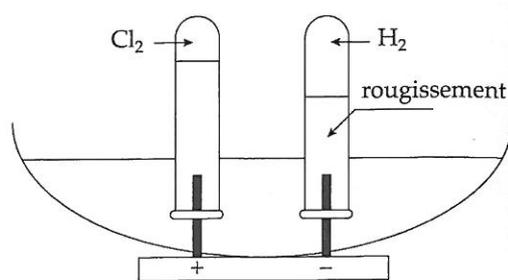


13.2.1 Électrolyse de la solution de chlorure de sodium

On peut réaliser simplement une électrolyse dans un voltamètre (petite cuve toute prête pour le branchement électrique). On récupère les gaz formés dans des tubes à essais ce qui permet leur analyse.

Matériel et produits : voltamètre avec 2 tubes à essais, alimentation stabilisée, fils électriques, solution concentrée de chlorure de sodium, phénolphtaléine.



Électrolyse d'une solution de chlorure de sodium

Mode opératoire

Électrolyse de NaCl

- Mettre dans un voltamètre une solution concentrée de NaCl et un peu de phénolphtaléine ; électrolyser sous 5 à 8 V.
- Constater le rougissement de l'indicateur à la cathode (-).
- Récupérer les deux gaz formés et constater qu'il se forme plus de gaz à la cathode qu'à l'anode.

Caractérisation des gaz

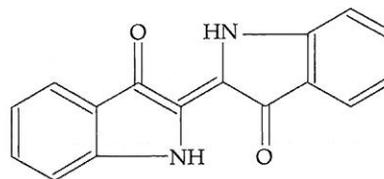
- Boucher les tubes sans faire entrer d'air.
- Approcher une allumette enflammée près de l'ouverture du tube initialement à la cathode : on entend le 'pop' caractéristique de l'hydrogène.
- Introduire quelques gouttes (voire quelques mL) d'une solution d'indigo dans le tube initialement à l'anode : il y a décoloration.

Signification

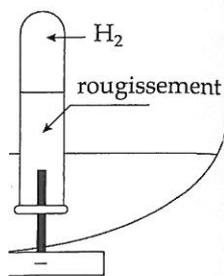
- À la cathode, il se produit la réaction $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ donc le pH augmente ce que montre le rougissement de la phénolphtaléine.
- On forme en principe autant de gaz à chaque électrode, car il faut 2 électrons pour former H_2 et on récupère 2 électrons pour former Cl_2 . Cependant, Cl_2 est un peu soluble dans l'eau ; on ne récupère donc pas tout le Cl_2 formé.
- H_2 est récupéré à la cathode, et peut être analysé en le faisant brûler.
- Cl_2 se forme à l'anode, on peut le caractériser en décolorant de l'indigo.¹²

12. L'indigo ($\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$) est une molécule possédant un système π très étendu ; ce système π est responsable de la couleur de l'indigo. En présence de Cl_2 , la double liaison centrale fixe Cl_2 ; la conjugaison est rompue ; la couleur disparaît. L'indigo est le colorant utilisé pour les blue-jeans ; ils se décolorent à l'eau de Javel par le même phénomène.

W.C. Fernellius, E.E. Renfrew, *J. Chem Educ.*, 1983, 633.



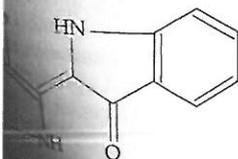
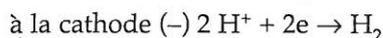
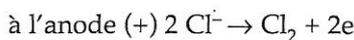
im


 e solution
sodium

tion

 produit la réaction
pH augmente ce
ment de la phénol-

 autant de gaz à
faut 2 électrons
récupère 2 électrons
endant, Cl₂ est un
on ne récupère
mé.

 cathode, et peut
t brûler.
e, on peut le caracté-
e l'indigo.¹²

 Les équations aux électrodes sont¹³ :

COMMENTAIRES

• Industriellement, on sépare le compartiment anodique de formation du dichlore et le compartiment cathodique de production de dihydrogène. Le procédé moderne réalise cette séparation avec une membrane perméable uniquement aux cations.¹⁴ Il se passe simultanément plusieurs phénomènes lors d'une telle électrolyse :

- des réactions électrochimiques aux électrodes,
- de la diffusion de cations à travers la membrane,
- la récupération (en continu) des produits de l'électrolyse.

