

## L'ADSORPTION DE CATIONS PAR LE CHARBON ACTIF. CONFIRMATIONS EXPÉRIMENTALES.

par J. PALACIOS et M. T. VIGÓN

(Septembre, 1945)

I. Objet du travail. Il y a quelque temps qu'on emploie dans la technique, des piles à électrode de charbon actif; cependant la connaissance scientifique et théorique de son action est encore à ses débuts. D'après les théories classiques de l'Électrochimie et malgré que le carbone ne puisse former aucun ion, on pensait qu'il fonctionnait comme une électrode d'oxygène: celui-ci est adsorbé par le carbone et pendant le fonctionnement de la pile il passe à ion  $\text{OH}^-$ , ou encore, selon la composition de l'électrolyte, d'autres procédés d'oxydation pourront avoir lieu et, en tout cas, on vérifie celui qui exige le potentiel le plus bas.

D'après la théorie de l'origine des potentiels exposée par M. R. Salcedo dans sa thèse, l'action du charbon actif a une explication simple. Supposons une électrode de la substance en question plongée dans une solution contenant des ions. Le charbon actif adsorbe les ions positifs et prend un potentiel  $+V$  déterminé par l'équilibre entre les forces d'adsorption et la repulsion électrostatique des ions adsorbés. Quand on ferme le circuit avec une barre métallique plongée dans la même solution, si le potentiel  $+V'$ , acquis par celle-ci est plus petit, il y aura lieu un courant qui transporte des électrons vers l'électrode de charbon actif, ce qui permet que l'adsorption se poursuive à la raison d'un cation par chaque électron qui circule dans le circuit extérieur. Les cations adsorbés, quand ils s'unissent aux électrons, forment des atomes neutres qui restent dans la couche superficielle de charbon actif, en affaiblissant son activité d'adsorption, et le courant finira quand cette couche sera saturée.

Ceci-étant, une électrode de charbon actif n'est pas une électrode d'oxygène et doit fonctionner aussi bien en absence de celui-ci. En tout cas l'oxygène peut avoir, sans aucun doute, une action sur les ions adsorbés et de là, les deux problèmes que nous nous sommes proposés :

1) Vérifier si une pile d'adsorption à électrode de charbon actif peut donner de courant en absence totale d'oxygène et 2) étudier l'influence de l'oxygène dans son fonctionnement. Cependant, avant d'exposer nos résultats expérimentaux, nous nous permettrons quelques considérations théoriques.

2. Calcul de la f. e. m. d'une pile d'adsorption en fonction de la quantité d'électricité déjà fournie. Le comportement d'une électrode d'adsorption quand elle fournit du courant sera absolument différent de celui qu'on observe dans les éléments galvaniques ordinaires. En effet, dans ces derniers, la nature des électrodes ne change pas pendant le fonctionnement, si l'on néglige les phénomènes de polarisation. Par contre, dans les premiers, la partie active de la surface adsorbante s'affaiblira s'il n'y a pas une réaction secondaire la régénérant, et nous observerons une décroissance de la force électromotrice.

Soit  $s$  la surface totale de l'électrode adsorbant et  $r$  l'épaisseur de la couche superficielle; on obtient le volume actif  $v_a$  en retranchant au volume  $sr$  de la couche, le volume occupé par les atomes déjà adsorbés. Si pendant la décharge précédente,  $q$  Coulombs ont circulé, le nombre de ces atomes sera  $q/\nu F$ . Alors,  $b$  étant le volume exigé par chaque atome, on aura :

$$(1) \quad v_a = sr - b \frac{q}{\nu F} = sr(1 - \alpha q)$$

où  $\alpha$  est une constante.

Dans la thèse de M. Salcedo on a calculé le nombre de cations adsorbés et on a obtenu l'expression :

$$(2) \quad n = v_a c^+ e^{\frac{-\nu FP + \varepsilon_a}{RT}}$$

où  $n$  est le nombre de cations adsorbés,  $P$  le potentiel de l'électrode,  $\varepsilon_a$  l'énergie d'adsorption et  $c^+$  la concentration des cations dans la solution.

Portant la valeur de  $v_a$  donnée par (1) en (2) on obtient :

$$(3) \quad n = c^+ sr(1 - \alpha q) e^{\frac{-\nu FP + \varepsilon_a}{RT}}$$

et le nombre de cations adsorbés par unité de surface  $a = n/s$  sera :

$$(4) \quad a = \frac{n}{s} = c^+ r(1 - \alpha q) e^{\frac{-\nu FP + \varepsilon_a}{RT}}$$

On peut admettre que le potentiel  $P$  est proportionnel au nombre de cations adsorbés, d'où :

$$(5) \quad P = \gamma(1 - \alpha q) e^{\frac{-\nu FP}{RT}}$$

$\gamma$  étant une nouvelle constante, proportionnelle à la concentration et qui pourra dépendre de la température. Par conséquent, si  $P_1$  est le potentiel de l'autre électrode, la force électromotrice de l'élément sera :

$$(6) \quad E = P - P_1 = \gamma(1 - \alpha q) e^{\frac{-\nu F}{RT}(E + P_1)} - P_1$$

ou bien :

$$(7) \quad E = \delta(1 - \alpha q) e^{-\frac{\nu F}{RT}E} - P_1.$$

Pour obtenir les constantes  $\delta$  et  $P_1$ , remarquons que pour  $q=0$ , c'est-à-dire, quand l'électrode adsorbante est absolument pure, la force électromotrice aura la valeur initiale  $E_0$  :

$$(8) \quad E_0 = \delta e^{-\frac{\nu F}{RT}E_0} - P_1$$

et par élimination de  $\delta$  entre (7) et (8) on obtient :

$$(9) \quad E + P_1 = (E_0 + P_1)(1 - \alpha q) e^{-\frac{\nu F}{RT}(E - E_0)};$$

en outre, si on appelle  $q_m$  la capacité de l'élément, c'est-à-dire, la quantité totale d'électricité qu'il peut fournir jusqu'à l'épuisement de sa force électromotrice, on aura  $E=0$  pour  $q=q_m$ , d'où :

$$(10) \quad P_1 = (E_0 + P_1)(1 - \alpha q_m) e^{\frac{\nu F}{RT}E_0} = (E_0 + P_1)(1 - \alpha q_m) d$$

où, pour abrégé on a posé :

$$d = e^{\frac{\nu F}{RT}E_0}.$$

Portant  $P_1$  en (10) on obtient :

$$P_1 = \frac{E_0(1 - \alpha q_m) d}{1 - (1 - \alpha q_m) d}$$

et

$$P_1 + E_0 = \frac{E_0}{1 - (1 - \alpha q_m) d}$$

et alors (9) devient :

$$(11) \quad E = \frac{E_0 d}{1 - (1 - \alpha q_m) d} \left[ (1 - \alpha q) e^{-\frac{\nu F}{RT}E} - (1 - \alpha q_m) \right].$$

Les constantes  $q_m$ ,  $E_0$ , et par conséquent  $d$ , se déduisent directement de la courbe de décharge. Il suffit donc, de chercher par tâton-

nements la constante  $\alpha$ . En portant sur un graphique E en fonction de  $q$ , on obtient une courbe qui coupe l'axe des ordonnées à la distance  $E_0$  et celui des abscisses à la distance  $q_m$ .

