

121. L'Electrode à chlorure d'argent et la solubilité du chlorure d'argent dans les solutions d'acide chlorhydrique

par S. Jaques.

(31 V 46)

Introduction. On sait comment, à la fin du siècle dernier, les théories classiques des électrolytes se sont rapidement révélées insuffisantes. Différentes théories se sont dès lors appliquées successivement à rendre mieux compte des faits d'expérience, y compris des « anomalies » des électrolytes forts. C'est en 1923 que, sur la base des actions électrostatiques entre ions, *Debye* et *Hückel* réussissent à calculer le coefficient d'activité γ_K d'un ion d'espèce K, puis le coefficient d'activité moyen γ d'un électrolyte formé de deux ions¹⁻⁴). Nous avons rappelé⁵) quelles vérifications suggestives cette théorie a trouvées dans les mesures de la solubilité d'un sel peu soluble dans les solutions salines.

Sans recourir à l'hypothèse de complexes, la théorie permet de prévoir, entre autres, que la solubilité d'un sel peu soluble commence par diminuer par addition d'électrolyte homoionique, passe par un minimum pour croître ensuite très rapidement. Tel est bien le cas, en particulier, de la solubilité du chlorure d'argent dans les solutions d'acide chlorhydrique. Les énormes variations de cette solubilité vont avoir, dans cette étude, une importance considérable.

Objet de ce travail. Le but assigné à cette étude a été de prolonger de la molarité 1 à la molarité 10 la série des mesures effectuées par *Güntelberg*⁶) avec des solutions chlorhydriques faiblement concentrées sur des piles du type: $H_2/HCl/AgCl \cdot Ag$.

A l'époque où ce travail a été entrepris, *Güntelberg* avait en effet mesuré, avec les plus grandes précautions, les f.é.m. de la pile en question avec des solutions de molarités comprises entre 0,01 et 1,0. *Scatchard*⁷) était allé, à 25°, jusqu'à $m = 1,5$. *Randall* et *Young*⁸), *Hawkins*⁹) avaient fait, à 25° également, quelques mesures isolées. D'autre part,

¹) *Darmois*, Bull. Union Physiciens, **1928**, 145; Les Electrolytes Forts, Congrès International d'Electricité, Paris, 1932, 1^{re} Section, Rapport N° 12; Cours d'Electricité en Sorbonne, « Etude des Electrolytes », fasc. 1; Revue d'Electricité et de Mécanique, N° **12**, 2 (1930), N° **13**, 1; L'Activité des Solutions Electrolytiques, *Hermann*, Paris, 1943.

²) *Falkenhagen*, Elektrolyte, Leipzig, 1932.

³) *Audubert* et *Quintin*, Electrochimie, Paris, 1942.

⁴) *Quintin*, Activité et Interaction Ionique, Paris, 1935.

⁵) *Jaques*, Contribution à l'Etude de la Pile: $H_2/HCl/AgCl \cdot Ag$ (Mémoires de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles, N° 55, 1946, vol. 8, N° 5).

⁶) *Güntelberg*, Z. physikal. Ch. **123**, 199 (1926).

⁷) *Scatchard*, Am. Soc. **47**, 641 (1925).

⁸) *Randall* et *Young*, Am. Soc. **50**, 989 (1928).

⁹) *Hawkins*, Am. Soc. **54**, 4480 (1932).

Wilke¹⁾ avait publié, pour des mesures de f.é.m. en solutions concentrées, une courbe assez surprenante et qui suggérait nettement une vérification.

Pour atteindre le but proposé, il fallait réaliser des électrodes susceptibles de donner, jusqu'en solutions concentrées, des résultats constants et reproductibles. Il fallait aussi préparer des solutions de grande pureté et s'assurer de leur titre à quelques dix-millièmes près en valeur relative. En cours de route, la solubilité du chlorure d'argent dans l'acide chlorhydrique a imposé d'importantes précautions supplémentaires pour le bon fonctionnement des électrodes.

En effet, comme Richards et Archibald²⁾, Richards et Francon³⁾ l'ont montré pour le calomel⁴⁾, le chlorure d'argent a dans l'acide chlorhydrique une solubilité très rapidement croissante et qu'il n'est plus possible de négliger. Nous en avons donc fait la mesure méthodique dans le domaine des molarités envisagées.