Le tableau ci-dessous permet de se représenter chacun de ces phénomènes :

	Compartiment cathodique (-)	Membr.	Compartiment anodique (+)
Réactifs qui vont intervenir	H ₂ O	← cations ←	Na ⁺ + Cl ⁻
Production électrochimique	1/2 H ₂ + OH ⁻		Na ⁺ + 1/2 Cl ₂
Pour respecter l'électroneutralité dans chaque compartiment, Na ⁺ franchit la membrane cation-perméable	1/2 H ₂ + OH ⁻ + Na ⁺		1/2 Cl ₂
Les produits récupérés sont :	dihydrogène, soude		dichlore

Si les gaz H₂ et Cl₂ sont obtenus très purs, la soude récupérée est une solution à 30-35 % polluée par quelques 50 ppm de chlorure de sodium.¹⁵

• Si l'on ne sépare pas les compartiments électrochimiques mais que, au contraire, on agite toute la solution électrolysée, on produit de l'eau de Javel. Le dichlore produit à l'anode réagit avec les ions hydroxyde produits à la cathode.

L'équation-bilan est : $\text{Cl}_2 + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{ClO}^- + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$.

13. Un tableau, réunissant la totalité des équations aux électrodes qui peuvent être envisagées, montrerait que deux couples ont des E° proches : l'oxydation de Cl⁻ en Cl₂ (E° = 1,36 V) et l'oxydation du solvant H₂O en O₂ (E° = 1,23 V). C'est un cas où la concentration en ions Cl⁻ en solution, la nature de l'électrode et d'autres facteurs cinétiques peuvent influencer sur la réaction qui a effectivement lieu. L'industriel s'arrange pour optimiser la formation de Cl₂ au détriment de O₂. Dans un voltamètre, il se forme peut-être un peu de O₂ mais l'expérience montre qu'il se forme beaucoup de Cl₂.
14. Les membranes sélectivement perméables aux cations sont des films de 0,2 mm d'épaisseur, constitués d'un polymère, dont chaque face possède des groupements anioniques. Quand un ion tente de s'approcher de la membrane, si c'est un anion, il est repoussé (interaction électrostatique) et ne s'approche pas de la surface de la membrane, et donc ne peut la franchir. Si c'est un cation, il n'est pas repoussé par la surface ; il rentre dans la membrane et peut la traverser.
15. Pour une tonne de dichlore, on obtient 1,13 t de soude et 315 m³ de dihydrogène.

13.2.2 Étude quantitative des réactions aux électrodes

Prép.	Prés.	Compr.
4	4	4

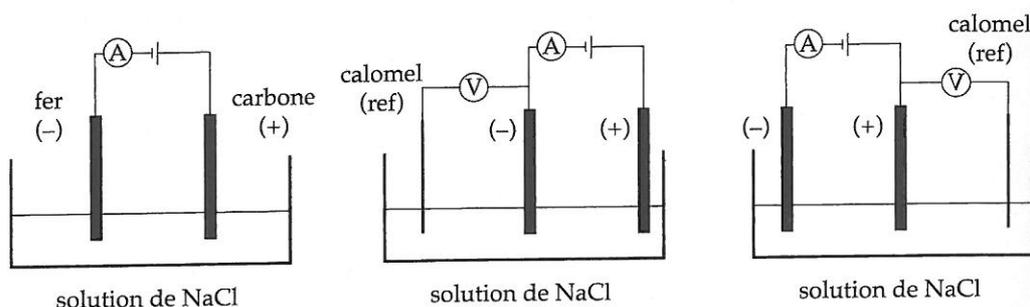
(Étude un peu délicate, peut être omise en première lecture.)

