

ANNALES DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE TOULOUSE

G. BERSON

A. DESTREM

Étude sur l'électrolyse

Annales de la faculté des sciences de Toulouse 1^{re} série, tome 3 (1889), p. L1-L14

http://www.numdam.org/item?id=AFST_1889_1_3_L1_0

© Université Paul Sabatier, 1889, tous droits réservés.

L'accès aux archives de la revue « Annales de la faculté des sciences de Toulouse » (<http://picard.ups-tlse.fr/~annales/>) implique l'accord avec les conditions générales d'utilisation (<http://www.numdam.org/conditions>). Toute utilisation commerciale ou impression systématique est constitutive d'une infraction pénale. Toute copie ou impression de ce fichier doit contenir la présente mention de copyright.

NUMDAM

Article numérisé dans le cadre du programme
Numérisation de documents anciens mathématiques
<http://www.numdam.org/>

ÉTUDE SUR L'ÉLECTROLYSE,

PAR

G. BERSON,

Professeur à la Faculté des Sciences de Toulouse,

ET

A. DESTREM,

Professeur-adjoint à la même Faculté.

I. — Électrolyse de dissolutions d'acide sulfurique à titres déterminés.

Nous nous sommes proposé d'étudier les actions secondaires qui se produisent lorsqu'une lame de cuivre constitue l'électrode positive soluble.

Dans une première série d'expériences, nous avons fait varier la concentration de la liqueur acide, à partir de la solution décime jusqu'à la solution à un demi-équivalent par litre.

Dans ces circonstances, il ne s'est jamais dégagé d'oxygène sur l'électrode positive, le cuivre s'est transformé en oxyde qui s'est dissous dans l'acide sulfurique pour former du sulfate de cuivre.

Grâce au dispositif employé, qui empêchait, en partie, les liqueurs de se mélanger dans l'électrolyte pendant le temps que durait l'expérience, il n'y avait pas de dépôt de cuivre sur la lame de platine placée au pôle négatif. (Dans une expérience seulement, ce dépôt a été apparent, mais les résultats généraux n'ont pas été modifiés pour cela.)

Pour effectuer l'électrolyse, nous nous sommes servis de 4 éléments Daniell.

Les volumes d'hydrogène sont donnés avec les corrections de température et de pression.

La lame de cuivre a été pesée dans chaque expérience, après avoir été soigneusement desséchée.

Électrolyse de la liqueur à $\frac{1}{10}$ d'équivalent par litre.(Durée de l'expérience : 2^h 38^m.)

| | |
|---|-----------------------|
| Volume de l'hydrogène | 19 ^{cc} , 18 |
| Poids correspondant..... | ogr, 00171 |
| Perte de poids de la lame de cuivre..... | ogr, 0565 |
| Poids du cuivre correspondant au poids d'hydrogène | ogr, 0545 |
| Intensité moyenne (1) du courant = 12 | |

Électrolyse de la liqueur à $\frac{2}{10}$ d'équivalent par litre.(Durée de l'expérience : 1^h 21^m.)

| | |
|---|-----------------------|
| Volume de l'hydrogène | 18 ^{cc} , 09 |
| Poids correspondant..... | ogr, 00162 |
| Perte de poids de la lame de cuivre..... | ogr, 0525 |
| Poids du cuivre correspondant au poids d'hydrogène | ogr, 0514 |
| Intensité moyenne du courant = 22 | |

Électrolyse de la liqueur à $\frac{3}{10}$ d'équivalent par litre.(Durée de l'expérience : 1^h 7^m.)

| | |
|---|-----------------------|
| Volume de l'hydrogène | 18 ^{cc} , 56 |
| Poids correspondant..... | ogr, 00166 |
| Perte de poids de la lame de cuivre..... | ogr, 0550 |
| Poids du cuivre correspondant au poids d'hydrogène | ogr, 0528 |
| Intensité moyenne du courant = 27 | |

