

128. Recherches théoriques et expérimentales sur le potentiel de l'électrode d'ozone

par **E. Briner** et **A. Yalda**.

(21. VIII. 42.)

Dans une étude critique¹⁾, l'un de nous a montré qu'il n'y avait pas lieu d'être satisfait des valeurs expérimentales trouvées pour le potentiel de l'électrode d'ozone. En effet, ces valeurs, qui sont loin d'être concordantes entre elles, s'écartent en outre notablement du potentiel de l'électrode d'ozone tel qu'on le déduit théoriquement de l'énergie libre de la réaction $O_3 \rightarrow 1,5 O_2$. Il était donc indiqué de soumettre le problème à de nouvelles recherches, dont nous exposons ci-après les résultats, sans avoir la prétention d'épuiser un sujet qui est particulièrement complexe.

Dans notre travail, nous nous appuyons surtout, parce que les raisonnements s'en trouvent précisés et facilités, sur l'énergie libre du processus dont il vient d'être question. Rappelons tout d'abord les conditions dans lesquelles elle se trouve reliée avec le potentiel de l'électrode d'ozone.

Dans le cas qui nous occupe, cette énergie libre est le travail maximum A_p ²⁾ correspondant à la transformation, s'accomplissant réversiblement à la pression constante 1 atm., de 1 mol-gr. d'ozone en 1,5 mol-gr. d'oxygène. Elle est unie, par l'expression $A_p = -RT \ln K_p$, à la constante d'équilibre

$$K_p = \frac{P_{O_3}}{P_{O_2}^{3/2}}$$

à la température T.

Si l'énergie libre A_p est convertie intégralement et réversiblement en énergie électrique donnée par le produit de la tension E_{O_3} par la quantité d'électricité nF (n nombre³⁾ de faradays F mis en circulation lors de la transformation), nous aurons :

$$E_{O_3} = \frac{A_p}{nF} = \frac{A_p}{23030 n}$$

pour $F = 96500$ coulombs, en exprimant A_p en cal. gr. et E_{O_3} en volts. La pile qui réaliserait théoriquement cette transformation idéale, serait constituée par deux électrodes métalliques, plongées dans le

¹⁾ *E. Briner*, *Helv.* **25**, 98 (1942).

²⁾ Bien qu'on se serve maintenant d'autres notations pour l'énergie libre, nous utilisons, comme nous l'avons fait dans le mémoire précédent, ce symbole, auquel ont eu recours la plupart des auteurs qui se sont intéressés au potentiel de l'électrode d'ozone.

³⁾ Nous aurons à revenir plus loin sur ce nombre.

même électrolyte et surmontées l'une par de l'ozone, l'autre par de l'oxygène, les deux gaz à la pression atmosphérique; sa force électromotrice serait précisément E_{O_3} . C'est cette valeur qu'il y a lieu de considérer comme le potentiel de l'électrode d'ozone; elle représente en somme l'appoint de potentiel obtenu en remplaçant, sur l'électrode, l'oxygène par l'ozone pur. Quant à l'électrolyte, on lui demande seulement d'assurer, en contenant les ions nécessaires, la réversibilité rigoureuse des processus.

On conçoit que, dans ces conditions, l'énergie libre, et aussi par conséquent la force électromotrice, ne dépendra que de la pression des gaz aux électrodes, pression qui est précisément de 1 atm. Si π_{O_3} et π_{O_2} sont respectivement les potentiels des électrodes d'ozone et d'oxygène par rapport à celui de l'électrolyte, $E_{O_3} = \pi_{O_3} - \pi_{O_2}$ aura la même valeur, que π_{O_3} et π_{O_2} soient mesurés en potentiels absolus ou, comme il est convenu de le faire, en potentiels rapportés à celui de l'électrode normale d'hydrogène.

Cette voie théorique s'inspire de celle qui a été suivie pour la pile oxygène-hydrogène, dont la force électromotrice, différence des potentiels $\pi_{O_2} - \pi_{H_2}$ de l'électrode d'oxygène et de l'électrode d'hydrogène, est reliée par l'expression :

$$\pi_{O_2} - \pi_{H_2} = \frac{A_p}{2 \times 23030}$$

à l'énergie libre A_p de la réaction $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$. Cette force électromotrice, dont la valeur est 1,23 volts à 20°, représente aussi le potentiel de l'électrode d'oxygène, si celle-ci est couplée à l'électrode de référence: l'électrode d'hydrogène plongeant dans une solution d'ions hydrogène de concentration 1 (ou plus rigoureusement d'activité 1).

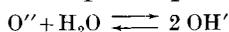
La valeur de $E_{O_3} = \pi_{O_3} - \pi_{O_2}$ ainsi déduite, que nous appellerons valeur théorique du potentiel de l'électrode d'ozone, est de 0,83 volts à 0° et 0,84 volts à 20°¹⁾. La force électromotrice de la pile ozone-hydrogène, $\pi_{O_3} - \pi_{H_2}$, aura donc la valeur 0,84 + 1,23 = 2,07 volts, qui représentera par conséquent le potentiel théorique de l'électrode d'ozone rapportée à l'électrode normale d'hydrogène.

Comme nous l'avons déjà relevé, les valeurs observées pour le potentiel de l'électrode d'ozone s'écartent notablement du potentiel théorique; la raison doit en être recherchée dans l'irréversibilité de certains des processus qui s'accomplissent à l'électrode. Il y a donc lieu de se préoccuper de la nature de ces processus. A ce sujet, le mieux est de se fonder sur les mécanismes admis pour deux électrodes gazeuses spécialement bien étudiées: l'électrode d'hydrogène et l'électrode d'oxygène. C'est à ces deux électrodes que nous avons d'ailleurs déjà été conduits à comparer l'électrode d'ozone.

¹⁾ Voir mémoire précédent.