L'importance industrielle de la soude et du dichlore produit par la réaction d'électrolyse a été l'occasion d'une compréhension fine de ce qui se passe à chaque électrode. Nous allons étudier l'évolution du courant en fonction du potentiel, pour les deux principales cathodes rencontrées dans l'industrie : la cathode de fer et la cathode de mercure.¹⁶

Les courbes $i = f(e)$ permettent de comprendre la distinction entre l'électrolyse sur électrode de fer qui produit Cl_2 et NaOH et l'électrolyse sur cathode de mercure qui produit Cl_2 et un amalgame de sodium.¹⁷

13.2.2.1 Courbe $i = f(e)$

Étude du montage permettant de tracer les courbes intensité-potentiel.



Montage d'électrolyse simple : il passe un « grand » courant entre les deux électrodes.

Montage à 3 électrodes : il passe toujours un « grand » courant entre les deux électrodes de droite, et il passe un courant infime entre la troisième électrode (calomel) et l'électrode dont on mesure le potentiel.

Étude du potentiel e de la seconde électrode.

Matériel et produits : 1 grand bécher de 250 mL, 1 gros clou en fer, une électrode de graphite, une électrode au calomel, support pour les électrodes, alimentation stabilisée + fils électriques + pince croco, ampèremètre et voltmètre, solution concentrée de chlorure de sodium, mercure et dispositif de connexion électrique du mercure, comme par exemple le schéma page suivante.

16. L'électrolyse sur cathode de mercure représente 39 % de la production mondiale de dichlore en 1996.

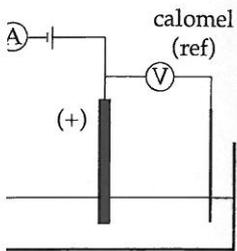
17. Industriellement, l'amalgame de sodium est décomposé dans une unité de production appelée « décomposeur » pour conduire à la soude. On atteint des concentrations de 50 % (1 kg par litre d'eau) en soude extrêmement pure.

es	Prép. 4	Prés. 4	Compr. 4
----	------------	------------	-------------

a réaction d'électro-
à chaque électrode.
pour les deux prin-
er et la cathode de

tre l'électrolyse sur
ode de mercure qui

entiel.



solution de NaCl

du potentiel e de la
électrode.

er, une électrode de
mentation stabilisée
concentrée de chlo-
mercure, comme par

mondiale de dichlore en
de production appelée
de 50 % (1 kg par litre

Mode opératoire

Montage avec cathode de fer

- Avec un bécher de 250 mL, réaliser le montage à trois électrodes ci-dessus ; fer = cathode (-) ; calomel ; graphite = anode (+). Mettre un générateur aux bornes fer-graphite ; le clou en fer sera impérativement relié à la borne (-) du générateur. Mettre un voltmètre entre l'électrode au calomel et une des deux électrodes.

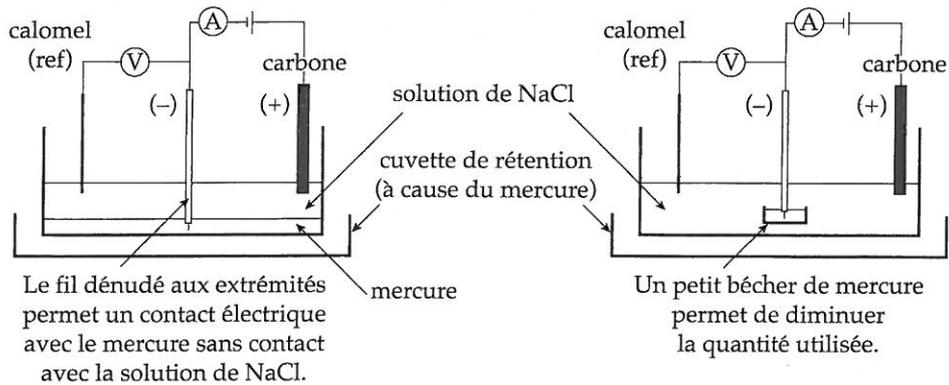
- Introduire une solution de NaCl (concentrée).