3. Fonctionnement d'une pile d'adsorption dans le vide. Pour résoudre la première partie nous avons étudié comparativement deux piles identiques : charbon actif-solution de sulfate de zinc-zinc ; une fonction-

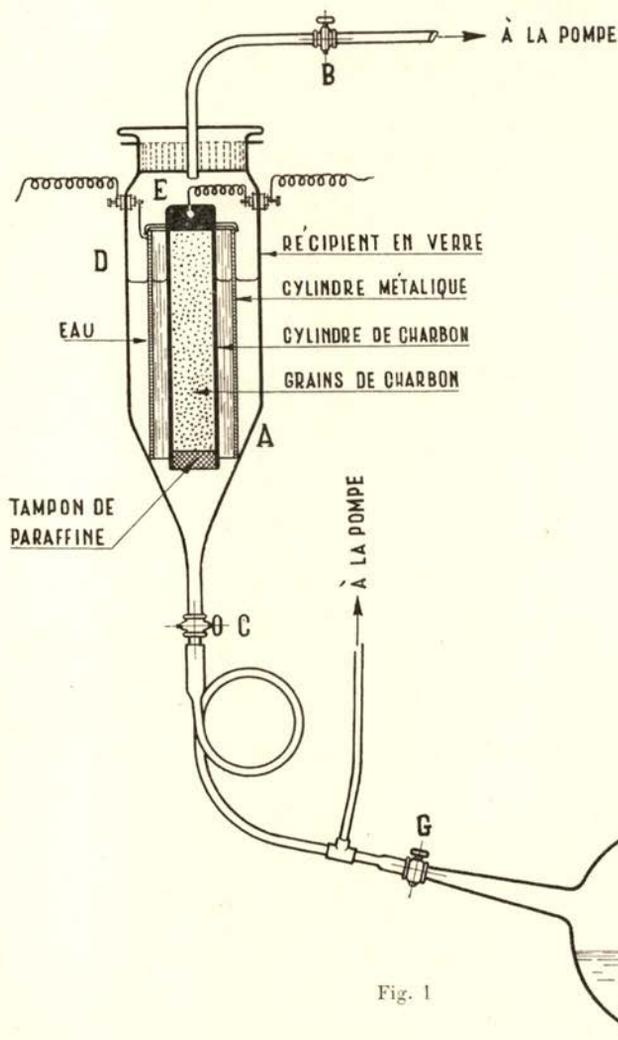


Fig. 1

la fig. 1 : le récipient en verre A, hermétiquement fermé par un bouchon en verre rodé est muni de deux robinets B et C. Le premier

nait exposée à l'air et l'autre dans le vide. La principale difficulté consistait dans l'obtention d'un vide tel que, non seulement on puisse considérer négligeable la pression de l'oxygène, mais aussi que le charbon actif dégage tout ce qu'il pourrait avoir adsorbé au contact de l'atmosphère. Le dispositif adopté est représenté dans

sert à mettre le récipient en communication avec la pompe à vide et les appareils de mesure de celui-ci et le deuxième pour l'introduction de l'électrolyte, une fois que les conditions de vide deviennent satisfaisantes. Les électrodes sont disposées à l'intérieur du récipient : D est une lame cylindrique de zinc, et E l'électrode de charbon actif constitué par un cylindre creux en charbon d'arc (fig. 2) dont les parois sont percées de petites ouvertures. Dans la partie supérieure, plus étroite, il est muni d'une vis pour la liaison. Le cylindre est rempli de charbon actif et il est fermé inférieurement par un bouchon de paraffine. Toutes les liaisons intérieures des deux électrodes sont soigneusement paraffinées pour empêcher des court-circuits locaux avec l'eau qui se dépose sur les parois du récipient.

Pour faire le vide nous avons utilisé une pompe à huile et une pompe de diffusion. L'appareil de mesure était une jauge de McLeod.

Une fois disposées les électrodes dans le récipient A, on commence pour faire le vide jusqu'à ce que la jauge indique une pression de 0,0005 mm et on le laisse jusqu'au lendemain. On trouve que la pression est montée à 0,15 mm. On refait le vide et ainsi de suite pendant dix jours ; on réussit alors à maintenir une pression de 0,010 mm 24 heures après avoir fait le vide.

On considère ces conditions satisfaisantes puisqu'elles montrent que l'étanchéité est parfaite et que la quantité de gaz dégagée par le charbon actif est négligeable et on passe à l'introduction de l'électrolyte dans le récipient.

Pour cela l'électrolyte était placé dans le récipient F (fig. 1) muni du robinet G et relié d'une part au récipient A et d'autre part à une pompe Töppler avec laquelle on a fait le vide pendant dix jours de suite en même temps qu'on chauffait le liquide jusqu'à l'ébullition pour faire disparaître les moindres traces d'oxygène. On ouvre les robinets C et G, en élevant le récipient F, et le liquide passe au récipient A. Une fois celui-là rempli on ferme le robinet C et on place la pompe Töppler en B pour faire le vide s'il en est besoin.

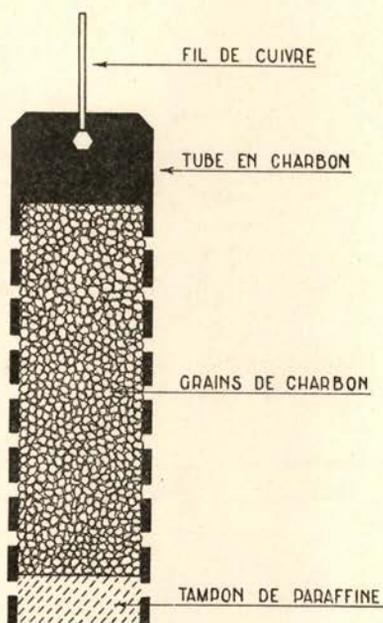


Fig. 2

On mesure la force électromotrice avec un voltmètre de grande résistance et on fait une première décharge de la pile pendant 24 heures à travers une résistance de  $100 \Omega$ , un appareil enregistreur et un ampèremètre.

Les conditions initiales de la pile en circuit ouvert sont les suivantes :

Concentration de l'électrolyte . . . . .	300 g/l de $\text{SO}_4 \text{Zn}, 7 \text{OH}_2$
Poids de charbon actif de l'électrode . . . . .	8,38 g
Température . . . . .	$19,5^\circ \text{C}$
Pression (vapeur d'eau et gaz). . . . .	13 mm
Force électromotrice. . . . .	1,10 volts
(après quelque temps elle atteint la valeur 1,126 V).	

Une fois la décharge finie, on mesure la force électromotrice de la pile et on la laisse reposer pendant 24 heures, au bout desquelles on mesure la f.e.m. et on la décharge de nouveau et ainsi de suite pendant plusieurs jours, en alternant des décharges et des périodes de repos.

L'appareil enregistreur a une erreur de zéro variable et cela nous oblige à corriger les courbes obtenues, d'accord avec les indications de l'ampèremètre.

Dans la dernière décharge nous avons trouvé une valeur anormalement élevée de la force électromotrice due à un défaut du robinet C qui permettait le passage de petites bulles d'air à travers le liquide ; la pression a atteint la valeur de 6 cm de mercure. Cette altération change les conditions de la pile et nous avons arrêté là cette expérience.

À partir de la décharge n° 3 nous avons trouvé un dégagement, relativement grand, de gaz pendant le fonctionnement de la pile, dégagement qui, à une moindre échelle, continue quand elle est au repos. Tous les jours on faisait l'extraction du gaz avec la pompe Töppler jusqu'à atteindre la pression primitive de 13 mm. Nous avons supposé, d'accord avec les théories précédentes, que le gaz dégagé était de l'hydrogène. Pour le vérifier nous avons fait barboter le gaz extrait par la pompe à travers une solution de savon de façon à obtenir des bulles ; en approchant de ces bulles une allumette on observait, en effet, une petite explosion.

Deux particularités intéressantes ont été observées pendant le fonctionnement de cette pile : 1) la solution électrolytique reste parfaitement claire et transparente jusqu'à l'entrée de l'air ; après cette entrée il se produit une altération et le liquide devient de plus en plus trouble. 2) après quelques heures de décharge de la pile des craquements se produisent qui continuent pendant la période de repos ; par contre ils

disparaissent si la pression augmente à l'intérieur de l'appareil et recommencent dès qu'on refait le vide.