Pour l'électrode d'hydrogène, constituée par une lame de platine platiné baignant dans un électrolyte contenant des ions H^+ et surmontée d'une atmosphère d'hydrogène, on admet que l'hydrogène, qui se dissout dans le platine, donne des atomes H , lesquels cèdent des électrons à la lame en la chargeant négativement. Tous ces processus doivent se produire assez rapidement pour que l'on puisse attribuer une bonne réversibilité à l'électrode d'hydrogène ainsi formée.

A l'électrode d'oxygène, constituée d'une façon analogue, les conditions de réversibilité sont beaucoup moins satisfaisantes, bien que le platinage de la lame de platine favorise l'établissement des équilibres. Les phénomènes seront en effet plus complexes, car l'oxygène gazeux entourant l'électrode doit passer à l'état d'ions OH^- considérés comme porteurs des charges négatives dans l'électrolyte à côté des ions H^+ porteurs des charges positives. On admet que ce passage se fait à partir d'atomes d'oxygène, produits aussi lors de la dissolution de l'oxygène gazeux dans le platine; l'ionisation de ces atomes en O^- s'accomplit ensuite par emprunt d'électrons à la lame, qui se charge positivement. Puis vient l'étape de formation des ions OH^- , qui s'effectue à partir des ions O^- par le processus équilibré:



La réversibilité est si peu satisfaisante que, pour le potentiel d'électrode d'oxygène, on a été conduit à utiliser la valeur théorique dont il a été question plus haut, 1,23 volts à 20°, rapportée à l'électrode d'hydrogène considérée, elle, comme parfaitement réversible. Nous reviendrons plus loin sur l'irréversibilité de l'électrode d'oxygène dans la comparaison que nous aurons à faire avec l'électrode d'ozone.

Passant maintenant à l'électrode d'ozone par remplacement de l'oxygène par l'ozone dans l'atmosphère gazeuse entourant la lame de platine, il est raisonnable de supposer que les étapes atomes $O \rightarrow$ ions $O^- \rightarrow$ ions OH^- sont conservées. Dans ce cas, l'étape supplémentaire, distinguant l'électrode d'ozone de l'électrode d'oxygène, serait la formation d'atomes O à partir de molécules O_3 au lieu de molécules O_2 . Ce raisonnement conduirait à attribuer le potentiel de l'électrode d'ozone plus élevé que celui de l'électrode d'oxygène, de même que la force électromotrice de la pile ozone-hydrogène plus élevée que celle de la pile oxygène-hydrogène, à l'aptitude de l'ozone à produire, dans des conditions identiques, beaucoup plus d'atomes d'oxygène que l'oxygène moléculaire. Or c'est bien là la propriété caractéristique de la molécule d'ozone dont l'activité oxydante, particulièrement intense relativement à celle de la molécule d'oxygène, est due à la libération d'atomes O , selon $O_3 \rightarrow O_2 + O$. Dans les processus producteurs de la tension dans l'électrode d'ozone, ce sont ces atomes qui deviennent disponibles, en nombre incomparablement plus grand que dans le cas de l'électrode d'oxygène, pour la formation d'ions O^- .

Il est vrai que l'on aura à compter avec la recombinaison de ces atomes en molécules d'oxygène, ce qui constituera, comme nous aurons à le rappeler plus loin, précisément une des causes de l'irréversibilité de l'électrode d'ozone. Mais, pour cette électrode, le platine platiné sera moins favorable que le platine poli, précisément parce qu'il accélère davantage cette recombinaison qui contribue à la stabilisation du système, l'équilibre chimique du système ozone-oxygène correspondant, à la température ordinaire, à une concentration infime d'ozone. Pour l'électrode d'oxygène, au contraire, et pour la même raison — accélération de l'établissement de l'équilibre, — le platine platiné améliorera la réversibilité.

Dans la partie expérimentale, dont les résultats ont fourni la base de ces considérations, nous avons entrepris ou repris l'étude d'un certain nombre de facteurs influant sur le potentiel de l'électrode d'ozone.

Tout d'abord l'effet produit par la concentration de l'ozone dans le gaz surmontant l'électrode mérite une attention particulière. Théoriquement, et si l'on part de l'électrode d'oxygène, en augmentant la pression partielle P_{O_3} ¹⁾ de l'ozone dans le gaz, le potentiel e_{O_3} de l'électrode variera selon l'expression :

$$e_{O_3} = E_{O_3} + \frac{RT}{nF} \ln P_{O_3}$$

dans laquelle les lettres ont les significations connues. Lorsque le gaz surmontant l'électrode sera constitué par de l'ozone pris à la pression atmosphérique, on aura, pour $e_{O_3} = E_{O_3}$, la valeur que nous avons prise pour le potentiel théorique de l'électrode d'ozone. Donnant à R la valeur qui convient pour l'expression des potentiels en volts, et faisant $F = 96\,500$ coulombs, on a, en employant les logarithmes décimaux :

$$e_{O_3} = E_{O_3} + \frac{0,000198 T}{n} \log P_{O_3}$$

Mais cette relation suppose que l'oxygène se comporte comme un gaz indifférent à l'égard de l'ozone qu'on lui ajoute. Nous traiterons cette question plus loin; auparavant, il y a lieu d'examiner la valeur qu'il convient d'attribuer à n. Logiquement, il faut admettre

¹⁾ Dans le mémoire précédent (*E. Briner*, loc. cit.), on a montré pour quelles raisons il n'était pas indiqué d'utiliser, comme l'ont fait certains auteurs, à la place de la pression de l'ozone dans le gaz, la concentration de l'ozone dans la solution. Cependant, s'il s'agit de calculer les variations du potentiel avec la teneur du gaz en ozone, les résultats seront identiques, que l'on envisage les pressions partielles P de l'ozone dans le gaz ou les concentrations C de l'ozone dans l'électrolyte; car celles-ci sont proportionnelles aux pressions et l'on aura pour la différence $e''_{O_3} - e'_{O_3}$:

$$e''_{O_3} - e'_{O_3} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P''_{O_3}}{P'_{O_3}} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C''_{O_3}}{C'_{O_3}}$$

que la transformation en énergie électrique de l'énergie libre d'une mol-gr. d'ozone met en circulation 2 faradays, $n = 2$, soit la charge de l'ion-gr. O". La théorie exposée plus haut implique cette supposition.