Mesures

- Pour différentes valeurs de i , croissantes à partir de 0, mesurer la ddp, e , par rapport à l'électrode au calomel pour une électrode, puis pour l'autre. Tracer les 2 courbes $i = f(e)$ avec la convention $i_{\text{cathod}} < 0$ et $i_{\text{anod}} > 0$.
- Remarquer le dégagement gazeux à chaque électrode.

Signification

- Il faut deux électrodes pour réaliser l'électrolyse (anode et cathode) aux bornes desquelles on applique une tension.
- Il faut l'électrode de référence pour pouvoir mesurer séparément le potentiel de chaque électrode.
- Soit 3 électrodes en tout.¹⁸
- La position du voltmètre empêche qu'il passe un grand courant dans l'électrode au calomel, ce qui la détruirait.
- La solution de NaCl est l'électrolyte.
- On va retrouver l'équation de Butler-Volmer (voir discussion ci-dessous) qui donne l'expression de i en fonction de e .
- Dégagement gazeux : H_2 à la cathode et Cl_2 à l'anode.
- Plus le courant est important, plus le nombre d'électrons qui traversent l'électrode est grand, et plus le dégagement gazeux est important.



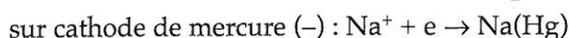
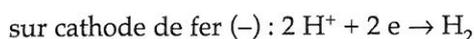
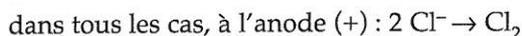
18. Si on a les moyens, on peut introduire une deuxième électrode au calomel et un deuxième voltmètre. Cela permet d'obtenir simultanément le potentiel de chaque électrode de l'électrolyse. On peut également mettre au point un circuit astucieux avec quelques fils supplémentaires et un inverseur pour lire le potentiel de chaque électrode en jouant sur l'inverseur, avec 1 seule électrode au calomel et un seul voltmètre.

Montage avec cathode de mercure

• Faire la même expérience en remplaçant la cathode de fer par une cathode de mercure (montage ci-dessus). Remarquer l'absence de dégagement gazeux au niveau du mercure, tant que le courant n'est pas trop grand.

• Au niveau du mercure, on a $\text{Na}^+ + e \rightarrow \text{Na(Hg)}$. Le sodium réduit est sous forme amalgamée. Quand le courant est trop grand, on a simultanément la réduction de Na^+ et la réduction de H^+ . Arrêter les mesures si le dégagement gazeux est trop important.¹⁹

Les équations mises en jeu sont :

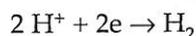


(on note Na(Hg) l'amalgame²⁰ de sodium).

13.2.2.2 Résultats

On constate un dégagement gazeux, d'autant plus important que le courant mesuré est grand. En fonction des électrodes utilisées, on peut trouver des résultats qui diffèrent de ceux présentés ci-dessous.

Potentiel de la cathode de fer (valeurs données par rapport à l'électrode au calomel saturé, pour un pH qui est ce qu'il est). La réaction qui se produit à cette électrode est :

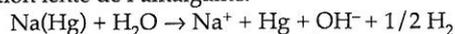


i/mA	0	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
e/V	-0,67	-1,29	-1,37	-1,47	-1,54	-1,61	-1,67	-1,72	-1,78	-1,83	-1,89	-1,95

La première valeur est prévisible, en effet :

- comme il s'agit du couple H^+/H_2 , on s'attend à avoir 0 V (à pH 0),
- comme le pH n'est pas 0, mais environ 7, on s'attend à avoir $-0,06 \text{ pH} = -0,42 \text{ V}$,

19. Un petit dégagement gazeux au contact de l'amalgame, même pour un courant très faible, s'explique par une décomposition lente de l'amalgame.