Cette solubilité s'est révélée d'un ordre de grandeur tel, qu'elle fait surgir un important problème quant à l'interprétation des résultats des mesures de f.é.m.

Quelques détails de réalisation.

Les cellules construites pour nos mesures rappellent beaucoup le modèle précédemment décrit par Noyes et Ellis⁵⁾. Le vase est en forme de H: l'une des branches verticales est occupée par les électrodes à hydrogène, l'autre, par les électrodes à chlorure d'argent. La partie médiane horizontale demeure ouverte dans notre cellule «A». Elle peut être fermée par un robinet dans notre cellule «B». Toutes les précautions voulues sont prises en vue de tirer de ces cellules des résultats constants et reproductibles.

Electrode à chlorure d'argent. L'argent et son chlorure se présentent sous plusieurs formes nettement différentes suivant leur mode de préparation. A la suite de nombreux prédécesseurs⁶⁾⁷⁾⁸⁾⁹⁻¹⁶⁾, Mazee¹⁷⁾ a fait une étude systématique du sujet. Il a préparé, pour comparer leurs énergies libres, différentes formes de métal et de son chlorure; il a associé enfin deux à deux diverses formes de métal à celles de chlorure.

Résultat essentiel: Si l'on compare entre eux des échantillons différents d'une même forme, soit d'argent, soit de chlorure, on trouve dans tous les cas une différence de potentiel égale à zéro. On peut donc en conclure en toute sécurité que l'argent et son chlorure, préparés d'une manière bien définie, donneront des résultats reproductibles. On pourra donc, dans la préparation de l'électrode, choisir les matériaux uniquement à la lumière de considérations d'ordre pratique.

Préparation de l'électrode. Nous avons primitivement repris la méthode adoptée par Noyes et Ellis⁵⁾ puis par Güntelberg¹⁸⁾, pour alléger ensuite considérablement le mode

1) Wilke, Z. physikal. Ch. **121**, 401 (1926).

2) Richards et Archibald, Am. Soc. **40**, 385 (1902).

3) Richards et Francon, J. Phys. Chem. **33**, 936 (1929).

4) Pascal, Traité de Chim. Min., VIII, 921.

5) Noyes et Ellis, Am. Soc. **39**, 2532 (1917).

6) Scatchard, Am. Soc. **47**, 641 (1925).

7) Randall et Young, Am. Soc. **50**, 989 (1928).

8) Gerke, Am. Soc. **44**, 1684 (1922).

9) Broensted, Z. physikal. Ch. **50**, 481 (1904).

10) Jahn, Z. physikal. Ch. **33**, 545 (1900).

11) Harned et Brumbaugh, Am. Soc. **44**, 2729 (1922).

12) Harned et Fleyscher, Am. Soc. **47**, 82 (1925).

13) Harned et Swindells, Am. Soc. **48**, 126 (1926).

14) Linhart, Am. Soc. **41**, 1175 (1919).

15) Lewis, Am. Soc. **28**, 158 (1906).

16) Mac-Innes et Parker, Am. Soc. **37**, 1445 (1915).

17) Mazee, Electromotive Forces of Silver-Silver Chloride-Calomel Cells, Etude présentée au 55^e Congrès Amer. Electrochem. Soc., Toronto, 1929.

18) Güntelberg, Z. physikal. Ch. **123**, 199 (1926).

opérateur. Ce dernier nous a permis alors de préparer en grand nombre des électrodes maniables et peu encombrantes. Leurs potentiels présentent des écarts ne dépassant guère quelques centièmes de mv ou concordant parfois même entièrement à la sensibilité près des appareils ($< 10^{-5}v$).

Electrode à hydrogène. La préparation, considérée comme classique, de ces électrodes soulève encore force controverses, soit sur le traitement préliminaire de la surface à platiniser¹⁻⁵, soit sur la densité de courant et de la durée d'électrolyse, soit surtout sur la composition du bain de platinage (avec ou sans plomb⁵⁻¹³). Après de nombreux essais, nous nous en sommes tenus avec beaucoup de succès à la composition adoptée par *Hevesy* et *Somyia*¹⁴). Nos électrodes se comportent toutes de la même manière à la sensibilité près des appareils de mesure. Nous avons d'autre part introduit une méthode leur permettant d'atteindre le potentiel d'équilibre en 15 à 20 minutes.