Or, ainsi qu'on l'a relevé dans le mémoire précédent, des valeurs discordantes ont été trouvées pour n selon la nature des électrodes servant de support à l'ozone: $n = 1$ pour le platine poli¹⁾, $n = 2$ pour l'iridium²⁾. Il nous paraît difficile d'admettre que des métaux aussi voisins que le platine et l'iridium puissent exercer des actions spécifiques si nettement différentes sur les charges électriques associées aux processus électrochimiques. On ne voit pas, en particulier, d'interprétation possible pour la valeur $n = 1$.

Ces divergences doivent, selon nous, être attribuées aux multiples facteurs perturbateurs qui déterminent des irréversibilités plus ou moins marquées. En fait, comme on le verra dans la partie expérimentale, les valeurs de n déduites de nombreuses mesures varient beaucoup avec la région de concentration étudiée, avec la température et avec la nature, la préparation et la grandeur de la surface des électrodes de platine. Ainsi, d'après l'équation donnée plus haut, e_0 devrait être, à température constante, une fonction linéaire des log des pressions partielles de l'ozone; la pente des droites étant égale à $\frac{0,000198 T}{n}$. Mais les courbes expérimentales ne sont pas des droites; d'une façon générale, elles s'infléchissent sur l'axe des log P aux concentrations élevées. Il suffira de noter que nous avons enregistré pour n des valeurs variant de 0,15 à 2, pour faire apparaître l'impossibilité de tirer des mesures portant sur le coefficient des indications sur le nombre de faradays associés à la disparition d'une mol-gr. d'ozone.

Il est cependant un point, de caractère purement expérimental, qu'il nous a paru intéressant d'examiner; il s'agit de la sensibilité de la réaction électrochimique de l'ozone, c'est-à-dire de la concentration minimum de l'ozone (dans l'oxygène), se manifestant par un accroissement appréciable de la tension par rapport à celle de l'électrode d'oxygène. Remarquons que, si les tensions mesurées suivaient rigoureusement la relation donnée plus haut, on serait en possession d'une méthode idéale, d'une extrême sensibilité, pour déceler la présence de l'ozone dans un gaz et en mesurer la concentration. En effet, selon cette relation, les tensions diminuent seulement en progression arithmétique, alors que la pression partielle, soit la concentration de l'ozone dans le gaz, s'abaisse en progression géométrique³⁾. Partant de la

¹⁾ Luther et Ingliss, Z. physikal. Ch. **43**, 203 (1903).

²⁾ Luther et Stuer, Z. El. Ch. **11**, 832 (1905).

³⁾ C'est aussi parce que l'action catalytique d'oxydation exercée par l'ozone diminue moins vite que la concentration de l'ozone que l'on a pu fonder sur cette concentration une méthode de mesure de l'ozone très dilué (E. Briner et E. Perrottet, Helv. **20**, 293 et 558 (1937)).

valeur théorique 0,83 volts, qui correspond au gaz ozone pur, soit à la concentration 100 %, à la pression atmosphérique et à 0° — tension toujours rapportée à celle de l'électrode d'oxygène — nous aurions la succession suivante des tensions e_{o_3} pour les concentrations c décroissantes, en admettant, pour n , la valeur 2, ce qui donne une diminution de 0,027 volts toutes les fois que la concentration est réduite au $1/10$ de sa valeur.

c %	100	10	1	$0,1 = 10^{-1}$	10^{-2}	10^{-4}	10^{-6}	10^{-8}
e_{o_3} en volts	0,836	0,803	0,776	0,749	0,722	0,668	0,614	0,560

On voit qu'une concentration de l'ordre de 10^{-6} % (qui est de l'ordre de celle de l'ozone dans l'air) se manifesterait par une différence de tension de 0,56 volt par rapport au potentiel de l'électrode d'oxygène. Or les instruments et les procédés de mesures électrométriques permettent d'apprécier des différences de tensions autrement plus faibles.

Malheureusement, les équilibres électrochimiques théoriques ne s'établissent pas pour les concentrations très petites des corps actifs électrométriquement. Cette constatation a été faite déjà par *A. Schmid* et ses collaborateurs¹⁾ pour les tensions entre les métaux et les solutions de leurs sels; la formule s'applique assez bien jusqu'à des concentrations de 10^{-4} , quoique avec certaines différences entre l'allure des courbes théoriques et expérimentales. Au-dessous, les sauts de potentiel sont beaucoup plus faibles que ceux prévus par la théorie.

Nous avons reconnu des faits semblables pour l'électrode d'ozone. En nous plaçant dans les conditions les plus favorables: grande électrode de platine poli immergée dans une solution d'acide sulfurique à la concentration 38 %, maintenue à basse température (-40°) et dans laquelle circule l'oxygène ozoné, il faut opérer à une concentration en ozone de 0,002 % environ (0,004 % à la température ordinaire) pour qu'un accroissement de potentiel se manifeste. Théoriquement, l'augmentation de potentiel eût été de près de 0,7 volt. Ainsi — et c'est aussi une démonstration de la prudence qu'il faut apporter dans l'application des relations théoriques à l'électrode d'ozone — la méthode électrométrique est beaucoup moins sensible et exacte que les autres procédés utilisés pour déceler et doser l'ozone dans l'oxygène.