Au moyen des courbes de décharge enregistrées, convenablement corrigées de l'erreur de l'appareil, nous avons calculé le nombre d'ampères-heure fournis par la pile, nous avons fait la réduction de cette valeur à celle correspondant à 1g de charbon actif et nous avons tracé la courbe donnant la force électromotrice de la pile en fonction du nombre d'ampères-heure par grame de charbon obtenu. Comme valeur de la force électromotrice nous avons pris celle obtenue, non à la fin de chaque décharge, mais après 24 heures de repos, pour que la concentration de l'électrolyte aux proximités des électrodes soit la même qu'ailleurs.

Les valeurs obtenues sont resumées dans le tableau suivant :

Décharge	Nombre d'ampères-heure		amp. h/g. (8,38 g. charbon)	f. e. m. (volts)
	partiaux	totaux		
0	0	0	0	1,10
1	0,156	0,156	0,0186	0,670
2	0,102	0,258	0,0308	0,506
3	0,074	0,332	0,0396	0,428
4	0,068	0,400	0,0478	0,372
5	0,085	0,495	0,0579	0,303
6	0,044	0,529	0,0631	0,275
7	0,072	0,601	0,0717	0,252
8	0,062	0,663	0,0791	0,241
9	0,082	0,745	0,0890	0,200
10	0,045	0,790	0,0943	0,190
11	0,045	0,835	0,0996	0,216
12	0,049	0,884	0,1055	0,189

La courbe correspondante est représentée dans la fig. 3.

Simultanément nous avons étudié la décharge de la pile exposée à l'air. Nous avons employé un petit gobelet en verre entouré à l'intérieur d'une lame de zinc avec une électrode de charbon actif, analogue à celle déjà décrite, au centre. L'électrolyte est une solution de sulfate de zinc, de même concentration, et les appareils de mesure sont les mêmes que ceux employés dans la pile placée dans le vide. Les décharges sont aussi faites de façon identique. Comme la pile est

ouverte l'eau s'évapore et on tachait de maintenir la concentration constante en ajoutant de l'eau distillée, après chaque décharge.

Les conditions initiales de la pile en circuit ouvert sont les suivantes :

Concentration de l'électrolyte . . . . .	300 g/l de $\text{SO}_4 \text{Zn}, 7 \text{OH}_2$
Poids de charbon actif de l'électrode . . . . .	6,16 g
Force électromotrice . . . . .	1,18 volts

Comme dans le cas antérieur, et pour comparer le fonctionnement des deux piles, nous avons construit la courbe de la force électromotrice de la pile après 24 heures de repos, en fonction de la quantité d'électricité (nombre d'ampères-heures par gramme de charbon actif) qu'elle a fourni. Les données numériques sont exposées dans le tableau suivant :

Décharge	Nombre d'ampères-heure		amp. h/g. (6,16 g. charbon)	f. e. m. (volts)
	partiaux	totaux		
0	0	0	0	1,18
1	0,161	0,161	0,0261	0,649
2	0,103	0,264	0,0428	0,490
3	0,083	0,347	0,0563	0,396
4	0,061	0,408	0,0662	0,371
5	0,060	0,468	0,0759	0,346
6	0,056	0,524	0,0850	0,317
7	0,090	0,614	0,100	0,260
8	0,058	0,672	0,109	0,235
9	0,052	0,724	0,118	0,248
10	0,047	0,771	0,125	0,201
11	0,043	0,814	0,132	0,221
12	0,054	0,868	0,141	0,215
13	0,051	0,919	0,149	—

La courbe est représentée dans la fig. 3 avec celle de la pile dans le vide.

En opposition avec la première, ni pendant la décharge ni dans les périodes de repos, on n'a entendu de bruit. D'autre part la solution électrolytique devient trouble dès la première décharge et à la fin il y a un dépôt blanc considerable au fond du gobelet.

De la comparaison des deux courbes il semble ressortir que le fonc-

tionnement de l'électrode de charbon actif est bien celui que nous avons indiqué et que l'oxygène n'est pas le facteur fondamental qui produit la différence de potentiel. Toutefois, un doute pourrait rester : l'oxygène

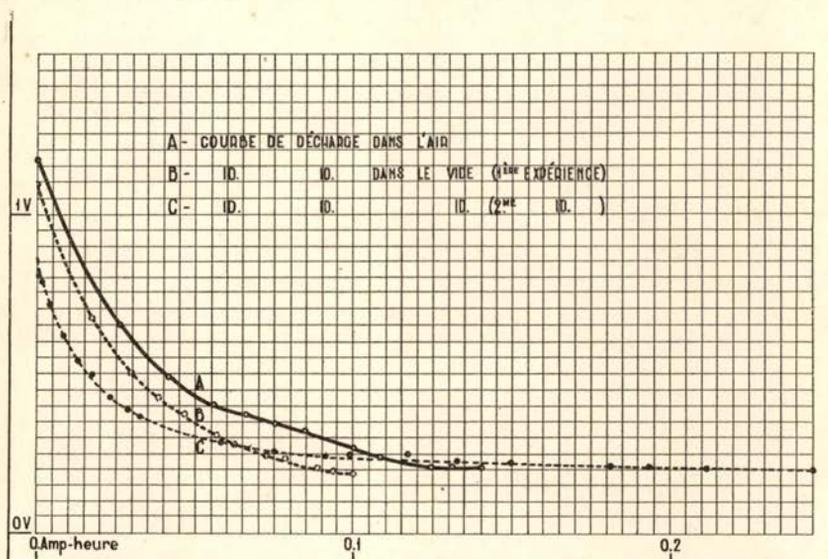


Fig. 3

est certainement adsorbé par le charbon actif et peut-être la seule action d'un vide poussé n'est pas suffisante pour l'éliminer complètement. Dans ce cas l'électrode fonctionnerait grâce à ce reste d'oxygène dans le charbon.

Malgré que cette quantité d'oxygène dût être insuffisante pour produire l'énergie fournie par la pile, nous avons décidé de faire une nouvelle expérience avec un charbon qu'on pouvait considérer exempt d'oxygène. Pour cela nous avons employé du charbon chauffé dans le vide à une température supérieure à 800° C.

La première partie de l'expérience concerne la préparation du charbon. L'appareil employé est représenté dans la fig. 4. A est un four électrique : la résistance est bobinée autour du tube en quartz B et tout l'espace C est plein d'une substance isolante (oxyde de magnésium). À l'intérieur du tube B il y a un autre tube en quartz D plus long ; dans la partie centrale on place une quantité connue de charbon actif maintenu par deux tampons en amiante. Les extrémités du tube sont fermées par des bouchons de liège recouverts de picéline et pour empêcher la chaleur du four d'atteindre ceux-ci, la partie du tube D qui dépasse est entourée d'un tube en plomb où circule de l'eau froide.

Le tampon E est traversé par un tube en verre muni d'un robinet qui le met en communication avec le récipient F, refroidi extérieurement à l'air liquide, pour recueillir l'eau dégagée par le charbon. Il y a

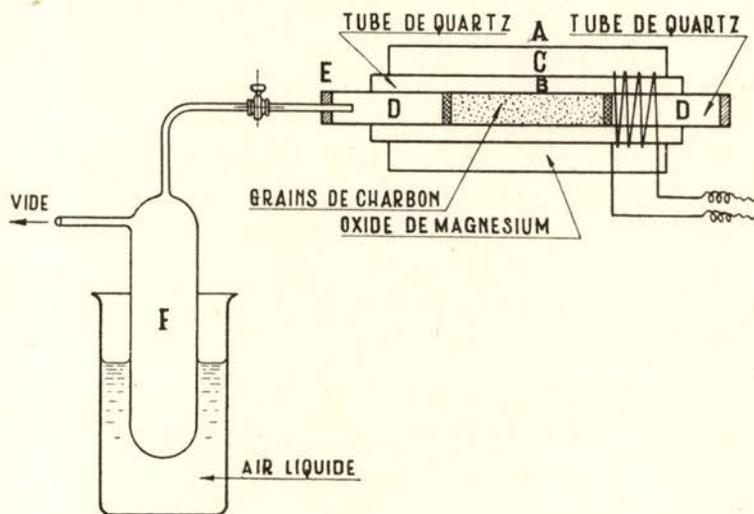


Fig. 4

ensuite un manomètre Mc.Leod, un manomètre à mercure ordinaire et enfin la pompe à vide. La température du four se règle au moyen d'une résistance mise en série.