Électrolyse de la liqueur à $\frac{4}{10}$ d'équivalent par litre.(Durée de l'expérience : 0^h 54^m.)

| | |
|---|-----------------------|
| Volume de l'hydrogène | 18 ^{cc} , 39 |
| Poids correspondant..... | ogr, 00164 |
| Perte de poids de la lame de cuivre..... | ogr, 0535 |
| Poids du cuivre correspondant au poids d'hydrogène | ogr, 0523 |
| Intensité moyenne du courant = 34 | |

Électrolyse de la liqueur à $\frac{5}{10}$ d'équivalent par litre.(Durée de l'expérience : 0^h 46^m.)

| | |
|---|-----------------------|
| Volume de l'hydrogène | 18 ^{cc} , 94 |
| Poids correspondant..... | ogr, 00169 |
| Perte de poids de la lame de cuivre..... | ogr, 0550 |
| Poids du cuivre correspondant au poids d'hydrogène | ogr, 0539 |
| Intensité moyenne du courant = 41 | |

(1) L'intensité moyenne du courant est calculée d'après le volume de l'hydrogène obtenu pendant la durée de l'expérience.

Il résulte de cette première série d'expériences que la perte de poids de cuivre s'est toujours trouvée supérieure à ce qu'elle devait être théoriquement comparée au poids d'hydrogène.

Cette différence entre les poids théoriques et les poids trouvés varie de $\frac{20}{1000}$ à $\frac{40}{1000}$, différence due à la forme de l'électrode négative platine qui, de surface assez grande, absorbait une certaine quantité d'hydrogène.

Pour obvier à cet inconvénient, on s'est servi, dans une autre série d'expériences, d'une électrode platine à la Wollaston; dans ce cas, la différence entre la perte de poids théorique du cuivre et la perte de poids trouvée n'est plus que de $\frac{5}{1000}$ à $\frac{6}{1000}$.

*Électrolyse de la liqueur normale, 1 équivalent par litre,
par 10 éléments Bunsen plats.*

(Durée de l'expérience : 1^h 16^m.)

| | |
|--|-----------------------|
| Volume de l'hydrogène | 175 ^{cc} , 9 |
| Poids correspondant..... | ogr, 01714 |
| Perte de poids du cuivre..... | ogr, 4915 |
| Poids du cuivre correspondant au poids d'hydrogène ... | ogr, 4880 |

Intensité moyenne du courant = 231.

Dans tous les cas, comme le démontrent ces expériences, pour des liqueurs d'acide sulfurique ne dépassant pas une concentration d'un équivalent par litre et pour des forces électromotrices variant dans des limites considérables, dans le cas d'une électrode positive soluble cuivre, les actions secondaires, dans l'électrolyte, se résument à la combinaison de l'oxygène au cuivre pour former de l'oxyde de cuivre qui se dissout dans la liqueur acide.

Nous aurons, dans une prochaine Note, à nous occuper des liqueurs acides plus concentrées.

II. — Électrolyse de dissolutions d'acide acétique à titres déterminés.

Dans ces expériences, on a étudié les actions secondaires produites dans l'électrolyte, en faisant varier la force électromotrice, et la dilution des liqueurs, les électrodes étant insolubles et formées de deux lames de platine.

La quantité proportionnelle des produits provenant des actions secon-

daires dépend des proportions relatives d'eau et d'acide acétique électrolysées.

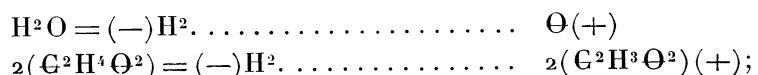
En effet, trois cas peuvent se présenter :

- 1° L'eau seule est électrolysée.
- 2° L'acide acétique seul est électrolysé.
- 3° Des proportions relatives d'eau et d'acide sont électrolysées.