Cette réaction est très lente, mais peut être accélérée par des impuretés.

20. On appelle amalgame tout alliage entre le mercure et un autre métal. Si l'amalgame est riche en mercure, l'amalgame est liquide, si l'amalgame est pauvre en mercure, l'amalgame est solide à température ambiante. Question de vocabulaire : on dit un « amalgame de sodium » et non « un amalgame de sodium et de mercure » ; en effet, dans « amalgame », il y a déjà l'information « alliage de mercure avec ... ».

– comme notre référence est une électrode au calomel, il faut retrancher²¹ encore 0,24 V.
D'où la valeur de - 0,67 V.

Les autres valeurs montrent que le potentiel d'une électrode varie de façon importante quand elle est traversée par un courant. En conséquence :

– on ne peut appliquer l'équation de Nernst à une électrode que si elle est traversée par un courant quasiment nul,

– il ne faut jamais que du courant passe dans une électrode de référence, car alors son potentiel n'est plus constant.

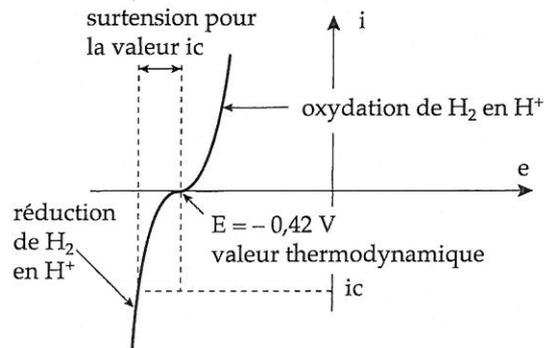
Potentiel de la cathode de mercure (valeurs données par rapport à l'électrode au calomel saturé). On mesure le potentiel du mercure. La réaction qui se produit à cette électrode est : $\text{Na}^+ + e \rightarrow \text{Na(Hg)}$.

i/mA	5	10	15	20	30	40	50
e/V	-2,4	-2,7	-3,1	-3,4	-4,1	-4,8	-5,5

Le tracé²² de ces deux courbes $i = f(e)$ montre l'importance de la nature de l'électrode sur l'électrolyse. Le changement d'électrode provoque une telle modification dans le potentiel de la cathode, que les réactions qui s'y déroulent ne sont pas les mêmes d'une électrode à l'autre.

13.2.2.3 Interprétation

1. Les mesures donnant la courbe $i = f(e)$ sur cathode de fer correspondent à la réduction de H^+ en H_2 sur le graphe ci-contre (branche négative de la courbe) ; la partie positive correspondant à l'oxydation n'a pas été mesurée ici.



21. Le problème qui intrigue les étudiants est de savoir s'il faut retrancher ou ajouter 0,24 V pour convertir un potentiel par rapport à l'hydrogène, en un potentiel par rapport au calomel. Une façon de le retrouver sans risque d'erreur est de considérer un axe vertical représentant les potentiels. On positionne le E° de l'hydrogène à 0 V et le E° du calomel à + 0,24 V (comme c'est indiqué dans les tables de E°). On positionne, sur cet axe, le potentiel à convertir en prenant soin de le positionner par rapport au 0 absolu (hydrogène) ou au zéro relatif (calomel). On voit graphiquement si la valeur de 0,24 V doit être ajoutée ou retranchée.

