

Sur un nouvel effet électrocapillaire

Par *Nathalie Bach*

Introduction

Au cours de recherches sur les rapports entre la différence de potentiel totale et le potentiel électrocinétique à la limite de deux phases, j'ai été amenée à constater un phénomène qui, à ma connaissance, n'a pas encore été observé et que je veux brièvement décrire ici.

Pour mesurer le potentiel électrocinétique du mercure dans diverses solutions, j'avais choisi la méthode des courants produits par des particules tombant dans un liquide sous l'action de la pesanteur (effet de Dorn¹). Ces courants résultent du fait que la particule devance, pour ainsi dire, en tombant l'atmosphère ionique qui l'entoure, ce qui a comme résultat l'accumulation de charges électriques de signes contraires aux deux extrémités du tube. La théorie en a été développée par Smoluchowski², qui a donné une formule, permettant d'exprimer le potentiel électrocinétique ζ en fonction de la différence de potentiel produite aux extrémités du tube ou de l'intensité du courant. Quoiqu'elle ne soit strictement applicable qu'au cas d'un mouvement lamellaire, cette formule permet de trouver l'ordre de grandeur du potentiel électrocinétique même dans le cas d'un mouvement turbulent et en tout cas de déterminer son signe.

Le but primitif, qui était la recherche de la concentration d'ions de mercure correspondant à une charge électrocinétique nulle du mercure, n'a pas été atteint par suite d'une difficulté inhérente à la nature même du corps choisi pour cette étude. Comme je vais le montrer par le résultat de mes mesures, l'effet électrocinétique recherché est complètement masqué par un effet d'origine différente, qui doit être attribué à des phénomènes électrocapillaires ayant lieu à la surface des gouttes de mercure.

Le courant mesuré était produit par une pluie de mercure, tombant dans un tube vertical rempli d'une solution d'électrolyte.

¹ E. Dorn, Wied. Ann., 10, 70, 1880.

² M. v. Smoluchowski — Graetz, Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus, II, 2, 382, 1914.

Partie expérimentale

L'appareil, dont je me suis servie, est représenté ci-contre (fig. 1); il consiste en un tube vertical *A* d'une longueur totale de 90 cm et

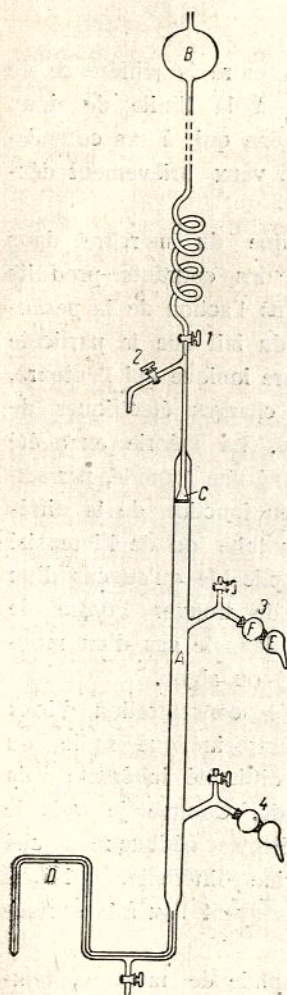


Fig. 1.

de 3 cm de diamètre; avec deux tubulures latérales, qui servent à joindre, au moyen d'électrodes réversibles, un galvanomètre sensible au tube *A*. Ce tube large est surmonté d'un long tube de 7 mm de diamètre, terminé à sa partie supérieure par un réservoir *B* de 750 cm³; pour rendre le tout moins fragile, une partie du tube est en forme de spirale. La distance verticale entre le réservoir et le tube *A* est de 120 cm. A l'extrémité supérieure du tube *A* se trouve un filtre de verre *C*. Le mercure, remplissant le tube mince et le réservoir, s'écoule par ce filtre, à l'ouverture du robinet *I*, en fine pluie, sous la pression de son propre poids. A son extrémité inférieure, le tube *A* se termine par un tube capillaire *D*, servant d'une part à l'écoulement du mercure pendant l'expérience et d'autre part à l'introduction de la solution. Celle-ci se trouve dans un ballon, relié au tube *D* par des jointures rodées. La solution est saturée d'hydrogène dans le ballon, après quoi elle est aspirée dans le tube *A*, rempli d'hydrogène. Le jeu des divers robinets, se trouvant sur les tubulures, permet de remplir entièrement l'appareil de liquide sans y laisser de bulles de gaz. Les électrodes sont des petits ballons de verre *E*, reliés par des jointures rodées à des ballons intermédiaires *F*, reliés à leur tour au tube *A* par des jointures rodées.