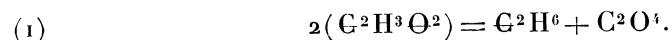
En faisant varier, comme nous l'avons fait dans nos expériences, la dilution de la liqueur acide de $\frac{1}{2}$ équivalent par litre à 10 équivalents, c'est toujours le troisième cas qui s'est produit, mais dans des proportions bien différentes, eu égard à la force électromotrice employée et à la dilution de la liqueur acide.

La masse totale gazeuse provenant de ces électrolyses était constituée, dans tous les cas, d'hydrogène, d'oxygène, d'acide carbonique et d'hydrure d'éthylène, mais en proportions variables, servant précisément à mesurer les actions secondaires (1) :

L'hydrogène au pôle négatif provenant de la double électrolyse eau et acide,



L'acide carbonique et l'hydrure d'éthylène provenant du dédoublement du résidu acide ($\text{C}_2\text{H}_3\Theta^2$) au pôle positif, d'après l'équation



Après s'être assuré que le gaz contenu dans l'éprouvette placée au-dessus de l'électrode négative était bien de l'hydrogène, on a soumis à l'analyse le gaz recueilli à l'électrode positive.

Les nombres indiquant en centimètres cubes les proportions relatives des différents gaz sont donnés pour un volume de gaz hydrogène ramené à 20°.

Les quantités d'hydrure d'éthylène étant corrélatives à celles d'acide carbonique produit d'après l'équation (1), nous nous contenterons de donner les nombres se rapportant à l'oxygène et à l'acide carbonique.

(1) L'oxygène a été absorbé par l'hydrosulfite de soude ou le pyrogallate de potasse, l'acide carbonique par la potasse, l'hydrure d'éthylène par l'alcool bouilli.

1^o *Influence de la force électromotrice pour un titre donné.*

Titre : 4 équivalents par litre.

| Force électromotrice. | O. | CO ₂ . |
|-----------------------|------|-------------------|
| 3,3..... | 8,16 | 1,05 |
| 5,7..... | 6,92 | 1,38 |
| 7,6..... | 2,64 | 2,95 |
| 11,4..... | 0,96 | 4,6 |
| 15,2..... | 1,10 | 5,5 |
| 19,0..... | 0,91 | 6,0 |
| 38,0..... | 0,59 | 5,91 |

On voit, d'après le Tableau, que, pour une liqueur contenant 4 équivalents d'acide acétique par litre, la décomposition électrolytique varie d'une façon régulière jusqu'à une force électromotrice égale à 38.

Tandis que, pour de faibles forces électromotrices, l'électrolyse de l'eau prédomine et tend à donner les volumes gazeux se rapprochant de sa composition, dans le cas, au contraire, de forces électromotrices croissantes, l'électrolyse de l'acide acétique tend à devenir prépondérante, et l'acide carbonique, de même que l'hydrure d'éthylène pouvant servir de mesure à cette décomposition, s'accroissent progressivement.

Si l'on s'adresse à une dissolution plus étendue d'acide acétique, soit 1 équivalent par litre, la décomposition ne s'effectue plus de la même manière, et les quantités d'oxygène et d'acide carbonique mises en liberté sont constantes, quelle que soit la force électromotrice employée, ou du moins varient très peu et sont comparables, dans tous les cas, aux valeurs trouvées, dans l'expérience précédente, pour les forces électromotrices faibles.

Titre : 1 équivalent par litre.

| Force électromotrice. | O. | CO ₂ . |
|-----------------------|------|-------------------|
| 13,3..... | 8,9 | 0,4 |
| 19,0..... | 8,84 | 0,2 |
| 38,0..... | 8,53 | 0,3 |

Comme on le voit, l'électrolyse de l'eau prédomine, et les actions secondaires se réduisent à peu de chose.

Si l'on s'adresse à une dissolution concentrée, c'est-à-dire à 10 équivalents d'acide par litre, on remarque que la quantité d'oxygène reste à peu près

constante pour des forces électromotrices croissantes, tandis que la quantité d'acide carbonique croît progressivement.