Après avoir vérifié que les conditions de l'appareil sont satisfaisantes, on introduit le charbon actif, qu'on avait pesé auparavant, on fait le vide et on chauffe graduellement jusqu'à ce que le manomètre accuse un dégagement gazeux; on maintient la température constante jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement, on refait le vide sans modifier la température et on vérifie ainsi si le dégagement a bien cessé. S'il en est ainsi, on élève légèrement la température et on procède de la même façon jusqu'à atteindre le degré de chauffage qu'on désire et alors, une fois le dégagement terminé, on continue à faire le vide et à chauffer pendant une heure. La période totale de chauffage a été de six heures environ et la température finale notablement supérieure à  $800^{\circ}\text{C}$ .

On laisse refroidir le tube et on vérifie qu'à la température ordinaire la quantité d'air qu'il adsorbe est négligeable; pour cela on laisse entrer l'air jusqu'à la pression atmosphérique, on ferme à nouveau. On n'observe aucune descente de pression pendant plusieurs heures. On a pesé le charbon et l'eau recueillie dans le récipient F et, par différence on obtient le poids des gaz dégagés, qui doivent être surtout  $\text{CO}_2$  et  $\text{CO}$ .

Les résultats obtenus sont :

Poids initial de charbon actif . . . . .	16,794 g
» final » » » . . . . .	14,442 g
» de l'eau recueillie . . . . .	0,653 g
» des gaz. . . . .	1,699 g

On a disposé la pile de la même façon que dans la première expérience, mais nous n'avons pas employé la pompe de diffusion pour faire le vide, mais seulement la pompe à huile et, après l'introduction de l'électrolyte, celle de Töppler. Nous n'avons, non plus, employé l'appareil enregistreur à cause de l'erreur observée, et pour cela les premières décharges duraient de une à deux heures et on faisait des lectures tous les cinq minutes; ensuite on laissait reposer la pile pendant

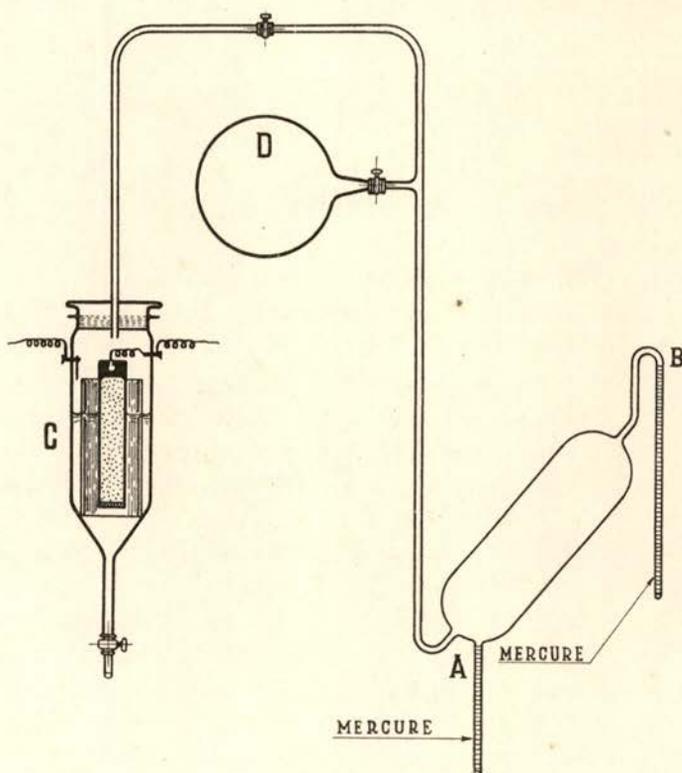


Fig. 5

24 heures. Entre temps on a disposé d'un autre voltmètre enregistreur qu'au moyen d'un shunt convenable, on a utilisé comme ampèremètre. On a vérifié qu'il fonctionnait parfaitement, et ainsi on n'avait plus la

peine de faire la correction de l'échelle. On a alors fait des décharges longues — 1, 2 ou 3 jours — séparées par des périodes de repos de 24 heures.

La concentration de  $\text{SO}_4\text{Zn}, 70\text{H}_2$  employée a été de 150 g de sel par litre de solution. Le poids de charbon actif de 6,90 g. La f. e. m. était d'abord de 0,93 V et elle baissa ensuite à 0,88 V quand on eût extrait les derniers restes d'air.

Les données obtenues pour le graphique de la force électromotrice en fonction du nombre d'ampères-heure par gramme de charbon actif sont indiquées dans le tableau suivant :

Décharge	Nombre d'ampères-heure		amp. h/g. (6,90 g. de charbon)	f. e. m. (volts)
	partiaux	totaux		
0	0	0	0	0,88
1	0,00447	0,00447	0,00065	0,86
2	0,00660	0,01107	0,00160	0,82
3	0,00509	0,01616	0,00234	0,80
4	0,1882	0,03498	0,00507	0,725
5	0,0298	0,0648	0,0094	0,625
6	0,0335	0,0983	0,0142	0,542
7	0,0331	0,1314	0,0190	0,500
8	0,0363	0,1677	0,0243	0,425
9	0,0348	0,2025	0,0293	0,380
10	0,0262	0,2287	0,0331	0,365
11	6,1802	0,4089	0,0592	0,288
12	0,117	0,526	0,0762	0,250
13	0,110	0,636	0,092	0,245
14	0,286	0,922	0,133	0,23
15	0,117	1,039	0,150	0,23
16	0,216	1,255	0,182	0,225
17	0,0845	1,3395	0,194	0,217
18	0,1535	1,493	0,216	0,216
19	0,0678	1,560	0,226	0,215

Aussi bien que dans la première expérience, des craquements se produisent après que la pile a fonctionné la première fois et le liquide reste clair tant que l'air n'entre pas dans l'appareil.

Pendant la décharge n° 13, un abondant dégagement gazeux se produit, et, d'accord avec celui observé dans la première expérience, ce gaz doit être de l'hydrogène. En effet, on a vérifié qu'il en est ainsi de la même façon que dans la dite expérience.

Le problème se présente maintenant de savoir si le fonctionnement de la pile est dû exclusivement à l'ion  $H^+$  ou bien si l'ion  $Zn^{++}$  y contribue aussi. Pendant les premières décharges, il n'y a guère de dégagement gazeux; il semble donc que le transport du courant est dû presque exclusivement au zinc. Par contre, à la fin, le dégagement de gaz est très grand.

Il nous intéresse de connaître la quantité d'hydrogène produite pendant une décharge et calculer le nombre d'ampères-heure qu'elle fournirait, pour comparer avec le nombre fourni par la pile et se rendre ainsi compte en quelle proportion les deux ions contribuent au transport du courant. Pour cela nous avons besoin de connaître le volume  $v_1$  du récipient et de la pompe Töppler—voir fig. 5:  $v_1$ , volume CAB—et, au moyen de celle-là, mesurer la pression de l'hydrogène, et déterminer sa température.