Forces électromotrices.

Des mesures de f.é.m. ont tout d'abord été effectuées en cellule «A» en présence de solutions chlorhydriques de molarités exactement égales à 1, 4, 7 et 10. Ces solutions n'avaient pas été préalablement saturées de chlorure d'argent. Faute de cette précaution, les électrodes à chlorure d'argent ont été rapidement mises hors d'usage.

La suite des mesures a révélé d'autre part qu'à partir de la molarité 4 environ, les électrodes à hydrogène ne fonctionnent plus du tout en présence de solutions chlorhydriques saturées de chlorure d'argent. Les mesures ont dès lors été faites en cellule «B», les électrodes à chlorure d'argent baignant dans un milieu saturé de ce sel et les électrodes à hydrogène en milieu chlorhydrique pur. Le robinet séparant les compartiments des deux groupes d'électrodes n'était ouvert qu'au dernier moment pour les mesures de f.é.m.

Tableau I.
F.é.m. de la pile $H_2/HCl/AgCl \cdot Ag$ à 20°.

$m \pm 0,02\%$	E(1)	E(2)	E(3)	E(4)	$E_{moy.}$ $\pm 2 \times 10^{-5}v.$	$\gamma \pm 1\%$
A 0,9976	0,235 88	—	93	83	0,235 88	0,8164
A 1,663	0,206 25	25	25	35	0,206 27	0,8801
A 2,625	0,168 63	63	63	—	0,168 63	1,1746
A 3,930	0,119 85	85	85	85	0,119 85	2,066
B 5,496	0,085 84	79	—	74	0,085 79	2,892
B 6,882	0,050 25	22	—	22	0,050 23	4,670
B 8,188	0,022 30	30	30	30	0,022 30	6,822
B 10,062	-0,025 08	08	08	08	-0,025 08	14,182

1) *Britton*, Hydrogen Ions, Londres, 1929, 33.

2) *Muller*, La Pratique Electrochimique (trad.). Paris, 1923.

3) *Harned*, Am. Soc. **48**, 326 (1926).

4) *Clark*, The Determination of Hydrogen Ions, Baltimore, 1922.

5) *Guéron*, Bl. [5] **1**, 425 (1934).

6) *Güntelberg*, Z. physical. Ch. **123**, 199 (1926).

7) *Scatchard*, Am. Soc. **47**, 641 (1925).

8) *Randall et Young*, Am. Soc. **50**, 989 (1928).

9) *Beans et Hammet*, Am. **47**, 1215 (1925).

10) *Ellis*, Am. Soc. **38**, 737 (1916).

11) *Harned*, Am. Soc. **51**, 416 (1929).

12) *Harned et Ehlers*, Am. Soc. **54**, 1350 (1932).

13) *Åkerlöf et Teare*, Am. Soc. **55**, 2179 (1933).

14) *Hevesy et Somyia*, Z. physikal. Ch. [A] **171**, 41 (1934).

Dans le tableau ci-dessus, les quatre premiers résultats ont été obtenus en cellule «A», c'est-à-dire avec des électrodes à chlore et à hydrogène en contact avec le même milieu saturé de chlorure d'argent. Les quatre suivantes ont été obtenues en cellule «B», dans les conditions qui viennent d'être précisées. Nous désignerons comme d'habitude par m la molarité de l'acide; E(1), E(2), E(3) et E(4) représentent les f.é.m. de chacune des électrodes à chlorure d'argent associées à l'une ou à l'autre des électrodes à hydrogène et γ les coefficients d'activité ionique moyens correspondants.

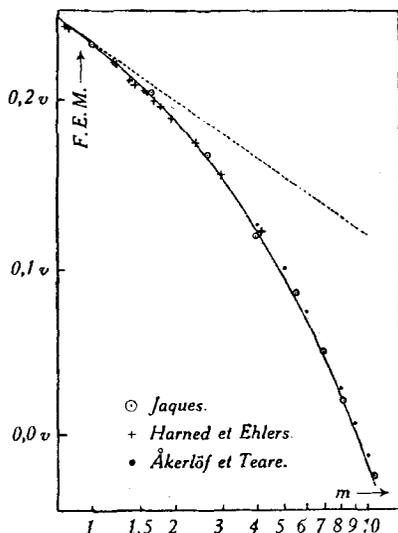


Fig. 1.