Titre : 10 équivalents par litre.

| Force électromotrice. | O. | CO ₂ . |
|-----------------------|-----|-------------------|
| 7,6..... | 1,6 | 3,2 |
| 11,4..... | 0,8 | 4,1 |
| 19..... | 1,2 | 4,1 |
| 38..... | 0,8 | 5,2 |
| 76..... | 1,5 | 7,15 |

Dans ce cas, la proportion d'eau électrolysée fournissant l'oxygène au pôle positif est toujours la même, tandis que la quantité d'acide acétique décomposée croît avec la force électromotrice.

Nous avons vu qu'il n'en était pas ainsi lorsqu'on s'adresse à des dissolutions de concentration moindre.

2^o *Influence de la dilution pour une force électromotrice donnée.*

Pour une même force électromotrice, les actions secondaires effectuées dans l'électrolyte varient avec la dilution des liqueurs et augmentent avec la concentration.

Ainsi la force électromotrice étant donnée, mesurons les quantités d'acide carbonique formées dans les différentes liqueurs.

| Force électromotrice = 19. | CO ₂ . |
|----------------------------------|-------------------|
| Dissolutions à 1 équivalent..... | 0,15 |
| » à 3 équivalents..... | 3,25 |
| » à 4 » | 3,60 |
| » à 10 » | 4,93 |

| Force électromotrice = 38. | CO ₂ . |
|----------------------------------|-------------------|
| Dissolutions à 1 équivalent..... | 0,27 |
| » à 3 équivalents..... | 2,91 |
| » à 4 » | 3,1 |
| » à 10 » | 5,21 |

Cette dernière remarque n'est que la vérification d'un fait prévu, car il est évident que, la quantité d'acide augmentant, l'électrolyse de l'acide prima de plus en plus jusqu'à ce qu'elle devienne totale pour l'acide pur.

III. — Électrolyse de dissolutions de potasse à titres déterminés.

Dans cette série d'expériences sur l'électrolyse des dissolutions alcalines et en particulier des dissolutions de potasse, nous avons étudié en même temps l'influence de la force électromotrice, de la concentration des liqueurs employées et de la qualité des électrodes sur les actions secondaires produites dans l'électrolyte.

I^o ÉLECTRODES INSOLUBLES.

Lorsqu'on soumet à l'électrolyse une solution aqueuse de potasse, en prenant pour électrodes des lames de platine, on constate toujours que le volume d'oxygène observé est inférieur à la moitié du volume d'hydrogène mesuré, quoique ce dernier soit lui-même inférieur au volume de l'hydrogène réellement produit, en raison de son absorption par le platine.

Ainsi nous avons trouvé, en soumettant à l'électrolyse une dissolution de potasse contenant $\frac{1}{7,5}$ d'équivalent par litre, les nombres suivants pour des forces électromotrices variant entre 4 daniells et 8 bunsens.

Électrolyse avant duré 31^h30^m.

• A l'électrode (+)..... O = 7,8
 » (-)..... H = 17,0

$$\frac{17}{2} - 7,8 = 0,7, \quad \frac{H}{O} = \frac{17}{7,8} = 2,18.$$

Électrolyse avant duré 17^h.

A l'électrode (+)..... O = 1,9
 » (-)..... H = 5,2

$$\frac{5,2}{2} - 1,9 = 0,7, \quad \frac{H}{0} = \frac{5,2}{1,9} = 2,73.$$

Électrolyse ayant duré 3^h 10^m

A l'électrode (+)..... 0 = 8,0
 » (-)..... H = 17,0

$$\frac{17}{8} - 8 = 0,5, \quad \frac{H}{O} = \frac{17}{8} = 2,12.$$

Électrolyse ayant duré 1^h16.