On remplit le ballon *F* à chaud d'une solution d'agar-agar à base d'électrolyte; après refroidissement l'agar gelifié sert de bouchon séparant la solution en *A* du liquide de l'électrode.

Les électrodes 3 et 4, distantes de 40 cm, reliées à un galvanomètre sensible, servent à mesurer le courant produit dans la solution par la chute des gouttelettes de mercure. La résistance ohmique de la branche latérale (électrodes et galvanomètre), étant sensiblement supérieure à la résistance de la solution en A entre les tubulures 3 et 4, le galvanomètre n'enregistre qu'une partie du courant s'écoulant par le tube large. Ses indications doivent donc être multipliées par un coefficient correspondant.

Le diamètre des gouttes de mercure peut être aisément calculé, si l'on connaît la surface, correspondant à un volume donné de mercure. Le volume de mercure, s'écoulant par seconde, se mesure directement. La surface de mercure, apparaissant pendant la formation des gouttes, peut être calculée à partir du courant enregistré par un galvanomètre, qui relie directement le mercure en repos et le mercure tombant en gouttes³. Ce courant mesure la quantité d'électricité qu'il faut fournir à la surface, se formant par unité de temps pour maintenir constant son potentiel. Si l'on connaît la $d. de p.$ entre le mercure, tombant en gouttes, et la solution, on trouve directement la

charge par unité de surface $E = \frac{d\gamma}{d\varphi}$ sur la courbe électrocapillaire de la solution; en effet cette charge est donnée par l'inclinaison de la courbe électrocapillaire au point correspondant au potentiel en question. Le quotient de la charge totale par la charge de l'unité de surface donne la surface, formée par unité de temps.

Cette mesure a été effectuée dans une solution normale de chlorure de potassium, saturée de calomel; le mercure au repos représentant en l'occurrence une électrode à calomel normale, la $d. de p.$ entre le mercure mobile et le mercure immobile devrait être de 0,56 V, si le mercure tombant en pluie fonctionnait comme une électrode à gouttes de mercure idéale c.-à-d. si la charge de la surface était nulle (maximum de la courbe électrocapillaire). En réalité la $d. de p.$ mesurée est moindre et égale à 0,387 V, ce qui signifie que le point de la courbe électrocapillaire qui nous intéresse se trouve à $0,560 - 0,387 = 0,173$ V du maximum, sur la branche ascendante. On trouve sur la courbe électrocapillaire de KCl en solution normale⁴ pour E la valeur de $4,6 \cdot 10^{-6}$ coulombs.

³ A. Froumkine, Phénomènes électrocapillaires et potentiels d'électrodes. These, Odessa 1919, p. 43 (russe).

⁴ Gouy, Ann. ch. phys. (7) 29, 145, 1903.

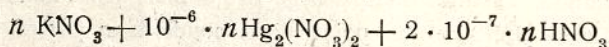
Le courant allant du mercure immobile au mercure tombant en pluie étant dans cette solution de $3,8 \cdot 10^{-3}$ amp., nous avons, pour la valeur de la surface

$$S = \frac{3,8 \cdot 10^{-3}}{4,6 \cdot 10^{-6}} = 840 \text{ cm}^2/\text{sec.}$$

Le volume de mercure V s'écoulant par seconde est de $3,1 \text{ cm}^3$.
D'où $r = \frac{3V}{S} = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ cm c.-à-d. } d \sim 0,2 \text{ mm.}$

Courant créé par la chute du mercure

Toutes les mesures ont été effectuées dans des solutions saturées d'hydrogène, pour éviter la formation d'oxyde de mercure pouvant passer en partie en solution. En ajoutant une faible quantité d'acide nitrique, on évite de plus l'hydrolyse du sel mercurieux, de sorte que la solution reste parfaitement transparente après le passage du mercure. Me proposant, au début de déterminer le signe du potentiel électrocinétique en présence d'ions mercurieux en concentration variable, j'ai fait la première mesure dans une solution de la composition suivante:



le nitrate de potassium en quantité invariable devant assurer la constance de la capacité de la couche double lorsque la concentration de $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ varie.