F.é.m. de la pile $H_2/HCl/AgCl \cdot Ag$ à 20°

représentée en fonction de la molarité m de l'acide chlorhydrique. Le pointillé est le prolongement de la droite expérimentale obtenue par Güntelberg.

Calcul numérique du coefficient d'activité ionique moyen. Dans le cas des quatre premiers résultats, les calculs ont été faits sans tenir compte d'un effet de sel possible sur l'activité des ions hydrogène.

Pour les quatre derniers, abstraction a été provisoirement faite, soit du potentiel de diffusion de $AgCl$, soit de l'effet, sur le potentiel des électrodes à chlorure d'argent, du supplément d'ions chlore dû à la présence du chlorure d'argent dissous.

Incertitude sur les valeurs numériques de γ . Le calcul du coefficient d'activité est fait sur la base de la relation:

$$(10) E = 0,22551 - 0,11632 \log_{10} \gamma m$$

où E est donné par l'expérience à $\pm 2 \times 10^{-5} v$ près; la constante $0,22551^1$ doit comporter une incertitude au moins égale; m étant déterminable à $\pm 0,02\%$ près, nous obtenons:

$$\log_{10} \gamma (m \pm 2 \times 10^{-4}) = \frac{(0,22551 \pm 2 \times 10^{-5}) - (E \pm 2 \times 10^{-5})}{0,11632 \pm 5 \times 10^{-5}}$$

d'où il résulte que, dans le cas le plus favorable, le coefficient d'activité peut être obtenu à 1% près.

¹⁾ Harned et Wright, Am. Soc. 55, 4849 (1933).

Travaux parallèles. Tandis que ce travail était en cours, *Harned et Ehlers*¹⁾, puis *Åkerlöf et Teare*²⁾ ont exécuté, aux molarités élevées de HCl, des mesures de f.é.m. sur des piles du même type que nous-mêmes. Dans l'ensemble, nos mesures offrent une excellente concordance avec celles de *Harned et Ehlers*. Par contre, les points expérimentaux obtenus par *Åkerlöf et Teare* se placent de manière systématique au-dessus de la courbe obtenue ici. Rappelons aussi, pour mémoire, les mesures effectuées, à 25°, par *Randall et Young*³⁾, également par *Hawkins*⁴⁾.

Solubilité du chlorure d'argent dans l'acide chlorhydrique.

La solubilité du chlorure d'argent a fait ici l'objet de déterminations, à 20°, dans des solutions chlorhydriques de molarités comprises entre 0,6 et 13 environ. Dans ce dessein, nous avons introduit une méthode nouvelle qui permet d'effectuer avec précision ces mesures jusque dans les solutions les plus concentrées. Contrairement à ce qu'ont fait certains prédécesseurs⁵⁻⁷⁾, le principe de la méthode consiste à introduire dans les solutions chlorhydriques à l'étude la plus grande partie du réactif sous forme solide. Les résultats sont groupés dans le tableau II, où la lettre S désigne la solubilité (exprimée en molarité, soit le nombre de molécules-grammes par 1000 gr. de solvant.) du chlorure d'argent à 20° dans l'acide chlorhydrique et *m* la molarité de ce dernier.

Tableau II.

Nr.	<i>m</i>	S × 10 ³	S/ <i>m</i> ² × 10 ⁴	Log (S × 10) ³	Log (<i>m</i> S)	\sqrt{m}
1.	0,607 ± 0,5%	0,025 ± 2%	0,68	-1,602	-4,819	0,779
2.	1,274 ± 0,5%	0,094 ± 1%	0,58	-1,027	-3,922	1,130
3.	2,814 ± 0,5%	0,538 ± 1%	0,68	-0,269	-2,820	1,677
4.	3,984 ± 0,5%	1,325 ± 1%	0,84	0,122	-2,278	1,997
5.	5,30 ± 0,5%	3,07 ± 0,5%	1,09	0,487	-1,789	2,30
6.	5,83 ± 0,5%	4,10 ± 0,5%	1,21	0,613	-1,621	2,415
7.	7,79 ± 0,5%	9,88 ± 0,3%	1,63	0,995	-1,114	2,79
8.	9,10 ± 0,5%	15,58 ± 0,3%	1,88	1,193	-0,848	3,02
9.	10,52 ± 0,5%	22,39 ± 0,3%	2,02	1,350	-0,628	3,24
10.	11,03 ± 0,5%	25,03 ± 0,3%	2,06	1,398	-0,559	3,32
11.	11,72 ± 0,5%	28,70 ± 0,3%	2,09	1,458	-0,473	3,42
12.	12,97 ± 0,5%	35,78 ± 0,3%	2,13	1,554	-0,333	3,60