A l'électrode (+)..... O = 2,8
 " (-)..... H = 6,3

$$\frac{6,3}{2} - 2,8 = 0,35, \quad \frac{H}{O} = \frac{6,3}{2,8} = 2,25.$$

La moyenne du rapport du volume d'hydrogène et d'oxygène est donc de 2,32 ; mais on peut atténuer dans une certaine mesure cette perturbation dans la production de l'oxygène, en modifiant la surface des électrodes et en remplaçant les lames de platine par des électrodes à la Wollaston.

C'est ce que prouvent les expériences suivantes :

Électrolyse ayant duré 5^h35^m.

A l'électrode (+)..... O = 8,3
 " (-)..... H = 17,2

$$\frac{17,2}{2} - 8,3 = 0,3, \quad \frac{H}{O} = \frac{17,2}{8,3} = 2,07.$$
Électrolyse ayant duré 1^h15^m.

A l'électrode (+)..... O = 5,6
 " (-)..... H = 11,6

$$\frac{11,6}{2} - 5,6 = 0,2, \quad \frac{H}{O} = \frac{11,6}{5,6} = 2,07.$$

Par cette modification apportée aux électrodes on est donc arrivé à abaisser le rapport $\frac{H}{O}$ de 2,32 à 2,07 ; mais cette dernière quantité ne peut être abaissée malgré toutes les précautions que l'on peut prendre, car nous avons démontré qu'il se formait toujours un produit peroxydé au pôle positif.

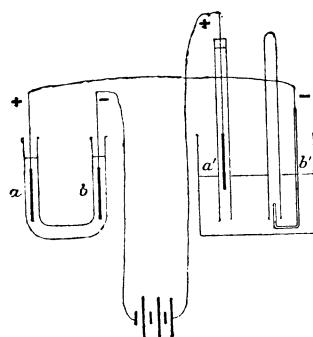
Dans un tube en U, dont les deux branches étaient séparées par un tampon d'amiante pour éviter autant que possible le mélange du liquide, on a effectué l'électrolyse de la dissolution de potasse. Après avoir prolongé l'électrolyse pendant dix-sept heures, on a pu, dans la branche où trempait l'électrode positive, avoir la réaction bleue par l'acide chromique.

On ne peut donc pas, en variant la force électromotrice, éviter, dans l'électrolyse d'une dissolution de potasse, cette action secondaire qui tend à abaisser le volume de l'oxygène libre.

2^o ÉLECTRODE SOLUBLE.

Dans ces expériences, on s'est servi du dispositif représenté dans la *fig. 1.*

Fig. 1.



Le premier vase à électrolyte est un tube en U contenant dans une des branches une lame de cuivre *a* tarée d'avance et reliée à un fil de platine *b'* soudé et rasé à l'extrémité d'un tube de verre; ce fil de platine, contenu dans un autre vase à électrolyte, est surmonté d'un tube-éprouvette pour recueillir et mesurer les gaz formés. Dans la seconde branche du tube en U, une lame de platine *b* reliée au pôle négatif de la pile; enfin, dans l'autre vase à électrolyte, une lame de cuivre *a'* de surface égale à celle de la lame *a*, reliée au pôle (+) de la pile, et prise dans une éprouvette devant servir à recueillir les gaz.

La première lame de cuivre *a* était pesée après chaque expérience pour connaître la quantité de cuivre dissoute; la seconde *a'* soudée au tube ne pouvait pas être pesée, celui-ci devant servir à recueillir les gaz dégagés au pôle (+).

Lorsque l'on soumet dans ces circonstances une dissolution de potasse à l'électrolyse, le phénomène présente une succession de phases curieuses.

Prenons pour type d'expérience le cas d'une dissolution formée de poids égaux de potasse et d'eau parcourue par un courant d'environ $\frac{6}{100}$ d'ampère.

Dès que le circuit est fermé, l'hydrogène se dégage seul; les lames de cuivre commencent à noircir à l'extrémité en même temps que la liqueur bleue cupropotassique tombe au fond du voltamètre; l'enduit noir d'oxyde se propage de proche en proche sur toute la lame.

