3. Pour trouver les lois du phénomène il suffit de déterminer théoriquement la quantité de produits qui sont développés par l'électrolyse dans un intervalle de temps quelconque.

Supposons ici seulement (cas idéal)

$$I = A \sin \frac{\pi t}{T}.$$

Si le régime stable de la polarisation est déjà obtenu, l'instant τ' de la phase élémentaire au bout duquel l'électrolyse commencera est déterminé par

$$2sq_0 = A \int_0^{\tau'} \sin \frac{\pi t}{T} dt,$$

d'où

$$\tau' = \frac{T}{\pi} \arccos \left(1 - \frac{2s\pi q_0}{AT} \right).$$

D'autre part, la quantité d'électricité à laquelle est proportionnelle le travail électrolytique, pendant la phase élémentaire du courant, est

$$Q_0 = \int_{\tau'}^T I dt = A \int_{\tau'}^T \sin \frac{\pi t}{T} dt = \frac{2AT}{\pi} \left(1 - \frac{s\pi q_0}{AT} \right).$$

En posant $\frac{I}{\pi} = n$, la quantité d'électricité qui pendant l'unité de temps traverse le voltamètre ayant le maximum de polarisation et donnant lieu à la production d'un travail électrolytique qu'on peut utiliser sera donc

$$\frac{2A}{\pi} \left(1 - \frac{\pi s g_0 n}{A} \right).$$

Finalement, si le phénomène dure Θ secondes et si k est l'équivalent électrochimique, la quantité de produits mis en liberté dans le voltamètre sera représentée par

$$Q = \frac{2A\Theta k}{\pi} \left(1 - \frac{\pi s g_0 n}{A} \right).$$

4. Donnons maintenant les résultats qui sont contenus dans la formule précédente, et qui sont (comme je l'ai montré dans le Mémoire) généraux. Il est bon de supposer que le courant parcourant le voltamètre est fourni par un transformateur alimenté par un alternateur quelconque, de façon que l'on peut admettre que le nombre d'alternances et les maxima de l'intensité du courant sont des variables indépendantes.

De la formule précédente, en remarquant qu'une valeur négative de Q n'a aucune signification, et posant

$$\frac{A}{s} = \delta,$$

nous pouvons conclure :

I. A chaque valeur de n correspond une valeur de la densité maxima δ du courant sur les électrodes, déterminée par

$$1 - \frac{\pi g_0 n}{\delta} = 0,$$

pour laquelle, ainsi que pour toute valeur inférieure, l'électrolyse est impossible.

II. Pour chaque valeur δ' du maximum de la densité du courant, supérieure à la limite précédente correspondant à une valeur fixe de n , le phénomène de l'électrolyse se produit encore même pour une fréquence plus grande du courant, mais il existe une limite

maxima n_0 , déterminée par

$$1 - \frac{\pi q_0 n_0}{\delta^2} = 0,$$

à partir de laquelle l'électrolyse cesse et demeure impossible pour toute valeur plus grande que n_0 .

III. Ces limites dépendent de q_0 et diffèrent également avec la nature de l'électrolyte.

IV. Si l'on admet que la nature des électrodes n'a aucune influence sur la valeur de la force électromotrice de polarisation du voltamètre, pourvu qu'elles ne soient attaquables ni par l'électrolyte, ni par ses éléments, on en infère que les limites en question sont également indépendantes de la nature des électrodes.

V. Si l'on fait varier la surface des deux électrodes ainsi que la fréquence, de façon que le produit sn reste constant, la quantité de produits obtenus par la décomposition de l'électrolyte restera constante.

VI. Si l'on fait varier seulement les maxima de l'intensité du courant, les variations résultantes des produits ne sont pas proportionnelles.

VII. Si l'on fait varier proportionnellement les maxima de l'intensité et la surface des électrodes ou la fréquence du courant, les variations correspondantes de la quantité d'électrolyte décomposé ne sont pas (dans le cas général) rigoureusement proportionnelles.

VIII. Si l'on fait varier seulement la surface des électrodes ou la fréquence du courant, les produits obtenus varient en sens contraire.