Rappelons ici la série simultanée de mesures publiées par *Åkerlöf et Teare*²⁾. Ces auteurs ont mesuré la solubilité à 25° du chlorure d'argent dans les solutions d'acide chlorhydrique de molarités comprises entre 3 et 16. Comme il est permis de s'y attendre, la plupart des points expérimentaux obtenus à cette température se placent au-dessus de la courbe établie à 20°. Néanmoins, quelques-uns se placent au voisinage immédiat de la courbe, ou même, chose curieuse, au-dessous de celle-ci.

¹⁾ *Harned et Ehlers*, Am. Soc. **54**, 1350 (1932).

²⁾ *Åkerlöf et Teare*, Am. Soc. **55**, 2179 (1933).

³⁾ *Randall et Young*, Am. Soc. **50**, 989 (1928).

⁴⁾ *Hawkins*, Am. Soc. **54**, 4480 (1932).

⁵⁾ *Forbes*, Am. Soc. **33**, 1937 (1911).

⁶⁾ *Forbes et Cole*, Am. Soc. **43**, 2942 (1921).

⁷⁾ *Forbes et Anderegg*, Am. Soc. **37**, 1676 (1915).

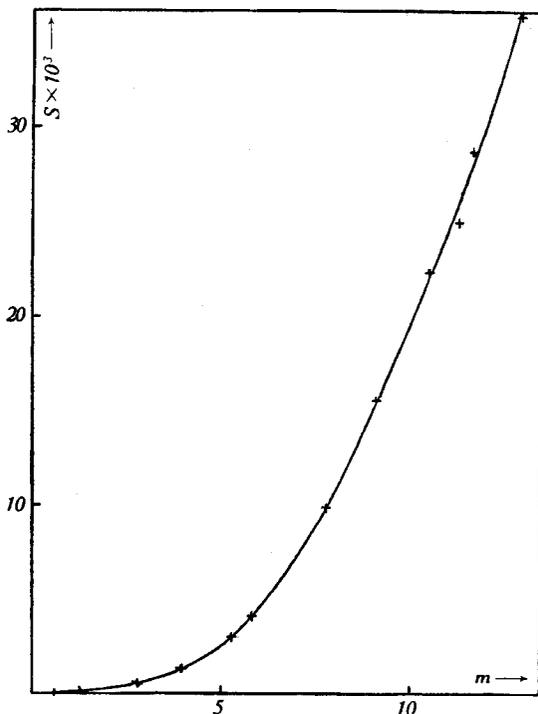


Fig. 2.

Courbe de la solubilité S , à 20° , du chlorure d'argent en fonction de la molarité m de l'acide chlorhydrique.

DISCUSSION DES RÉSULTATS.

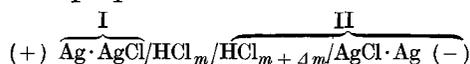
Traduits graphiquement en fonction de $\log m$, nos f.é.m. se placent sur une courbe très régulière, qui se raccorde insensiblement, au voisinage de la molarité 1, à la droite expérimentale trouvée par *Güntelberg* entre $m = 0,01$ et $m = 1,0$. Nos résultats sont par ailleurs en nette concordance avec ceux qui ont été publiés simultanément par d'autres auteurs. Est-ce à dire que nous avons, les uns et les autres, mesuré les f.é.m. véritables de nos piles et que l'on peut se baser sans autre sur ces résultats pour le calcul des coefficients d'activité?