Au moment où la totalité de la lame de cuivre est complètement recou-

verte d'enduit noir, naissent instantanément des bulles gazeuses qui tapissent la surface d'une gaine donnant à l'œil l'impression d'un duvet. Le dégagement gazeux commence alors à s'effectuer régulièrement sur la lame.

A cet instant la force contre-électromotrice de l'électrolyte s'accroît brusquement d'environ la moitié de sa valeur. Peu à peu l'enduit noir se dissout pour donner la liqueur bleue cupropotassique, de sorte que bientôt la lame est complètement décapée. A partir de ce moment la lame de cuivre joue le rôle d'électrode insoluble, c'est-à-dire se comporte comme la lame de platine au pôle positif, dans le cas de deux lames insolubles.

Dans une expérience entreprise pour démontrer ce fait, on a placé les éprouvettes sur les lames électrodes lorsque l'oxygène se dégageait déjà depuis un certain temps sur la lame de cuivre bien décapée; après une électrolyse ayant duré 1^h30^m, on a mesuré les gaz.

| | | |
|----------------|-------|----------------------|
| Hydrogène..... | | 17 ^{cc} , 5 |
| Oxygène..... | | 8 ^{cc} , 6 |

$$\frac{H}{O} = \frac{17,5}{8,6} = 2,04.$$

Nous retrouvons le rapport de l'hydrogène et de l'oxygène observé déjà dans le cas de deux lames de platine employées comme électrodes dans l'électrolyse des dissolutions de potasse.

Voici les nombres correspondant au type d'expériences que nous venons de décrire; les mesures physiques s'arrêtent tantôt au moment où l'oxygène apparaît, tantôt sont continuées pendant un certain temps.

| | |
|-----------------------------|--|
| Composition en poids..... | { Potasse anhydre = 1000 ^{gr} |
| | Eau..... = 1383 ^{gr} |
| Densité de la liqueur | 1,44 |
| Volume total..... | 1655 ^{cc} |

Au commencement de l'expérience la force contre-électromotrice a été trouvée

$$e = -1,34.$$

Au moment où l'oxygène se dégage sur la lame positive, c'est-à-dire, dans ce cas, au bout de 17^m30^s, on remarque un relèvement considérable de cette force contre-électromotrice qui devient

$$e = -2,41.$$

Pour démontrer que la quantité d'oxygène absolue est employée à former de l'oxyde de cuivre qui se dissout dans la liqueur potassique, la lame de cuivre était soigneusement pesée avant et après l'expérience.

Le $\frac{1}{2}$ volume d'hydrogène, ramené à 0° sous la pression de 760^{mm} , donne le volume d'oxygène absorbé pour former l'oxyde de cuivre; le poids de ce volume d'oxygène doit correspondre, proportionnellement à l'équivalent de cet élément, au poids perdu par la lame de cuivre :

| | |
|--|------------------------|
| Perte de poids de la lame de cuivre..... | 0 ^{gr} , 0490 |
| Hydrogène..... | 17 ^{cc} , 34 |
| Volume de l'oxygène absorbé..... | 8 ^{cc} , 67 |
| Poids de cet oxygène | 0 ^{gr} , 0124 |
| correspondant à un poids de cuivre..... | 0 ^{gr} , 0488 |

On voit qu'il n'y a, sur la perte de poids trouvée et la perte de poids théorique du cuivre pour former de l'oxyde, qu'une différence très petite et que, par conséquent, les actions secondaires, avant le départ de l'oxygène, se résument à la formation d'oxyde de cuivre qui se dissout pour former la liqueur cupropotassique.