IX. Si le courant est redressé, le régime stable de la polarisation est (comme pour le courant continu) représenté par une droite parallèle à l'axe des temps et, dans ce cas, les produits obtenus sont proportionnels à la quantité d'électricité totale traversant le voltamètre, celle qui sera employée pour la polarisation du voltamètre étant négligeable. Il en résulte que dans ce cas

la quantité d'électrolyte décomposée est plus grande que celle qui correspond au courant alternatif.

X. Si sur un même circuit on dispose plusieurs voltamètres égaux à électrodes inattaquables, et contenant des électrolytes différents, la quantité de produits obtenus dans chaque voltamètre ne suit pas les lois de Faraday pour l'électrolyse ordinaire puisque les quantités d'électricité dépensées dans les polarisations et dé-polarisations des voltamètres sont différentes.

§. Toutes les lois expérimentales déterminées par M. Mengarini rentrent dans celles énoncées plus haut, en exceptant toutefois celle relative à la nature des électrodes, dont l'importance n'est du reste pas essentielle.

6. La formule que nous avons déterminée

$$Q = \frac{2 \Lambda \Theta k}{\pi} \left(1 - \frac{\pi s q_0 n}{\Lambda} \right),$$

et qui exprime la quantité de produits qui est mise en liberté pendant le temps Θ sous l'action du courant

$$I = A \sin \frac{\pi t}{T},$$

peut être considérée maintenant comme l'interprétation pure et simple des résultats expérimentaux obtenus, et nous pouvons chercher une forme plus simple.

La quantité d'électricité qui traverse le voltamètre pendant une seule phase du courant est donnée par

$$Q_e = \int_0^T i dt = \frac{2 \Lambda T}{\pi} = \frac{2 \Lambda}{n \pi}.$$

Substituant dans l'expression de Q , nous aurons

$$Q = \Theta n k (Q_e - 2 s q_0),$$

et comme $s q_0$ représente la quantité d'électricité qui doit traverser le voltamètre pour lui permettre d'atteindre le maximum de polarisation, si nous désignons cette quantité par Q_0 , la for-

mule deviendra

$$Q = \Theta nk(Q_e - 2Q_0),$$

où Θn représente le nombre d'alternances contenues dans l'intervalle de temps considéré.

Cette nouvelle forme montre que :

La condition nécessaire et suffisante pour que le phénomène de l'électrolyse à courants alternatifs soit possible est que la quantité d'électricité qui traverse le voltamètre pendant une seule alternance du courant soit supérieure au double de celle qui est nécessaire pour communiquer au voltamètre le maximum de polarisation. La production électrolytique cesse dès que ces deux quantités sont égales, et la quantité d'électrolyte décomposée est proportionnelle à la différence de ces mêmes quantités.

O. WIENER. — Darstellung gekrümmter Lichtstrahlen und Verwerthung derselben zur Untersuchung von Diffusion und Wärmeleitung (Production des rayons curvilignes de lumière. Application à l'étude de la diffusion et de la conductibilité calorifique); *Wied. Ann.*, t. XLIX, p. 105; 1893.

Nous avons indiqué, M. Perot et moi-même, la possibilité d'appliquer, à l'étude des lois de la diffusion, l'observation de la trajectoire curviligne d'un rayon lumineux dans un système constitué par deux liquides miscibles superposés (1). La méthode beaucoup plus sensible de M. Wiener dérive du même principe : elle consiste à projeter sur un écran, au moyen d'une lentille à court foyer, et à travers une cuve à faces parallèles de peu d'épaisseur, contenant les liquides, l'image d'une fente inclinée à 45° (2). De

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, sept. 1892. M. Wiener avait imaginé de son côté de rendre visible par fluorescence la trajectoire lumineuse dans les liquides et a, en février 1892, reproduit ses expériences devant la Société des Sciences naturelles d'Aix-la-Chapelle. Nos premières observations remontent à 1889. (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. CIX), et nos expériences ont été répétées en avril 1891 devant la Société scientifique et industrielle de Marseille.

(2) Nous avons trouvé plus commode, en cherchant à répéter cette expérience, de concentrer la lumière sur un trou et de limiter le faisceau divergent qui en