L'étude expérimentale de l'influence de la température nous a fourni des résultats qui confirment les constatations faites précédemment. Il y a lieu de faire à leur sujet quelques remarques pour les confronter avec la théorie. Celle-ci, telle qu'elle s'exprime par les relations citées plus haut, laisse prévoir un accroissement du potentiel

¹⁾ Voir notamment sur ce point *Helv.* **15**, 1393 (1932).

avec l'élévation de la température, toutes autres conditions égales; on a en effet:

$$d e_{O_3} = \frac{R d T}{n F} \log P_{O_3}.$$

Mais il ne faut pas oublier que ces relations sont valables pour les processus réversibles. Cela étant, les accroissements trouvés pour l'électrode d'oxygène, dont l'irréversibilité a été relevée, nous paraissent dûs surtout à une amélioration de la réversibilité avec l'élévation de température¹⁾.

Pour l'électrode d'ozone, c'est en tous cas la réversibilité qui joue le rôle principal, car il y a généralement des accroissements plus ou moins marqués du potentiel avec le refroidissement. Aux basses températures, en effet — nous avons opéré jusqu'à -50° — la destruction thermique de l'ozone est considérablement ralentie, ce qui est favorable aux processus électrochimiques exposés plus haut. On peut penser que l'adsorption, qui augmente avec l'abaissement de température, agit dans le même sens.

Dans de nombreux essais, nous avons examiné l'effet exercé sur le potentiel par les variations de la grandeur et de la préparation des surfaces des lames de platine utilisées comme support des gaz. D'une manière générale, l'accroissement des surfaces de platine poli améliore la réversibilité électrochimique des électrodes d'oxygène et d'ozone. C'est en effet avec les lames de plus grande surface que nous avons mesuré les potentiels les plus élevés, qui sont loin cependant d'atteindre les valeurs théoriques. Mais il faut alors faire passer le courant gazeux un temps assez long (plusieurs heures dans le cas de l'ozone) pour obtenir des potentiels constants. Cette durée est sans doute en rapport avec la nécessité de réaliser l'équilibre de l'adsorption. En retour, et pour la même raison, le potentiel se maintient élevé pendant plusieurs heures, aux basses températures, après que l'on a interrompu l'addition de l'ozone au courant d'oxygène.

Le recouvrement de noir de platine (platinage) des lames donne des effets différents pour l'oxygène et l'ozone. Dans les deux cas, le platinage favorise les échanges et par conséquent l'établissement de l'équilibre. Cela étant, pour l'oxygène — et cela est bien connu — la réversibilité électrochimique est meilleure; c'est dans ces conditions que nous avons enregistré le potentiel (0,92 volt) le moins éloigné de la valeur théorique 1,23 volt. Mais pour l'ozone il faut compter avec une destruction thermique plus rapide, qui répond d'ailleurs aux exigences de l'équilibre thermique; de ce fait, les valeurs de potentiel sont toujours inférieures à celles mesurées pour le

¹⁾ On se rappellera à ce sujet qu'*Haber* (Z. El. Ch. **12**, 415 (1906), en mesurant, à des températures élevées ($> 300^{\circ}$), la force électromotrice de la pile hydrogène-oxygène a trouvé des valeurs voisines de la théorie, ce qui implique une réversibilité de l'électrode d'oxygène.

platine poli; et, ce qui était aussi à prévoir, elles le sont d'autant plus que les concentrations de l'ozone sont plus élevées.

D'autre part, une préparation spéciale des lames de platine poli (traitement par une solution acide de sels de fer(II) ou de fer(III)), recommandée par certains auteurs¹⁾, n'a donné lieu qu'à de faibles variations de potentiel. Mais l'immersion partielle, au lieu de l'immersion totale²⁾, des lames dans l'électrolyte fournit en général des potentiels plus élevés.

Nous avons été amenés aussi à faire varier la nature de l'électrolyte en passant de l'acide sulfurique relativement concentré (38 %), ce qui nous a permis d'opérer à basse température (-50°), à l'acide dilué (0,1-n.), puis à la potasse caustique concentrée (31 %) pour les mesures à basse température, enfin à la potasse diluée (0,1-n.).

Dans le cas de l'électrode d'oxygène, la diminution de concentration de l'acide abaisse un peu le potentiel pour le platine poli, alors que, pour le platine platiné, les variations sont pour ainsi dire insignifiantes. Mais, pour l'électrode d'ozone, les potentiels sont légèrement plus élevés, aussi bien pour le platine poli que pour le platine platiné, lorsque l'acide est concentré. La cause de ce changement ne doit pas être recherchée dans l'action théorique de la concentration, puisqu'on ne se trouve pas en présence d'électrodes réversibles, mais bien plutôt dans les modifications de l'état d'irréversibilité. Nous nous en sommes rendu compte dans les observations faites sur les électrodes immergées dans les solutions alcalines. Les potentiels y sont toujours, et de beaucoup, inférieurs, surtout lorsque les solutions sont concentrées, à ceux mesurés pour les solutions acides. En ce qui concerne l'ozone, l'effet est dû à une destruction de ce corps, qui est d'autant plus rapide que les solutions sont plus concentrées et les températures plus élevées. Dans le cas de la potasse caustique concentrée, aux basses températures, il intervient encore un autre phénomène: la formation de corps peroxydiques jaunes, signalés il y a longtemps déjà³⁾.

Nous devons examiner maintenant une question qui offre un intérêt à la fois théorique et expérimental. Elle s'est posée à la suite des constatations que nous avons faites en comparant, dans des conditions aussi identiques que possible, selon notre programme d'expériences, les potentiels des électrodes d'ozone et d'oxygène. Comme nous l'avons rappelé plus haut, les différences enregistrées se rapportent à l'appoint de potentiel correspondant à l'énergie libre de la transformation de l'ozone en oxygène. Or ces différences ont été dans

¹⁾ *Luther et Ingliss*, loc. cit.

²⁾ Également recommandée par les auteurs qui viennent d'être cités.