Voici les résultats d'une autre série de mesures effectuées sur la liqueur précédente étendue de son volume d'eau :

| | |
|---------------------------------------|--|
| <i>Composition de la liqueur</i> | $\left\{ \begin{array}{l} \text{Potasse anhydre} = 1000^{\text{gr}} \\ \text{Eau} \dots \dots \dots = 3037^{\text{gr}}, 8 \end{array} \right.$ |
| <i>Volume total</i> | 3309,7 |

Nous inscrirons dans le Tableau suivant la valeur des forces contre-électromotrices mesurées plusieurs fois avant le départ de l'oxygène :

| | |
|---|---------------|
| <i>Au moment de la fermeture du circuit</i> | $e = - 1,192$ |
| <i>Après 2 minutes</i> | $e = - 1,727$ |
| » 10 » | $e = - 1,744$ |
| » 16 » | $e = - 1,710$ |
| » 23 » | $e = - 1,705$ |
| <i>Départ de l'oxygène</i> » 31 » | $e = - 2,565$ |

A part la première mesure, qui donne un nombre inférieur aux suivants (¹), on voit que, au bout d'un temps très court, la constance de la

(¹) La force contre-électromotrice s'accroît rapidement pendant les premières secondes de la fermeture du circuit, pour devenir bientôt constante. Le nombre trouvé au moment de la fermeture dépend donc de l'instant précis auquel la lecture a été faite.

force contre-électromotrice s'établit jusqu'au moment du départ de l'oxygène sur la lame-cuivre où l'on remarque le relèvement rapide de cette force contre-électromotrice.

Quant aux autres données expérimentales établissant la formation d'oxyde de cuivre seul, elles sont très concordantes :

| | |
|---|------------------------|
| Perte de poids de la lame cuivre | 0 ^{gr} , 0284 |
| Volume de l'hydrogène | 10 ^{cc} , 23 |
| Poids de l'hydrogène | 0 ^{gr} , 0073 |
| correspondant à un poids de cuivre..... | 0 ^{gr} , 0287 |

Une fois que l'oxygène a commencé à se dégager, la force contre-électromotrice se maintient ce qu'elle est devenue après le relèvement remarqué.

Ainsi, dans une expérience analogue à la précédente, et avec la même liqueur, on a trouvé :

| | |
|--|--------------|
| Au moment de la fermeture du circuit..... | $e = -1,268$ |
| Après 0 ^h 11 ^m | $e = -1,621$ |
| " 0.20 | $e = -1,619$ |
| " 0.35 | $e = -1,612$ |
| <i>Départ de l'oxygène</i> | |
| " 0.53 | $e = -2,488$ |
| " 0.58 | $e = -2,489$ |
| " 2.58 | $e = -2,401$ |
| " 3.30 | $e = -2,398$ |

Lorsque la lame est complètement décapée et que l'oxygène se dégage régulièrement à sa surface, si l'on vient à ouvrir le circuit, les bulles d'oxygène continuent à se détacher pendant quelques instants. Si l'on ferme de nouveau le circuit avant que tout le gaz ait quitté la lame, l'électrolyse continue comme auparavant, la force électromotrice de polarisation seule ayant pris pour quelques instants une valeur plus faible.

Mais, si l'on a tardé pendant quinze secondes environ à refermer le circuit, c'est-à-dire jusqu'au moment où la surface du cuivre paraît complètement dépourvue de bulles gazeuses, la lame se met à noircir de nouveau et le phénomène repasse par les phases que nous venons de décrire.

Il semble donc que l'insolubilité de l'électrode de cuivre soit liée à la présence de bulles gazeuses à la surface de cette électrode.

Si l'on fait varier les conditions de l'expérience, on constate que l'allure générale de l'électrolyse dépend de la *densité du courant, de l'intensité du courant et du degré de concentration de la liqueur potassique*.

1° Pour un même courant et une même liqueur, on a fait varier *la surface de la lame de cuivre*. On mettait, à cet effet, dans le même circuit d'une pile plusieurs voltamètres contenant chacun une lame de cuivre; la première de surface $\frac{1}{4}$, la deuxième $\frac{1}{2}$, la troisième $\frac{1}{4}$. Le circuit fermé, ces lames ont noirci par la base, comme dans les expériences que nous venons de décrire; l'enduit a envahi la totalité des lames, et enfin l'oxygène s'est dégagé

| | |
|---|---------|
| Sur la lame de surface $\frac{1}{4}$ au bout de | 6.18 |
| » $\frac{1}{2}$ » | 13.2 |
| » 1 » | 25.22 |

On peut prévoir d'après ces nombres que, si les lames eussent été coupées avec précision aux dimensions données, on eût trouvé des temps sensiblement proportionnels aux surfaces de ces lames.