Pour mesurer le volume  $v_1$ , on a accouplé de la façon indiquée dans figure un globe en verre D, muni d'un robinet, dans lequel on a fait, au préalable, le vide; son volume  $v_2$  a été déterminé par le poids de l'eau nécessaire pour le remplir. Au moyen de la pompe on a mesuré la pression  $p_1$  du gaz dans le volume  $v_1$  et ensuite la pression  $p_2$  après avoir ouvert le robinet du globe, c'est-à-dire, dans le volume  $v_2 + v_1$  et ainsi nous pouvons calculer le volume  $v_1$ . Les données obtenues sont:

$p_0$ (pression atmosphérique) . . . . .	68,7 cm de Hg
$p_0 - p_1$ . . . . .	53,6 » » »
$p_0 - p_2$ . . . . .	61,4 » » »
$p_1$ . . . . .	15,1 » » »
$p_2$ . . . . .	7,3 » » »
$v_2$ . . . . .	586,2 cm <sup>3</sup>

et, d'accord avec la loi de Boyle-Mariotte:

$$v_1 \times p_1 = (v_1 + v_2) p_2$$

$$v_1 \times 15,1 = (v_1 + 586,2) 7,3$$

$$v_1 = \frac{586,2 \times 7,3}{15,1 - 7,3} = 548,5 \text{ cm}^3.$$

Nous pouvons maintenant calculer la quantité d'électricité transportée par l'hydrogène dégagé dans la pile pendant une décharge. D'accord avec la loi de Faraday, une molécule-gramme d'hydrogène, soit 22,414

litres dans les conditions normales, transportent  $2F$  coulombs, soit  $\frac{2 \times 96500}{3600}$  ampères-heure, en prenant  $F = 96500$  coulombs. Nous allons faire le calcul pour la décharge n° 18, où les données sont les suivantes :

Pression du gaz dans le récipient . .	7,6 cm de Hg
Température . . . . .	18° C = 291° K
Volume (Calculé auparavant). . . . .	548,5 cm <sup>3</sup>

volume de l'hydrogène dans les conditions normales :

$$548,5 \times \frac{7,6}{76} \times \frac{273}{291} = 51,4 \text{ cm}^3 ;$$

nombre d'ampères-heure transporté par cette quantité d'hydrogène :

$$\frac{51,4}{22414} \times \frac{2 \times 96500}{3600} = 0,123 ;$$

nombre d'ampères-heure produits dans la décharge 0,153

» » » transporté par le zinc . . 0,153 - 0,123 = 0,030.

Ceci montre que, même après quelques décharges, le zinc contribue encore au fonctionnement de la pile. On pourrait peut-être penser que, s'il n'y a pas de dégagement d'hydrogène pendant les premières décharges et que par contre dans les dernières la plus grande partie du courant lui est dû, cela tenait à des traces d'oxygène qui auraient du rester adsorbées par le charbon actif, malgré toutes les précautions prises pour l'éliminer ; alors l'hydrogène au lieu de se dégager se combinerait avec l'oxygène pour former de l'eau. Cependant il y a un autre fait qui démontre la participation du zinc au fonctionnement de la pile. Quand après la décharge finie on retire le charbon actif de l'enceinte qui le contient, et on le sèche à l'air après l'avoir soigneusement lavé il apparait recouvert d'une substance blanche, insoluble dans l'eau mais facilement soluble dans les acides. Dans la solution par l'acide sulfurique nous avons vérifié la présence de l'ion  $Zn^{++}$ , au moyen de la réaction du vert de Riemann, qui consiste à imbiber un bout de papier de filtre dans la solution où l'on cherche le  $Zn^{++}$ , ajouter une ou deux gouttes d'une solution diluée de  $(NO_3)_2Co$  et incinérer ; s'il y a  $Zn^{++}$  les cendres ont une couleur verte due au zincate de cobalt.

Dans tous les échantillons de charbon actif que nous avons utilisé dans nos piles, nous avons toujours observé d'une façon certaine la présence du zinc. Ce zinc peut être à l'état métallique adsorbé par le

charbon ou bien, une fois exposé à l'air et, à cause de l'action catalytique du charbon actif et à l'état d'extrême division du zinc, à l'état d'oxyde. Nous reviendrons sur ce point plus loin.

Ce que nous venons d'exposer explique que les courbes de décharge obtenues expérimentalement soient différentes de celles prévues par la théorie; cela est dû à ce que les phénomènes d'adsorption et de décharge font intervenir les deux ions et cela altère la forme normale de la courbe. Etudions maintenant le cas du point de vue théorique.

4. Adsorption simultanée de deux cations. Considerons une électrode adsorbante et insoluble plongée dans une solution contenant différentes espèces de cations. Tous ceux-ci seront adsorbés et le potentiel de l'électrode augmentera jusqu'à atteindre la valeur correspondante à l'état d'équilibre. Supposons qu'il s'agisse de deux cations que nous distinguerons par les indices 1 et 2. Les nombres respectifs de cations adsorbés après une décharge de  $q$  coulombs seront :

$$n_1 = c_1^+ sr (1 - \alpha_1 q_1) e^{\frac{-v_1 FP + \varepsilon_1}{RT}}$$

$$n_2 = c_2^+ sr (1 - \alpha_2 q_2) e^{\frac{-v_2 FP + \varepsilon_2}{RT}} .$$

De même que dans le cas antérieur, on peut admettre que le potentiel électrique  $P$  est proportionnel au nombre total de cations adsorbés par unité de surface :

$$P = \beta \frac{n_1 + n_2}{sr} = \beta \left[ c_1^+ (1 - \alpha_1 q_1) e^{\frac{-v_1 FP + \varepsilon_1}{RT}} + c_2^+ (1 - \alpha_2 q_2) e^{\frac{-v_2 FP + \varepsilon_2}{RT}} \right]$$

et il est facile de montrer que  $P$  croit aussi bien avec  $c_1^+$  qu'avec  $c_2^+$ . L'addition d'un cation étranger augmente donc le potentiel de l'électrode.

Dans notre cas on part d'une solution où existe une grande concentration de cations  $Zn^{++}$  et un certain nombre de cations  $H^+$  provenant de la dissociation de l'eau. Si on désigne par l'indice 1 les cations  $Zn^{++}$  et par l'indice 2 les cations  $H^+$ , on aura  $c_2^+ \ll c_1^+$  et le potentiel  $P$  sera pratiquement égal au potentiel  $P_1$  que produiraient les cations  $Zn^{++}$  s'ils existaient seuls. Au début de la décharge ( $q=0$ ), les nombres de cations d'une et d'autre espèce qui passent à l'état d'atomes neutres seront dans le rapport :

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{c_1^+}{c_2^+} e^{\frac{FP(v_2 - v_1) + (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{RT}}$$

avec un grand désavantage pour l'hydrogène. Cependant, au fur et à mesure que le courant circule, le charbon se recouvre d'atomes de Zn et la surface active relative à ceux-ci diminue ( $\alpha, q$  croit), avec la diminution corrélative de potentiel. Par contre les atomes d'hydrogène se réunissent pour former des molécules neutres et se dégagent de l'électrode (rappelons qu'on travaille dans le vide) ce qui fait que la surface active par rapport aux ions hydrogène, c'est-à-dire,  $\alpha_2$  est nulle pendant toute la décharge. Au fur et à mesure que celle-ci se poursuit, la participation des ions hydrogène va en augmentant, une fois que la barrière de potentiel qu'ils ont à franchir devient de plus en plus petite.

Quand finit l'adsorption de cations  $Zn^{++}$  parce que le charbon est saturé d'atomes de ce métal, le courant continuera grâce à la différence de potentiel

$$P_2 = \zeta c_2^+ e^{\frac{-FP + \epsilon_2}{RT}}$$

due à l'adsorption d'ions hydrogène, c'est-à-dire, que nous aurons un élément d'adsorption où l'adsorbant se régénère automatiquement parce que les atomes neutres d'hydrogène se dégagent au fur et à mesure qu'ils se forment. Si on n'opère pas dans le vide, une partie de l'oxygène reste adsorbée ce qu'implique une diminution de surface active, qui aura comme effet une diminution de potentiel. Comme vérification de ce fait, on reconnaît que l'extraction de l'oxygène accumulé après une longue décharge fait augmenter la force électromotrice.

**5. Influence de l'oxygène.** Toutes ces expériences semblent montrer qu'en effet on ne doit pas considérer une électrode de charbon actif comme une électrode d'oxygène, mais plutôt comme une électrode d'adsorption, une fois que l'immersion dans une solution électrolytique donne lieu à une différence de potentiel même en absence totale d'oxygène. Toutefois, le fait que l'oxygène n'est pas la cause fondamentale qui produit la différence de potentiel n'exclue pas la possibilité, quand il est présent, qu'il agisse sur le cation adsorbé en l'oxydant. Ce point est, comme nous avons déjà dit, le deuxième que nous nous sommes proposés d'étudier.