³⁾ *Baeyer et Villiger*, B. **35**, 3038 (1902); voir aussi sur ce sujet les observations faites lors de l'électrolyse, à basse température, de solutions de potasse caustique, *E. Briner, R. Haefeli et H. Paillard*, *Helv.* **20**, 1530 (1937).

certains cas sensiblement supérieures au potentiel théorique (0,84 volt à 20°) de l'électrode d'ozone calculé à partir de cette énergie libre. Par exemple, avec une lame de platine poli¹⁾ de dimensions 50 × 80 mm., on a trouvé, à 18°, pour l'oxygène seul, un potentiel de 0,67 volt (rapporté à l'électrode d'hydrogène) et, pour l'oxygène renfermant 7 % d'ozone, un potentiel de 1,66 volts; soit une différence de 0,99 volt. Pour l'ozone à 100 %, la différence eût été encore plus élevée: $0,99 + 0,03 = 1,02$ volts, en faisant le calcul sur la base de $n = 2$, au moyen de la formule indiquée plus haut. C'est donc un écart de près de 0,2 volt, avec la relation théorique.

Nous expliquons ces résultats par les considérations suivantes, qui nous paraissent éclaircir certaines particularités de l'électrode d'ozone. Elles sont fondées sur les remarques que voici: 1° les valeurs que nous avons obtenues expérimentalement pour le potentiel de l'électrode d'oxygène, comme d'ailleurs celles mesurées par d'autres auteurs, sont inférieures au potentiel théorique déduit selon la méthode rappelée plus haut; cette discordance est attribuée, ainsi qu'on l'a dit, à l'irréversibilité des processus à l'électrode d'oxygène; 2° les différences entre les valeurs mesurées pour le potentiel de l'électrode d'ozone (p. ex. 1,66 volts) et la valeur théorique du potentiel de l'électrode d'oxygène (1,23 volts) sont cependant plus petites que le potentiel théorique de l'électrode d'ozone (0,84 volt).

De ces constatations on doit conclure que la présence de l'ozone dans l'oxygène a non seulement augmenté le potentiel pour la part qui lui est propre, mais encore a contribué à élever le potentiel qui revient à l'oxygène. Cette conclusion est encore renforcée si l'on tient compte du fait que l'électrode d'ozone comporte des causes d'irréversibilité, relevées plus haut, et que, par conséquent, la valeur expérimentale attribuable à l'ozone aurait dû être inférieure à 0,83 volt, ce qui augmenterait d'autant la part de l'oxygène dans le potentiel total.

Ainsi, l'électrode d'ozone étant toujours pratiquement une électrode mixte ozone-oxygène, on doit admettre que l'accroissement du potentiel de l'électrode d'oxygène, dont il vient d'être question, est attribuable à une influence favorable exercée par l'ozone sur certains des processus physiques, chimiques ou électrochimiques devant intervenir pour assurer la réversibilité de l'électrode d'oxygène.

Selon le mécanisme exposé précédemment pour les processus créant la tension aussi bien dans l'électrode d'ozone que dans celle d'oxygène, l'amélioration de la réversibilité de cette dernière, et par conséquent l'élévation de son potentiel, s'expliquerait par la multiplication des atomes d'oxygène qui jouent un rôle essentiel dans ces processus et qui sont produits à partir des molécules d'ozone en nombre autrement plus grand qu'à partir des molécules d'oxygène.

¹⁾ Voir, pour plus de détails, la partie expérimentale.

Dans le système oxygène-ozone, et au point de vue de son comportement électrochimique, l'oxygène n'est donc pas un gaz indifférent, puisqu'il bénéficie en quelque sorte d'une activation que lui procure l'ozone. Nous rencontrons là un phénomène semblable à celui qui a été étudié dans de nombreux mémoires sous le nom d'action catalytique d'oxydation exercée par l'ozone¹). L'accroissement de l'activité oxydante due à l'ozone, qui caractérise ce phénomène, est à rapprocher de l'élévation du potentiel de l'électrode d'oxygène, telle qu'on a pu l'établir dans les présentes recherches, pour l'oxygène en présence de l'ozone.

Partie expérimentale.

Nous nous sommes proposé de mesurer les potentiels des électrodes d'ozone et d'oxygène dans des conditions très variées. Dans ces déterminations, nous avons utilisé, comme d'ailleurs la plupart des auteurs qui se sont occupé de la question, le platine comme support des gaz. Selon la méthode usuelle, les mesures ont consisté à former une pile en accouplant l'électrode d'ozone ou d'oxygène avec une électrode de référence de potentiel connu; en retranchant le potentiel de l'électrode de référence de la force électromotrice de la pile, on obtient le potentiel cherché.

L'électrode gazeuse est constituée par une lame de platine poli ou platiné (dans quelques essais, nous avons employé un fil de platine), plongé dans l'électrolyte contenu dans une éprouvette; celle-ci est placée dans un bain à la température voulue (pour les basses températures, mélange glace carbonique-alcool dans une éprouvette *Dewar*). L'oxygène ou l'oxygène ozoné circule dans l'électrolyte à un débit (généralement 5 litres à l'heure) mesuré à l'aide d'un anémomètre. L'oxygène ozoné provient d'effluents du type ordinaire (tube *Siemens-Berthelot*). Pour atteindre des concentrations de l'ordre de 6 à 7% en volume dans l'oxygène, l'effluvent a dû être immergé dans une longue éprouvette *Dewar* contenant le mélange glace carbonique-alcool. La concentration de l'ozone dans le gaz et dans l'électrolyte a été déterminée par le procédé habituel d'analyse de l'ozone, basé sur le dosage de l'iode libéré par l'ozone dans une solution d'iodure de potassium.

Comme électrode de référence, nous avons pris, par raison de commodité, une lame de zinc plongeant dans une solution normale de sulfate de zinc. Le potentiel de cette électrode est dans le sens électrolyte—Zn, égal à 0,76 volt (rapporté à l'électrode normale d'hydrogène) à la température ordinaire; nous en avons vérifié la valeur avec notre dispositif de mesure, en la couplant avec l'électrode de calomel saturée de chlorure de potassium.