2° Pour une même liqueur et une même lame, le dégagement de l'oxygène a lieu d'autant plus vite et le poids de cuivre oxydé est d'autant moindre que *le courant est plus intense*, comme l'indique le Tableau suivant :

| Intensité du courant. | Durée jusqu'au départ de l'oxygène. | Hydrogène dégagé avant le départ de l'oxygène. |
|-----------------------|-------------------------------------|--|
| 23..... | 1.10.45 | 16,6 |
| 41..... | 0.12.0 | 5,8 |
| 60..... | 0. 6.30 | 3,9 |
| 65..... | 0. 1.15 | 1,0 |
| 72..... | 0. 0.45 |) |
| 73..... | 0. 0.35 |) |
| 291..... | (temps inappréhensible) |) |

On voit que, pour les courants forts, la première phase de l'expérience se réduit à un temps très court; pour des courants faibles, c'est la deuxième phase qui tend à disparaître.

Ainsi, quand on emploie une pile de 2 éléments Daniell, l'électrolyse commence et la force électromotrice de polarisation prend bientôt une valeur de 1^{volt}, 6; ce n'est qu'au bout de sept heures que la lame est complètement noircie.

A ce moment il se forme des bulles d'oxygène à la surface, mais la force électromotrice de polarisation s'élève alors brusquement à la valeur de 2^{volt}s, 2 fait équilibre à la force électromotrice de la pile et il ne s'échappe aucun gaz de l'électrode positive; l'électrolyse se maintient indéfiniment

dans cet état, tandis que de rares et fines bulles d'hydrogène continuent à se dégager en raison de la diffusion de l'oxygène dans le liquide.

3^o Enfin *le degré de concentration de la liqueur potassique* modifie l'aspect du phénomène.

Dans une liqueur formée à poids égaux de potasse et d'eau, il se forme d'abord sur la lame de cuivre, en commençant par la base, une couche épaisse et veloutée d'oxyde noir de cuivre qui finit par envahir la totalité de la lame au bout d'un temps plus ou moins long dépendant des conditions que nous avons décrites.

A mesure que la concentration de la liqueur potassique diminue, l'épaisseur de la couche d'oxyde de cuivre est moindre et le dégagement gazeux se fait plus tôt à l'électrode positive.

Pour une liqueur décime l'oxygène se montre presque immédiatement; il ne se produit pas d'enduit, mais quelques grains noirs d'oxyde tombent au fond du vase sans se dissoudre dans la potasse.

La force électromotrice de polarisation varie aussi notablement avec la concentration de la liqueur, comme l'indique le Tableau suivant qui donne les valeurs moyennes de la polarisation avant et après le départ de l'oxygène :

| Poids de l'eau pour 1000 ^{gr} de potasse anhydre. | Force électromotrice de l'électrolyte | |
|---|---------------------------------------|----------------------------------|
| | avant le départ de l'oxygène. | après le départ de l'oxygène. |
| 161707..... | » | 2,45 |
| 26206..... | 1,34 | 2,51 |
| 19967..... | 1,56 | 2,53 |
| 6347,5..... | 1,80 | 2,69 |
| 3038..... | 1,72 | 2,565 |
| 1383..... | 1,63 | 2,39 |
| 787..... | 1,58 | » |

On voit que ces forces électromotrices ne varient pas constamment dans le même sens que le degré de concentration des dissolutions; elles présentent leur maximum pour une liqueur contenant un poids d'eau sextuple du poids de potasse anhydre.