Dans cette solution le courant est dirigé de bas en haut dans le tube, comme cela aurait lieu pour un phénomène purement électrocinétique dans le cas où la surface du mercure aurait une charge positive.

Le courant a pour valeur

$$i = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ amp.}$$

La formule de Smoluchowski

$$E = \frac{K\zeta R^3}{3\eta x} (\rho - \rho') \text{ gn} \quad (1)$$

résolue par rapport à ζ , donne

$$\zeta = I \frac{4\pi\eta \cdot 9 \cdot 10^{11} \rho}{KSP_{\text{Hg}} g (\rho - \rho')}, \quad (2)$$

où I désigne la valeur en ampères du courant créé par la chute des gouttes, η —la viscosité de la solution, K —le pouvoir niducteur spécifique, S —la section du tube, p_{Hg} —la quantité de mercure en gr., contenue en régime permanent dans 1 cm³ de la solution, g —l'accélération de la pesanteur, ρ —le poids spécifique du mercure, ρ' —celui de la solution et enfin ζ —le potentiel électrocinétique en volts. Dans la formule (1) E désigne la d. de p. entre deux sections du tube distantes de 1 cm, n —le nombre de gouttelettes par cm³ et x —la conductibilité de la solution.

L'application de la formule (2) à la valeur ci-dessus de I donne pour ζ une valeur dix à cent mille fois plus grande que celle à laquelle l'on pourrait s'attendre.

D'autre part, j'ai pu constater, que la même méthode, appliquée à des grains de quartz d'un diamètre de 0,1 à 0,2 mm tombant également d'un mouvement turbulent dans des solutions de concentrations diverses, conduit pour ζ à des valeurs parfaitement vraisemblables de 20 à 40 millivolts dans des solutions de $10^{-4} n$ à $10^{-6} n$ KNO₃.

Il faut en conclure, que dans le cas du mercure le courant ne peut pas être attribué à un effet électrocinétique et paraît dépendre du fait, que le mercure tombe sous forme de gouttes liquides.

Le plus plausible semble de l'expliquer par un effet électrocapillaire, qui serait la réciproque de l'effet décrit par Christiansen⁵. Cet effet consiste en un mouvement particulier des gouttes de mercure dans un champ électrique.

Une goutte de mercure, placée dans un champ électrique, se polarise, prenant une charge négative du côté de l'anode et une charge positive du côté opposé. Quand la surface du mercure a au début une charge positive, la densité de la charge diminue et, par suite, la tension superficielle augmente du côté de l'anode; l'inverse a lieu du côté opposé. Le mercure s'écoule à la surface de la goutte vers l'anode en entraînant la solution en contact avec lui; la goutte entière, qui prend une forme allongée du côté de l'anode et une forme aplatie du côté de la cathode, est repoussée par le liquide vers la cathode.

Froumkine a montré, en variant la concentration des ions mercuriels, que le déplacement des gouttes de mercure est nul dans les

⁵ C. Christiansen, Ann. d. Physik (4) 12, 1072, 1903; voir également A. Froumkine, Journ. Soc. chim. (russe) 49, 207, 1917; S. Bodforss, Z. Elektrochem., 29, 121, 1923.

solutions où la charge totale de la surface est nulle (maximum de la courbe électrocapillaire). Récemment Craxford⁶ a obtenu le même résultat en polarisant la goutte de mercure pour varier la concentration des ions mercurieux. Cette concordance entre la charge, qui règle le mouvement des gouttes, et celle du mercure en repos, n'a rien de surprenant, puisque le mouvement n'est pas un mouvement cataphorétique. Il est défini par la structure de la couche double entière et non par sa partie mobile. On ne peut donc tirer de la concordance

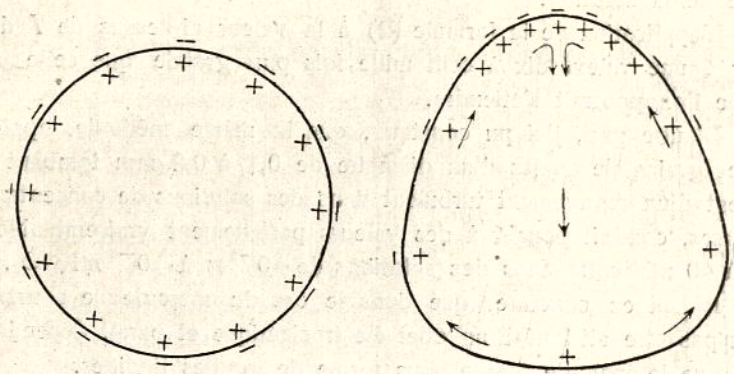


Fig. 2.

observée aucune conclusion sur les rapports entre la d. de p. totale et le potentiel électrocinétique.