22. L'équation de Butler Volmer :

$$i = i^0 \left[e^{(1-\beta) \frac{nF}{RT} (e - E^{eq})} - e^{-\beta \frac{nF}{RT} (e - E^{eq})} \right]$$

(avec β compris entre 0 et 1 (prendre $\beta = 0,5$) et i^0 paramètre ayant la dimension d'une intensité) rend compte de la forme des courbes tracées. Quand le potentiel e est inférieur au potentiel d'équilibre E^{eq} , on peut considérer que la première exponentielle est négligeable devant la seconde. On retrouve un courant négatif qui évolue de façon exponentielle.

e, on a $\text{Na}^+ + e \rightarrow$
uit est sous forme
ourant est trop
ent la réduction
le H^+ . Arrêter les
nt gazeux est trop

e le courant mesuré
s résultats qui diffè-

lectrode au calomel
cette électrode est :

	80	90	100
3	-1,83	-1,89	-1,95

0),
06 pH = - 0,42 V,

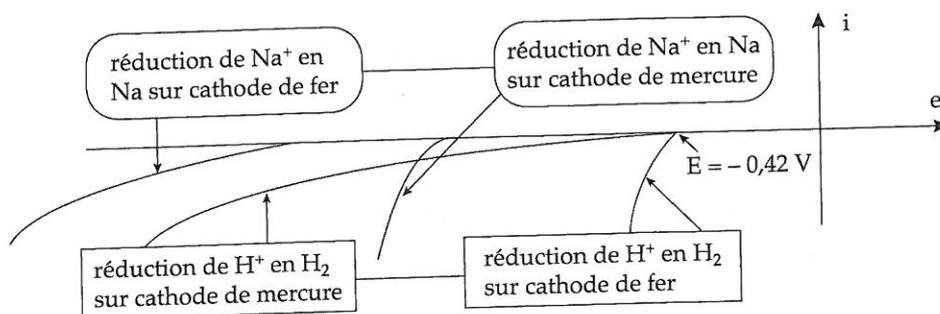
courant très faible, s'ex-

l'amalgame est riche en
l'amalgame est solide à
de sodium » et non « un
information « alliage

La valeur mesurée, $E = -0,67$ V par rapport au calomel (soit $-0,42$ V à la référence absolue), est la valeur attendue ; on dit qu'il y a peu de « surtension ».²³

2. Sur cathode de mercure, le potentiel est beaucoup plus négatif que sur cathode de fer. La valeur thermodynamique du potentiel de référence, $E^\circ = 0$ V à pH 0, sur mercure est la même que sur le fer, mais il y a une surtension (sorte d'énergie d'activation électrochimique) importante²⁴ qui favorise la réduction de Na^+ en Na au détriment de la réduction de H^+ en H_2 ²⁵. C'est effectivement ce qui est observé expérimentalement puisque l'on n'observe pas de gaz H_2 sur le mercure.

3. Une fois les courbes $i = f(e)$ tracées, on peut interpréter les deux types d'électrodes industrielles - 1 - sur cathode de fer et - 2 - sur cathode de mercure. Les diverses courbes utiles pour comprendre les électrolyses sont regroupées sur le graphe suivant :



Le changement d'électrode (fer \rightarrow mercure) s'accompagne d'un croisement des courbes H^+/H_2 et Na^+/Na .

Les courbes grasses ont été mesurées ici ; les autres sont calculées.

4. Des courbes similaires, à l'anode, permettent également une discussion non abordée ici.
5. En résumé :

Avec le procédé d'électrolyse à cathode de fer, on a :	Avec le procédé d'électrolyse à cathode de mercure, on a :
à l'anode : $2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2e$	à l'anode : $2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2e$
à la cathode : $2 \text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2$	à la cathode : $2 \text{Na}^+ + 2e \rightarrow 2 \text{Na}(\text{Hg})$

23. On dit également que le couple H^+/H_2 est « rapide » sur le fer.

24. On dit que le couple H^+/H_2 est « lent » sur le mercure.

25. Le sodium étant en solution diluée dans le mercure, $[\text{Na}]_{\text{Hg}}$ est tout petit ; le potentiel E du couple Na^+/Na donné par la formule de Nernst est :

$$E = -2,7 + 0,06 \log \frac{[\text{Na}^+]_{\text{eau}}}{[\text{Na}]_{\text{Hg}}}$$