En solutions concentrées, nous n'avons plus strictement affaire à des piles à un liquide, mais à deux liquides: un acide chlorhydrique pur au contact des électrodes à hydrogène, un acide saturé de chlorure d'argent au voisinage des électrodes à chlorure d'argent. Entre ces deux liquides existe un potentiel de diffusion. En déterminant les vitesses de déplacement des différents ions en présence *dans les conditions de l'expérience*, l'on pourrait éventuellement évaluer ce potentiel. Dans la mesure où une évaluation de ce genre est actuellement possible, on arrive à une correction de l'ordre d'un ou deux dixièmes de mv à *ajouter* au potentiel de l'électrode à chlorure d'argent.

L'effet, sur le potentiel des électrodes à chlorure d'argent, du supplément d'ions chlore dû à la présence du sel d'argent dissous, peut être plus considérable encore. Alors que la molarité de l'acide chlorhydrique est déterminable à 2—3 dix-millièmes près en valeur relative, celle du chlorure d'argent représente 2 millièmes de celle de l'acide de molarité 10, 3 millièmes de l'acide de molarité 12. A la molarité 7 déjà, l'écart sur le potentiel de l'électrode à chlorure d'argent doit atteindre de ce fait l'ordre de grandeur *d'un dixième de millivolt*. Cependant, tous les auteurs se sont efforcés de faire les mesures de f.é.m. à 1 ou 2 centièmes de millivolt près; tous les calculs d'activité — y compris provisoirement les nôtres — ont été exécutés, sans correction préalable, sur la base de ces mesures.

Cette correction est-elle mesurable, autrement dit, existe-t-il un moyen de déterminer l'écart de potentiel dû à ce supplément d'ions chlore? Nous livrons cette question à la réflexion de nos lecteurs. Personnellement, nous envisagerions, par exemple, la méthode suivante:

Sachant qu'à une température donnée, un acide chlorhydrique de molarité m contient à saturation du chlorure d'argent de molarité Δm , l'on pourrait se proposer de mesurer la f.é.m. de la pile:



La f.é.m. ΔE de cette pile donnerait la valeur d'une seconde correction à apporter à la f.é.m. mesurée E_{mes} de la pile $\text{H}_2 / \text{HCl}_m / \text{AgCl} \cdot \text{Ag}$. L'électrode II étant de ΔE moins positive que l'électrode I, ΔE devrait s'ajouter avec son signe à E_{mes} tant que l'électrode à chlorure d'argent constitue le pôle positif de la pile $\text{H}_2 / \text{HCl}_m / \text{AgCl} \cdot \text{Ag}$; une fois que la polarité de la pile est inversée, ΔE serait naturellement aussi changé de signe.

SOMMAIRE.

Le but assigné à ce travail a été d'étendre aux solutions concentrées d'acide chlorhydrique les mesures de f.é.m. effectuées par *Güntelberg* sur la pile $\text{H}_2 / \text{HCl}_m / \text{AgCl} \cdot \text{Ag}$ avec des solutions chlorhydriques de molarités comprises entre 0,01 et 1,0.

Comme d'autres auteurs, nous avons été amenés en particulier à isoler le compartiment des électrodes à hydrogène de celui des électrodes à chlorure d'argent: les premières baignent alors dans des solutions d'acide pur, les secondes dans un milieu saturé de chlorure d'argent.

L'«effet de sel» sur les électrodes à hydrogène est ainsi supprimé. Le potentiel de diffusion entre les deux liquides peut être de l'ordre de grandeur de un ou deux dixièmes de mv. On pourrait éventuellement le déterminer connaissant les vitesses de déplacement des différents ions en présence *dans les conditions de l'expérience*.

Reste l'effet ΔE , sur le potentiel des électrodes à chlorure d'argent, du sel dissous dans le milieu qui les baigne. Cet effet, qui peut atteindre et dépasser l'ordre de grandeur du dixième de millivolt, ne peut être éliminé d'aucune façon. Il ne peut être négligé non plus à la précision à laquelle sont effectuées les mesures (1 à 2 centièmes de millivolt). Une méthode est suggérée ici pour l'évaluer.

Laboratoire d'Enseignement de Physique, La Sorbonne, Paris.
Laboratoire de Chimie-Physique de l'Ecole Polytechnique,
Université de Lausanne.