Le dispositif de mesure de la force électromotrice est classique; il comprend²) un potentiomètre (fil tendu sur une règle graduée) fournissant la tension d'opposition, un électromètre capillaire comme instrument de zéro, et un voltmètre de précision mesurant la force électromotrice de la pile lorsqu'elle est compensée exactement par la tension d'opposition. La jonction liquide entre l'électrode gazeuse et l'électrode de référence se fait au moyen de siphons capillaires aboutissant de part et d'autre dans un vase contenant soit une solution d'acide sulfurique (électrolyte de l'électrode gaz: solution de H_2SO_4), soit une solution de sulfate de potassium (électrolyte solution de KOH).

Résultats.

Nous les groupons dans l'ordre le plus propre à faire ressortir les principales conséquences exposées dans la première partie de ce mémoire.

¹) Voir notamment *E. Briner, A. Demolis et H. Paillard, Helv. 14, 794 (1937)* *E. Briner et E. Biedermann, Helv. 15, 227 (1932)* et mémoires suivants.

²) Il est représenté, dans un de nos mémoires antérieurs [*E. Briner et A. Yalda, Helv. 24, 116 E (1941)*], fasc. extraord. en l'honneur du Dr. *Engi*], par la partie à droite de la fig. 1.

Dans les tableaux, les désignations ont les significations suivantes: N^o, numéro de classement de l'essai; gaz, nature du gaz (oxygène ou mélange oxygène-ozone) étudié; électrode, caractéristiques: dimensions, disposition de l'électrode de platine servant de support au gaz; t, température de l'électrolyte; D, débit du gaz en litres/heure; C_{O₃}, concentration en % en volume de l'ozone dans le mélange oxygène-ozone; c_{O₃}, concentration % en volume de l'ozone dans l'oxygène; e, potentiel, en volt, de l'électrode gazeuse, obtenu en soustrayant 0,76 volt (potentiel de l'électrode de référence) de la force électromotrice mesurée.

Série I.

Dans cette série, nous avons utilisé, comme support de gaz, une lame de platine poli de dimensions 80×50 mm, immergée complètement (indication: im.), ou à moitié (ce qui est plus classique pour une électrode à gaz) (indication: ½ im.) dans l'électrolyte constitué par une solution aqueuse de H₂SO à 38% (densité 1,29), ceci pour pouvoir procéder aux mesures à de basses températures, cette solution se congelant à -75°. Les mesures ont débuté par celle du potentiel de l'électrode d'oxygène.

Tableau I.

N ^o	Gaz	Electrode	t	D	C _{O₃}	e
1	O ₂	½ im.	19 ^o	5	—	0,67
2	O ₂ -O ₃	½ im.	17 ^o	5	6-7%	1,66
3	O ₂ -O ₃	½ im.	0 ^o	5	„	1,66
4	O ₂ -O ₃	½ im.	-50 ^o	5	„	1,66
5	O ₂ -O ₃	im.	15 ^o	5	„	1,66
6	O ₂ -O ₃	im.	0 ^o	5	„	1,66
7	O ₂ -O ₃	im.	-50 ^o	5	„	1,66
8	O ₂ -O ₃	½ im.	16 ^o	5	1,6%	1,60-1,62
9	O ₂ -O ₃	½ im.	0 ^o	5	„	1,64
10	O ₂ -O ₃	½ im.	-60 ^o	5	„	1,66-1,68
11	O ₂ -O ₃	im.	15 ^o	5	„	1,60
12	O ₂ -O ₃	im.	0 ^o	5	„	1,59
13	O ₂ -O ₃	im.	-50 ^o	5	„	1,60-1,59
14	O ₂ -O ₃	½ im.	16 ^o	5	0,94%	1,6
15	O ₂ -O ₃	½ im.	0 ^o	5	„	1,62
16	O ₂ -O ₃	½ im.	-58 ^o	5	„	1,62-1,64
17	O ₂ -O ₃	im.	16 ^o	5	„	1,58
18	O ₂ -O ₃	im.	0 ^o	5	„	1,59
19	O ₂ -O ₃	im.	-50 ^o	5	„	1,60-1,61
20	O ₂ -O ₃	½ im.	25 ^o	4	0,044%	1,22
21	O ₂ -O ₃	½ im.	0 ^o	4	„	1,26
22	O ₂ -O ₃	½ im.	-50 ^o	4	„	1,38
23	O ₂ -O ₃	im.	25 ^o	4	„	1,17
24	O ₂ -O ₃	im.	0 ^o	4	„	1,20
25	O ₂ -O ₃	im.	-45 ^o	4	„	1,32

Remarques. Comparant les potentiels, 1,66 volts, de l'électrode d'ozone (gaz à 6,5% O₃) et 0,67 Volt de l'électrode d'oxygène, déterminés dans les mêmes conditions expérimentales et rapportés à l'électrode normale d'hydrogène, on constate que la différence est plus élevée que le potentiel théorique 0,84 volt de l'électrode d'ozone: voir plus haut les conclusions tirées de cette constatation.

Les valeurs calculées pour n en utilisant la formule

$$e'' - e' = \frac{0,000198 T}{n} \log \frac{C''_{O_3}}{C'_{O_3}}$$

varient dans de larges limites (0,2 à 2).

Aux concentrations en O_3 faibles et modérées, le potentiel de l'électrode d'ozone augmente légèrement avec l'abaissement de température; aux fortes concentrations, les variations ne sont pas appréciables. En général, l'immersion partielle de la lame de platine donne un potentiel de quelques centièmes de volt plus élevé que l'immersion totale.