Déjà dans notre première expérience nous avons pu observer cette action : l'entrée accidentelle d'oxygène dans la pile à vide augmente sa force électromotrice. Cependant cette augmentation est très lente comme on peut le montrer : nous avons laissé ouvert le robinet d'entrée d'air et avons fait des mesures pendant plusieurs jours. Les valeurs observées sont les suivantes :

Temps de contact avec l'air	Force électromotrice
0	0,189 volts.
1 heure	0,240 »
2 jours	0,296 »
3 »	0,342 »
4 »	0,372 »
5 »	0,420 »
10 »	0,480 »
11 »	0,489 »
12 »	0,500 »
14 »	0,510 »
16 »	0,525 »
18 »	0,542 »
19 »	0,550 »
20 »	0,552 »
23 »	0,565 »
24 »	0,570 »

Le graphique de la fig. 6 montre d'une façon plus claire la variation de ces valeurs. Cependant, malgré la lenteur de l'action de l'oxygène, en laissant pendant longtemps à l'air le charbon actif provenant d'une électrode—hors de l'enceinte, pour faciliter son action—la force électromotrice reprend sa valeur initiale. Et c'est sur cela que se base précisément l'application technique du charbon actif comme électrode dans les piles sèches.

Pour l'étude plus précise de ce point nous nous sommes procurés des échantillons de charbon actif: l'un entièrement dépourvu d'oxygène, et saturé d'hydrogène, et l'autre avec une quantité d'oxygène très supérieure à la normale. Nous avons construit deux électrodes de la façon habituelle et nous les avons placés dans leurs récipients respectifs, soigneusement recouverts par une cloche en verre remplie de la solution électrolytique—voir fig. 7. Les fils de liaison sont entourés d'un petit tube en verre et recouverts d'une couche de paraffine pour empêcher des actions dues au métal étranger, et de même pour les vis. Dans chaque récipient on place une petite lame de zinc et la solution de sulfate de zinc et on procède à l'étude de la décharge.

Pour cela nous avons utilisé le même appareil enregistreur qui, au

moyen d'un courant auxiliaire qui agit sur un relais, peut enregistrer simultanément deux décharges; nous avons disposé les deux circuits de la même façon: la pile, une résistance pour régler l'intensité du courant, un miliampèremètre et l'enregistreur convenablement shunté. Le miliampèremètre a pour but de corriger les indications de l'enregistreur et de vérifier son bon fonctionnement.

Nous désignons par les lettres O et R respectivement le circuit de l'électrode de charbon avec excès d'oxygène et celui du charbon avec

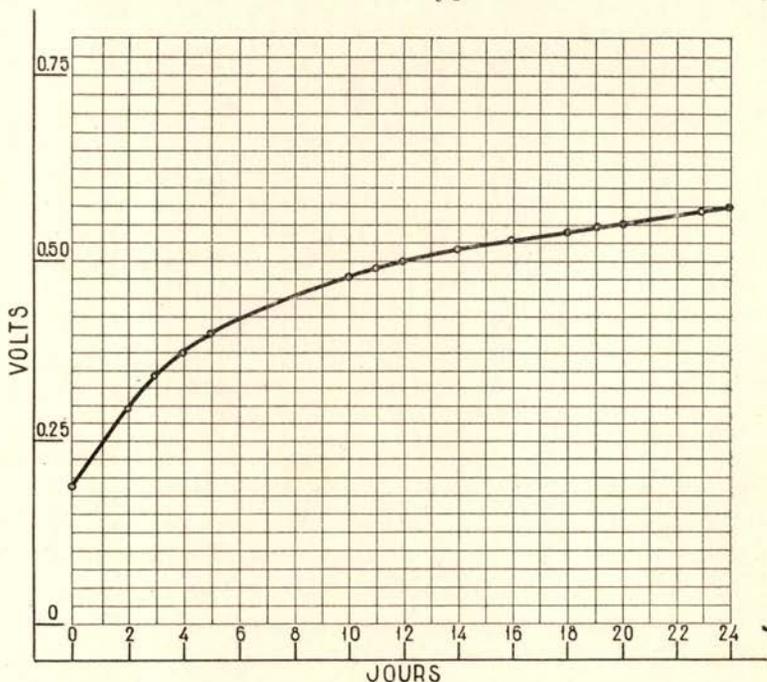


Fig. 6

hydrogène adsorbé. Les conditions initiales des piles en circuit ouvert sont:

	Circuit O	Circuit R
Concentration de l'électrolyte ( $\text{SO}_4 \text{Zn}, 7 \text{OH}_2$ )	150 g/l	150 g/l
Poids du charbon actif . . . . .	5,91 g	7,71 g
Poids du zinc . . . . .	19,226 g	19,378 g
Force électromotrice . . . . .	1,74 v	0,82 v

Les décharges durent en général 24 heures et on laisse reposer les piles pendant 24 autres heures.

On a donné, pour terminer, la période des décharges, quand celles-ci se reproduisent presque exactement égales d'une expérience à la suivante.

Les graphiques correspondants se réduisent à une descente brusque d'intensité jusqu'à atteindre une valeur où elle se maintient presque constante. En outre les décharges des deux circuits sont égales à de petites différences près, qui doivent dépendre de la différence des résistances totales de ceux-ci.

La force électromotrice se régénère pendant le repos, rapidement d'abord et ensuite plus lentement : des valeurs 0,0285 dans le circuit 0

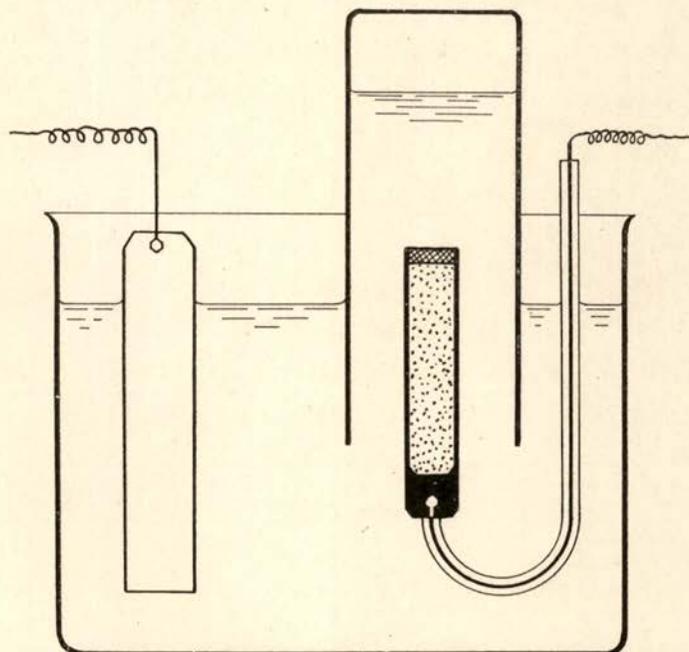


Fig. 7

et 0,057 dans le circuit R mesurés à la fin de la dernière décharge, elle passe au bout de 24 heures à 0,175 volts dans le circuit 0 et 0,205 dans le circuit R ; six jours après cette lecture les valeurs atteintes sont 0,241 volts et 0,262 volts respectivement.

Dans l'électrode R (avec hydrogène) on observe un dégagement sensible d'hydrogène à partir de la décharge n° 5 ; l'hydrogène s'accumule dans la cloche et à la fin de la décharge il occupe un volume d'environ 40 cm<sup>3</sup>. Dans l'électrode 0 le dégagement d'hydrogène devient sensible à partir de la décharge n° 8 et quand on considère l'expérience comme terminée, il occupe un volume d'environ 8 cm<sup>3</sup>.