Réciproquement, une goutte de mercure, tombant verticalement, subit pendant sa chute une déformation; la surface du mercure à la partie inférieure de la goutte est constamment renouvelée et la couche superficielle du mercure s'écoule, vers la partie supérieure en entraînant la charge superficielle; il en résulte une répartition inégale de la densité de la couche électrique double à surface de la goutte.

La fig. 2 représente schématiquement cette différence entre la goutte en mouvement et la goutte au repos, abstraction faite de l'effet électrocinétique, qui tend à déplacer l'atmosphère ionique entière par rapport à la goutte.

Celle-ci présente, en somme, une analogie complète avec une électrode à gouttes de mercure en court circuit. La partie supérieure de la goutte joue le rôle de l'électrode, sur laquelle les gouttes tom-

⁶ S. R. Craxford, *Philos. Mag.*, 16, 268, 1933.

bent, la partie inférieure celui de l'électrode dont se détachent les gouttes et dont la surface se renouvelle constamment; le mercure de la goutte elle-même remplace, en l'occurrence, le fil conducteur reliant les deux électrodes.

Le mouvement des charges superficielles créé à l'intérieur de la goutte un courant électrique, qui est dirigé de haut en bas dans le cas où la surface porte une charge positive, et qui est compensé dans la solution par un courant d'intensité, égale dirigé de bas en haut. C'est ce dernier courant que l'on mesure au moyen du galvanomètre reliant les électrodes 3 et 4. Il est de même sens que le courant électrocinétique, mais dépend de la concentration totale de la solution d'une manière tout autre.

Le courant électrocinétique est en effet égal à la charge électrique, transportée par unité de temps pendant le déplacement relatif, de la partie mobile de la couche double par rapport à la particule se mouvant avec un feuillet adhérent de liquide. Cette charge est, en général, sensiblement inférieure à la charge de l'unité de surface de la particule elle-même. Le courant est directement proportionnel au potentiel électrocinétique ζ , et ne dépend de la concentration qu'en tant que ζ décroît très rapidement, par suite de la contraction de la partie diffuse de la couche double, quand la concentration ionique totale de la solution augmente.

Par contre, le courant d'origine électrocapillaire dépend du déplacement de la charge totale de la surface du mercure. Si v est la vitesse d'écoulement du mercure à la surface de la goutte, q — la charge par unité de surface et πd — le périmètre équatorial de la goutte, on peut poser en première approximation

$$I = \pi d v q.$$

Lorsque la vitesse est faible, le potentiel à la surface de la goutte reste à peu près constant, pour une concentration, donnée d'ions mercuriels, et la charge q doit varier en raison directe de la capacité de la couche double; autrement dit, l'intensité du courant doit croître comme la racine carrée de la concentration ionique totale pour des concentrations très faibles et moins rapidement pour des concentrations plus fortes.

Quand la vitesse v est très grande, la charge de la surface inférieure peut à la limite rester nulle en régime permanent; la différence

Résumé

Un nouvel effet électrocapillaire a été décrit, qui consiste en ce, que des gouttes de mercure, tombant dans une solution de sel mercurieux et d'un électrolyte indifférent, créent dans le liquide un courant dirigé dans le même sens que le courant d'origine électrocinétique, produit par la chute des gouttes (effet de Dorn) et qui est sensiblement supérieur à ce dernier.

Ce courant résulte de la déformation des gouttes de mercure, dont la surface inférieure se renouvelle constamment.

Son intensité, pour une concentration, donnée de sel de mercure, est d'autant plus grande que la concentration totale de la solution est plus élevée, contrairement à ce qui a lieu pour le courant d'origine électrocinétique.

Ce travail a été suggéré par M. le Professeur A. Froumkine. Qu'il me soit permis de lui exprimer ici ma sincère reconnaissance pour ses précieux conseils.

Institut Karpov de Chimie Physique.
Moscou