Dans cette série, nous avons fait quelques mesures pour nous rendre compte de la durée nécessaire à l'établissement des valeurs limites constantes pour le potentiel de l'électrode, soit dans le sens des accroissements dus à l'addition d'ozone à l'oxygène, soit dans le sens des diminutions, en supprimant l'introduction de l'ozone (arrêt de l'effluveur). Pour l'ozone concentré (6 à 7%), il a suffi d'une dizaine de minutes pour atteindre les valeurs limites à basse température (2,40 à 2,42 volts pour la pile, 1,64 à 1,66 volts pour l'électrode); alors que, en supprimant l'accès d'ozone, le potentiel s'est maintenu à peu près à ces valeurs pendant plus d'une heure. L'adsorption doit donc jouer un rôle marqué dans les phénomènes. Aux faibles concentrations (par exemple 0,04%), cette durée est plus grande dans le sens de l'accroissement; mais le potentiel atteint se maintient longtemps après l'arrêt de l'effluveur. De toute façon, il est indiqué — et c'est ce que nous avons fait — de laisser circuler le gaz dans chaque mesure jusqu'à ce que l'on enregistre des potentiels constants.

Série 2.

Les mesures de cette série ont porté plus spécialement sur l'influence exercée par les dimensions et le platinage des lames de platine. Le débit commun à ces mesures est $D = 5$.

Tableau II.

N°	Gaz	Electrode	t	C_{O_3}	e
1	O_2	15×15 mm. plat.	16°	0	0,88—0,92
2	O_2-O_3	½ im. plat.	15°	6—7	1,1
3	O_2-O_3	½ im. plat.	0°	6—7	1,2
4	O_2-O_3	½ im. plat.	-40°	6—7	1,39
5	O_2	10×10 mm. polie	16°	0	0,52
6	O_2	45×15 polie ½ im.	16°	0	0,66—0,72
7	O_2-O_3	45×15 polie ½ im.	22°	6—7	1,62
8	O_2-O_3	45×15 polie ½ im.	-45°	6—7	1,62
9	O_2-O_3	45×15 polie im.	16°	1,6	1,58
10	O_2-O_3	45×15 polie im.	-45°	1,6	1,60
11	O_2-O_3	80×50 mm. polie	18°	0,009	0,86—0,92
12	O_2-O_3	45×15 mm. polie	18°	0,009	0,82—0,86
13	O_2-O_3	10×10 mm. polie	18°	0,009	0,54—0,57

Remarques. Toutes choses égales, la diminution de la surface abaisse sensiblement le potentiel, aussi bien pour l'électrode d'oxygène que pour l'électrode d'ozone. Le platinage agit dans le même sens pour l'électrode d'ozone, surtout aux fortes concentrations. La cause de cette dernière action a été expliquée dans la première partie. En revanche, pour l'électrode d'oxygène, le platinage, qui améliore la réversibilité, augmente le potentiel.

Série 3.

Elle se rapporte aux mesures faites en vue d'établir la sensibilité de l'électrode d'ozone, c'est-à-dire les concentrations minima d'ozone dans l'oxygène, faisant apparaître une augmentation du potentiel de l'électrode d'oxygène. A cet effet, le mélange oxygène-ozone à 0,044% d'ozone, tel qu'il est fourni par un effluveur, a été dilué graduellement dans un gazomètre par des additions d'oxygène. Pour se placer dans des conditions favorables, on a utilisé la plus grande des lames de platine poli (80×50 mm.), qui a été immergée complètement dans l'acide sulfurique à 38%.

Tableau III.

gaz	C _{O₂}				
O ₂ -O ₃	0 (oxygène seul)	0,044	0,085	0,0044	0,0022
e à t = 18 ^t	0,8	1,16-1,2	0,86-0,92	0,88	0,8
e à t = -45 ^t	0,72	—	—	—	0,78

Remarques. D'après ces résultats, la présence de l'ozone s'est manifestée par un accroissement appréciable du potentiel par rapport à l'électrode d'oxygène, à la concentration de 0,044% à 18° et à la concentration de 0,0022% à -45°.

Série 4.

Dans ce groupe d'essais, nous avons utilisé comme électrolyte une solution d'acide sulfurique 0.1-n.; c'est à cette concentration d'acide qu'ont opéré la plupart des expérimentateurs avant nous. Les déterminations du potentiel se rapportent à deux températures, 0° et température ambiante (20° environ). La comparaison avec les résultats précédents fera ressortir l'influence de la concentration de l'électrolyte.

Nous avons en outre, dans quelques essais, examiné l'effet produit par un traitement préalable des lames de platine servant de support aux gaz.

Tableau IV.

Débit commun D = 5.

N°	Electrode	t	C _{O₂}	c _{O₂}	e
1	80×50 mm. polie	21°	6,8	1,9	1,59
2	80×50 mm. polie	0°	6,8	3,5	1,62
3	80×50 mm. polie	20°	1,6	0,21	1,52
4	80×50 mm. polie	0°	1,6	0,7	1,55
5	80×50 mm. polie	20°	0,58	0,2	1,5
6	80×50 mm. polie	0°	0,58	—	1,53
7	45×15 mm. polie	19°	6,8	1,9	1,58
8	45×15 mm. polie	0°	6,8	3,5	1,62
9	45×15 mm. polie	20°	1,6	0,21	1,52
10	45×15 mm. polie	0°	1,6	0,7	1,55
11	45×15 mm. plat.	19°	6,8	1,9	1,04
12	45×15 mm. plat.	0°	6,8	3,5	1,12
13	45×15 mm. plat.	22°	1,6	0,21	0,84
14	45×15 mm. plat.	0°	1,6	0,7	0,86

Remarques. D'une façon générale, les potentiels sont un peu inférieurs à ceux enregistrés pour la concentration 38% d'acide sulfurique, par exemple électrode 80×50 mm. polie, à 0° , conc. 38%, $e = 1,66$ (N^o 3 du tableau I), conc. 0,1-n. $e = 1,62$ (N^o 2 du tableau IV). Le platinage diminue toujours notablement le potentiel.

Pour le platine poli, les potentiels, tout en croissant régulièrement avec C_{O_3} , ne donnent cependant pas des valeurs constantes pour n. Nous n'avons pas trouvé de valeurs entières pour ce coefficient; par exemple, entre les concentrations $C_{O_3} = 6,8$, $e = 1,59$ (N^o 1) et $C_{O_3} = 1,6$, $e = 1,52$, on calcule pour n la valeur 0,52.