Les données pour la construction des courbes de la force électromotrice en fonction du nombre d'ampères-heure par gramme de charbon sont indiquées dans le tableau suivant :

## Circuit 0

Décharge	Nombre d'ampères-heure		Nombre d'ampères-heure/g. (5,91 g. de charbon)	f. e. m. (volts)
	partiaux	totaux		
0	0	0	0	1,74
1	0,201	0,201	0,034	1,10
2	0,409	0,610	0,103	0,555
3	0,179	0,789	0,133	0,416
4	0,154	0,943	0,159	0,312
5	0,124	1,067	0,180	0,270
6	0,106	1,173	0,198	0,232
7	0,074	1,247	0,211	0,238
8	0,090	1,337	0,226	0,238
9	0,085	1,422	0,240	0,205
10	0,014	1,436	0,243	0,175

## Circuit R

Décharge	Nombre d'ampères-heure		Nombre d'ampères-heure/g. (7,71 g. de charbon)	f. e. m. (volts)
	partiaux	totaux		
0	0	0		0,82
1	0,095	0,095	0,012	0,36
2	0,164	0,259	0,034	0,262
3	0,045	0,304	0,039	0,25
4	0,035	0,339	0,044	0,28
5	0,032	0,371	0,048	0,222
6	0,032	0,403	0,052	0,225
7	0,025	0,428	0,055	0,218
8	0,017	0,475	0,062	0,237
9	0,065	0,540	0,070	0,210
10	0,019	0,559	0,073	0,205

On voit nettement sur les graphiques que la quantité d'électricité qu'on peut obtenir de la pile augmente avec la quantité d'oxygène adsorbé.

Et maintenant réapparaît à nouveau la question, déjà traitée, de savoir quelle est la cause fondamentale de la production de l'énergie. Nous avons vu qu'on devait l'attribuer à l'adsorption des ions  $H^+$  et  $Zn^{++}$  présents dans l'électrolyte, et que dans les premières décharges l'action est due surtout au  $Zn^{++}$  tandis qu'à la fin le dégagement d'hydrogène croît rapidement. L'action de l'oxygène peut s'expliquer en supposant qu'il agit sur les atomes de zinc adsorbés et déchargés et, en les transformant en oxyde de zinc, les points sélectifs d'adsorption restent libres et par conséquent adsorbent de nouveaux ions  $Zn^{++}$ : c'est-à-dire que le zinc adsorbé se transforme en oxyde de zinc, formant une couche non unie au charbon et celui-ci reprend son pouvoir d'adsorption; ainsi la régénération de la force électromotrice d'un charbon provenant d'une pile déchargée s'explique clairement. D'autre part, il est aussi évident que cette oxydation doit être plus rapide quand il y a de l'oxygène adsorbé dans le charbon et plus lente quand l'oxygène doit arriver à celui-ci à partir de l'atmosphère, soit directement, soit à travers une solution électrolytique.

6. Démonstration que l'adsorption des cations métalliques est suffisante pour produire des courants électriques. On pourrait penser que le courant obtenu dans ce que nous avons appelé ici piles d'adsorption est dû à l'action exclusive de l'ion  $H^+$  qui, s'il y a de l'oxygène adsorbé se combine à lui pour donner de l'eau, et sinon se dégage. La présence constante de zinc dans tous les échantillons de charbon utilisés dans nos piles semble une raison décisive pour admettre sa participation dans la production de l'énergie. Cependant le professeur Steinwehr de Berlin nous a fait observer qu'il reste un point à éclaircir: le dépôt de zinc sur le charbon se produit-il grâce au fonctionnement de la pile ou bien suffit-il pour qu'il ait lieu la simple immersion dans une solution d'ions  $Zn^{++}$  même sans fermer le circuit?

Pour élucider ce doute nous avons construit deux piles égales: un récipient en verre rempli d'une solution de  $SO_4 Zn, 70H_2-150 g/l-$ , une lame de zinc et une barre de charbon activée à la surface.

Nous en avons mis une en court-circuit pendant cinq jours et l'autre a été maintenue en circuit ouvert pendant la même période. On enlève les électrodes de charbon, on les lave et on les laisse sécher à l'air: sur le charbon de la pile qui a fonctionné on distingue une couche blanche, tandis que sur l'autre on n'observe rien. Au microscope on voit que la couche blanche est formée par de tout petits cristaux blancs insolubles dans l'eau et facilement solubles dans les acides dilués. Comme dans les autres cas on montre la présence de zinc dans la solution acide

par la réaction du vert de Riemann. Le dépôt de zinc sur le charbon est donc dû au fonctionnement de la pile. Ce zinc peut être, soit à l'état métallique, soit à l'état d'oxyde, car il n'est pas facile d'imaginer la formation anodique d'un autre composé, à partir d'une solution de sulfate de zinc. Il est sûr, d'après tout ce qu'on a dit antérieurement, que, si on laisse exposé à l'air du charbon contenant du zinc adsorbé, celui-ci doit passer à l'état d'oxyde plus ou moins vite, mais il est possible qu'au premier moment il soit à l'état métallique, spécialement

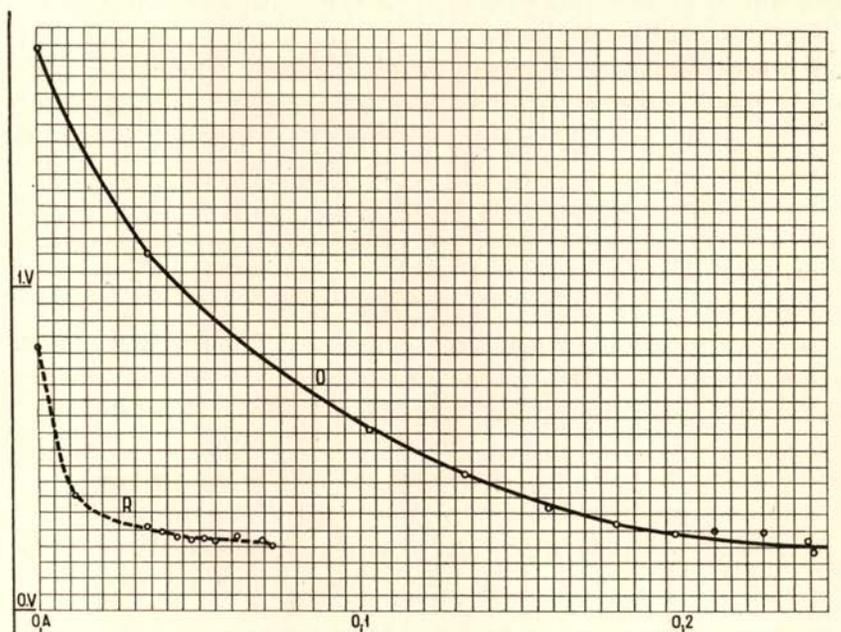


Fig. 8

quand le charbon employé est exempt d'oxygène. La détermination qualitative du zinc métallique en présence d'oxyde est délicate, car un dissolvant quelconque du zinc agit aussi sur l'oxyde et vice-versa. Nous avons employé du mercure très pur en le faisant agir sur le charbon où on prévoyait l'existence du zinc métallique ; nous avons traité le mercure par l'acide nitrique dilué et dans la solution nous avons cherché le zinc. Aucun des essais réalisés n'a donné de résultat positif mais nous ne pouvons pas interpréter cela comme une démonstration de l'absence de zinc métallique puisque, en réalité nous avons du zinc adsorbé par le charbon et il se peut que les forces d'adsorption aient une action que le mercure est incapable de vaincre.

7. Obtention d'une pile avec deux électrodes de charbon contenant des quantités différentes de zinc adsorbé. D'après notre théorie le saut de potentiel dans l'électrode adsorbante diminue au fur et à mesure que l'adsorption progresse. Par conséquent, entre deux électrodes de charbon ayant adsorbé une proportion différente de zinc doit prendre naissance un courant qui durera jusqu'à ce que les deux soient dans le même état.