Le traitement préalable des lames de platine poli, auquel il a été fait allusion, a été pratiqué par *Luther et Ingliss*¹⁾; il consiste à laisser séjourner un certain temps la lame dans une solution acide contenant du sulfate de fer(II) et du sulfate de fer(III). Pour la lame 80×50 mm. à 0° et à $C_{O_3} = 1,6$, les potentiels trouvés 1,53—1,54 concordent à peu de chose près avec celui mesuré pour le platine non traité (1,55, N^o 4 du tableau IV). Mêmes constatations pour la lame 45×15 mm. En calculant le coefficient n pour différentes concentrations, nous n'avons pas obtenu des valeurs plus constantes que pour le platine non traité; de plus, ce coefficient a été inférieur à la valeur 1 trouvée par *Luther et Ingliss*; par exemple, entre $C_{O_3} = 1,6$ et $C_{O_3} = 0,044$, lame 45×15 mm., à 0° , on a trouvé $n = 0,35$.

Pour l'électrode d'oxygène, on a trouvé 0,71, lame 80×50 mm. à 0° traitée et 0,67, lame non traitée (N^o 1 du tableau I).

En ce qui concerne l'oxygène, le chauffage préalable des lames de platine poli au rouge a procuré un gain sensible de potentiel; $e = 0,84$ à 0° , pour la lame 45×15 mm.; ce potentiel est cependant inférieur à celui, 0,9, obtenu en platinant la lame.

Série 5.

Dans cette série, nous avons déterminé les potentiels de l'électrode d'ozone en employant comme électrolyte des solutions alcalines (potasse caustique). Comme il fallait s'y attendre en raison de la décomposition bien connue que subit l'ozone en contact avec les solutions (surtout les solutions concentrées) d'alcali caustique, les potentiels sont beaucoup plus faibles qu'avec les électrolytes acides. Il ne peut donc être question de soumettre les résultats trouvés au calcul en utilisant les formules théoriques.

Dans le dispositif de mesures décrit plus haut, nous avons remplacé, comme électrolyte intermédiaire entre l'électrode d'ozone et l'électrode de référence (Zn—ZnSO₄), la solution d'acide sulfurique, par une solution de sulfate de potassium.

Dans un premier groupe d'essais, nous avons utilisé la potasse caustique à sa concentration eutectique 31%, afin de pouvoir procéder à des mesures à basse température. Voici quelques résultats: avec la lame polie 45×15 mm. et pour $C_{O_3} = 6,8$, on a trouvé, à 0° , $e = 0,12$ (autrement dit, l'ozone a été entièrement détruit) et, à -50° , $e = 0,36$; à cette basse température, l'ozone donne, comme on sait (voir plus haut), avec la potasse caustique, des corps peroxydiques jaunes, qui se décomposent rapidement lorsqu'on élève la température.

Nous avons ensuite employé comme électrolyte la potasse caustique 0.1-n. Bien que la destruction de l'ozone soit beaucoup moins intense, les potentiels observés sont encore bien inférieurs aux valeurs trouvées pour les solutions d'acide sulfurique; par exemple, à $C_{O_3} = 6,8$ pour la lame polie 45×15 mm. à 0° $e = 0,8$ au lieu de $e = 1,62$ dans le cas de H₂SO₄ 0.1-n.

RÉSUMÉ.

On s'est proposé de comparer les valeurs théoriques du potentiel de l'électrode d'ozone avec les valeurs expérimentales déterminées dans des conditions variées. Les potentiels théoriques de base: 0,83

¹⁾ Z. physikal. Ch. **43**, 203 (1903).

volt à 0° (0,84 volt à 20°), sont déduits en admettant que l'énergie libre de la réaction $O_3 \rightarrow 3/2 O_2$ est convertie intégralement en énergie électrique dans une pile formée d'une électrode d'ozone et d'une électrode d'oxygène, les deux gaz à la pression 1 atmosphère.

On examine les conditions de réversibilité qui assurent cette conversion et l'on propose une interprétation des processus producteurs de la tension.

Les discordances entre les valeurs théoriques et les différences observées des potentiels de l'électrode d'ozone et de l'électrode d'oxygène sont dues aux causes d'irréversibilité, dont la principale est la destruction thermique de l'ozone.

On a étudié l'influence de divers facteurs agissant sur le potentiel de l'électrode d'ozone: concentration de l'ozone dans l'oxygène, température, dimensions et nature des surfaces des lames de platine utilisées comme support des gaz, nature et concentration des électrolytes (solutions aqueuses d'acide sulfurique ou de potasse caustique). La plupart des divergences avec les valeurs prévues, notamment pour les coefficients de variation du potentiel avec la concentration de l'ozone et avec la température, ont pu être rattachées à des causes déterminées d'irréversibilité.

Les différences entre les potentiels des électrodes d'ozone et d'oxygène, trouvées supérieures aux valeurs théoriques de l'électrode d'ozone, ont été attribuées à une amélioration de la réversibilité de l'électrode d'oxygène due à la présence de l'ozone et explicable par la théorie proposée.

Laboratoires de Chimie technique, théorique
et d'Electrochimie de l'Université de Genève,
Juillet 1942.

129. Über das Verhalten von Natriumtetrachloroaurat(III) höchster Verdünnung und die Goldführung des Meerwassers

von Emil Baur.

(1. IX. 42.)

Dass die Ozeane Spuren gelösten Goldes in der Verdünnung 10^{-8} bis 10^{-9} (einige Milligramme Gold im Kubikmeter) enthalten, ist im Zeitraum von 1872 bis 1918 etwa von einem Dutzend verschiedener Beobachter angegeben worden. Eine Übersicht über das einschlägige Schrifttum findet man in einer Arbeit aus dem hiesigen Institut von