En prenant un charbon saturé de zinc par une décharge préalable, et un autre charbon actif propre on aura une pile qui doit fonctionner de façon que le zinc passe à l'électrode de charbon exempt de zinc, et, après la décharge nous devons trouver du zinc sur les deux électrodes. Pour éviter autant que possible l'action de l'oxygène nous avons imaginé l'artifice suivant (fig. 9).

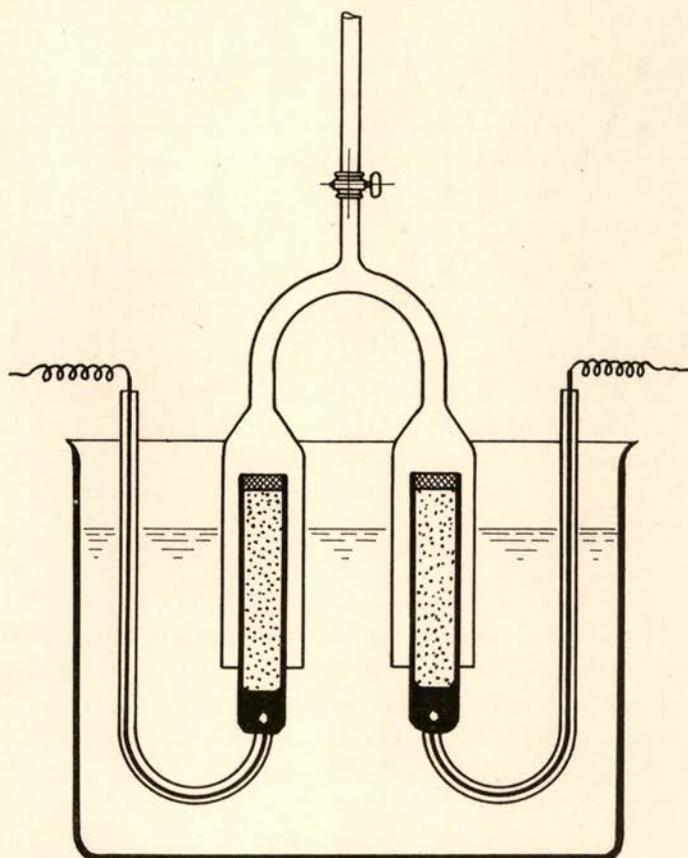


Fig. 9

Deux électrodes de charbon actif, exempt d'oxygène, sont plongées dans une solution de  $\text{SO}_4 \text{Zn}$ ,  $7 \text{OH}_2$  de concentration 150 g/l. Elles sont

entourées par un tube en forme de Y renversé dont le tronçon supérieur est muni d'un robinet. Ce tube a pour but d'amener un courant d'hydrogène sur les électrodes. Cet hydrogène est produit dans un appareil Kipp et purifié dans une solution de  $MnO_4K$  et  $NaOH$ .

Dans la solution on plonge aussi une barre de zinc. Nous avons mesuré la différence de potentiel entre chaque électrode de charbon et le zinc par la méthode du potentiomètre, en employant un pont de fil, un accumulateur de plomb, et une boîte de résistances pour obtenir une différence de 1 volt entre les extrémités du fil.

Nous désignons les électrodes de charbon par  $C_1$  et  $C_2$ . Il est difficile d'obtenir que deux échantillons de charbon actif donnent le même potentiel, et, en effet dans notre cas :

	$C_1/Zn$	$C_2/Zn$
Différence de potentiel	0,654 v	0,712 v

Pour que les deux électrodes soient dans le même état, nous avons commencé par les maintenir en court-circuit pendant trente minutes, au bout de quoi on a mesuré à nouveau la différence de potentiel par rapport au zinc :

	$C_1/Zn$	$C_2/Zn$
Différence de potentiel	0,701 v	0,736 v

Nous avons relié l'électrode  $C_1$  au Zn et avons laissé en décharge pendant 20<sup>h</sup>30<sup>m</sup>. Le courant initial est de 6 mA et va en décroissant jusqu'à 0,51 mA à la fin de la décharge. Nous avons mesuré la différence de potentiel par rapport au zinc :

	$C_1/Zn$	$C_2/Zn$
Différence de potentiel	0,173 v	0,840 v

Ensuite nous avons relié les deux électrodes  $C_1$  et  $C_2$ . Le courant au premier moment est de 3,4 mA, mais il diminue rapidement; au bout de 24<sup>h</sup>30<sup>m</sup>, quand on a interrompu la décharge, il n'était que 0,076 mA.

Nous avons répété les opérations antérieures. Les valeurs observées sont :

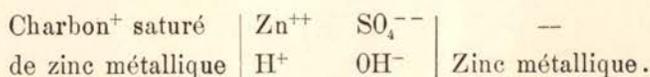
Différence de potentiel . .	$C_1/Zn$	$C_2/Zn$
(Après la décharge $C_1/C_2$ )	0,530 v	0,555 v
	Initial	Final(24 <sup>h</sup> )
Intensité du courant $C_1/Zn$	5 mA	0,3 mA
Différence de potentiel . .	$C_1/Zn$	$C_2/Zn$
(Après la décharge $C_1/Zn$ )	0,136 v	0,614 v

	Initial	Final
Intensité du courant $C_1/C_2$	2,5 mA	0,044 mA
Différence de potentiel . .	$C_1/Zn$	$C_2/Zn$
(Après la décharge $C_1/C_2$ )	0,463 v	0,476 v

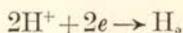
Une fois ces opérations finies, nous avons enlevé le charbon actif des deux électrodes, nous l'avons soigneusement lavé et nous l'avons laissé sécher à l'air. Après quelque temps ils prennent tous les deux une couleur légèrement blanche. Nous les avons traités par l'acide sulfurique dilué et dans la solution nous avons cherché le zinc au moyen de la réaction de Riemann déjà citée, qui donne un résultat positif pour les deux charbons.

Il est donc possible d'obtenir un courant d'une certaine importance avec une pile formée par deux électrodes de charbon actif, dont la seule différence réside dans la quantité de zinc préalablement déposée. L'explication de ce fait est claire d'après la théorie mentionnée de l'origine du potentiel. Le charbon actif propre est capable d'adsorber une quantité d'ions  $Zn^{++}$  supérieure à celle de l'autre charbon qui a déjà une certaine quantité de zinc adsorbé, et prendra donc un potentiel  $V$  plus grand que celui  $V'$  de l'autre. Quand on ferme le circuit, un courant passe qui transporte des électrons vers le charbon actif propre en transformant les ions  $Zn^{++}$  en atomes neutres qui restent dans la couche superficielle, tandis qu'un processus contraire a lieu dans l'autre électrode : les atomes de zinc se transforment en ions qui peuvent passer dans la solution et de cette façon l'effet apparent du courant est le transport du zinc d'une électrode à l'autre.

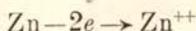
**8. Conclusions.** Nous avons obtenu un élément de charbon actif capable de fonctionner en absence totale d'oxygène, grâce à l'adsorption d'ions  $Zn^{++}$  dans la première partie de la décharge et qui postérieurement se transforme en élément d'adsorption d'ions  $H^+$ , selon le schéma suivant :



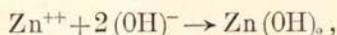
Dans le charbon a lieu le processus :



et dans le zinc :



pendant que, dans l'électrolyte la réaction suivante a lieu :



$Zn(OH)_2$  précipitant quand l'électrolyte devient saturé.

D'autre part nous avons démontré l'influence de l'oxygène qui doit agir sur le zinc adsorbé en donnant un oxyde qui se détache du charbon, ce qui fait que celui-ci reprend sa capacité adsorbante. Et c'est pour cela que la courbe de décharge obtenue en prenant comme abscisses le nombre d'ampères-heure et comme ordonnées la force électromotrice, tombe d'autant plus rapidement que la quantité d'oxygène présente est plus petite.

Tous nos résultats expérimentaux semblent donc en parfait accord avec la théorie selon laquelle l'origine des potentiels est une conséquence de l'adsorption.

INSTITUTO ALONSO DE SANTA CRUZ, MADRID