

Sébastien Bourdreux
Agrégation de Physique
Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand

Electrolyse

Février 2003

Table des matières

1	Phénoménologie de l'électrolyse en solution aqueuse	3
1.1	Influence des espèces réagissantes	3
1.2	Réaction du solvant	3
1.3	Réaction d'électrode	4
2	Une électrolyse fondamentale : celle du chlorure de sodium	6
2.1	Etude qualitative	6
2.2	Etude quantitative	6
2.3	Stabilité, décomposition de l'amalgame de sodium	8

1 Phénoménologie de l'électrolyse en solution aqueuse

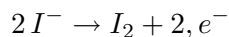
1.1 Influence des espèces réagissantes

Sauf dans le cas où les potentiels standards sont proches (cf.) et les cas où les électrodes jouent un rôle primordial (cf.), c'est l'espèce la plus facile à oxyder (E faible) qui est oxydée à l'anode et l'espèce la plus facile à réduire (E élevé) qui est réduite à la cathode.

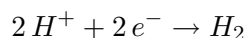
Réalisons l'électrolyse d'une solution de KI en présence d'acide sulfurique.

On observe

- à l'anode, l'oxydation



- à la cathode, la réduction



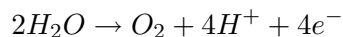
Voici en fait l'ensemble des réactions possibles :

	à l'anode (+)	à la cathode (-)	E° à pH = 0
solutés	$2 I^{-} \rightarrow I_2 + 2 e^{-}$ $2 SO_4^{2-} \rightarrow S_2 O_8^{2-} + 2 e^{-}$	$K^{+} + e^{-} \rightarrow K$ $2 H^{+} + 2 e^{-} \rightarrow H_2$	+0,54 V +2,00 V -2,92 V 0,00 V
solvant	$2 H_2 O \rightarrow O_2 + 4 H^{+} + 4 e^{-}$	$2 H_2 O + 2 e^{-} \rightarrow H_2 + 2 HO^{-}$	+1,23 V 0,00 V
électrodes	C ou Pt	C ou Pt	inattaquables

1.2 Réaction du solvant

Pour électrolyser un solvant, il faut le rendre conducteur avec une espèce ionique et qu'aucune des espèces ajoutées ne réagisse lors de l'électrolyse. Autour d'une électrode, le pH augmente alors qu'il diminue autour de l'autre. Réalisons l'électrolyse d'une solution de sulfate de sodium Na_2SO_4 en présence d'un indicateur coloré universel (mélange d'indicateurs). Les équations mises en jeu sont :

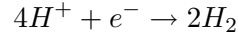
- à l'anode,



le pH diminue

1 PHÉNOMÉNOLOGIE DE L'ÉLECTROLYSE EN SOLUTION AQUEUSE 4

– à la cathode,



le pH augmente

Résumons par le tableau suivant :

	à l'anode (+)	à la cathode (-)	E^o à pH = 0
solutés	$2SO_4^{2-} \rightarrow S_2O_8^{2-} + 2e^-$	$Na^+ + e^- \rightarrow Na$	+2,00 V -2,92 V
solvant	$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$	$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2HO^-$	+0,81 V (pH 7) -0,42 V (pH 7)
électrodes	C ou Pt	C ou Pt	inattaquables

L'expression du potentiel de l'anode peut être établie en fonction du pH en partant de l'équation de Nernst :

$$E_+ = E^o + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln(P_{O_2} [H^+]^4) = 1,23 - 0,06 pH \quad (1)$$

De même, à la cathode, on obtient

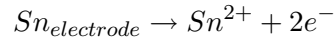
$$E_- = 0,00 - 0,06 pH \quad (2)$$

On retrouve les valeurs indiquées dans le tableau si le pH initial est voisin de 7.

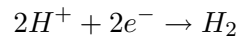
1.3 Réaction d'électrode

En prenant des électrodes d'étain, et en électrolysant une solution de chlorure stanneux $SnCl_2$, on peut montrer que l'électrode réagit elle aussi. Les équations mises en jeu sont ici

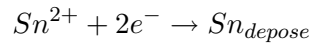
– à l'anode (+),



– à la cathode (-), deux réactions



et



1 PHÉNOMÉNOLOGIE DE L'ÉLECTROLYSE EN SOLUTION AQUEUSE 5

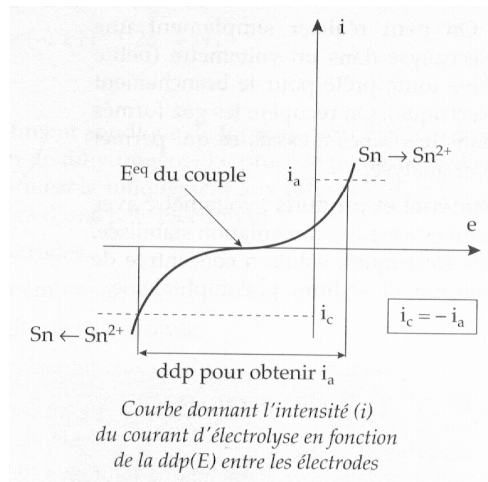
La perte de masse à l'anode peut être mise en évidence par pesée.

Résumons :

	à l'anode (+)	à la cathode (-)	E^o à pH = 0
solutés	$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$	$Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn$	+1,36 V -0,14 V
solvant	$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	+1,17 V (pH 1) -0,06 V (pH 1)
électrodes	$Sn \rightarrow Sn^{2+} + 2e^-$	Sn ne peut être réduit	-0,14 V

La réduction la plus facile est celle des ions Sn^{2+} . L'oxydation la plus facile est d'abord celle de H^+ , d'où une augmentation du pH et une baisse du potentiel du couple. Il y a alors compétition entre les réductions de H^+ et de Sn^{2+} .

Le diagramme intensité-potentiel correspondant est le suivant :



Le potentiel de chaque électrode est une fonction du courant qui la traverse : en effet, les deux mêmes couples étant mis en jeu, la différence de potentiel mesurée aux bornes de l'électrolyse devrait être de 0 V.

Le graphe montre que si $i \neq 0$, le potentiel de l'anode (+) croît comme la courbe de droite et celui de la cathode (-) comme la courbe de gauche. Pour un courant d'électrolyse $i = i_a = -i_c$, la ddp est ainsi facile à déterminer.

2 Une électrolyse fondamentale : celle du chlorure de sodium

2.1 Etude qualitative

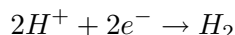
Il s'agit là de la source majoritaire de production de dichlore et de soude. Suivant la nature des électrodes, les réactions vont différer, ce que l'on peut interpréter grâce aux courbes i-E.

Une expérience simple à réaliser est celle de l'électrolyse d'une solution concentrée de NaCl en présence de phénolphthaléine dans un voltamètre. Les réactions mises en jeu sont

– à l'anode (+)



– à la cathode (-)



d'où le rougissement de l'indicateur coloré.

Industriellement, on sépare le compartiment anodique de formation du dichlore et le compartiment cathodique de production de dihydrogène par une membrane perméable uniquement aux cations.

	cathode (-)	membrane	anode (+)
Réactifs qui interviennent	H_2O		$Na^+ + Cl^-$
Production électrochimique	$\frac{1}{2} H_2 + OH^-$		$Na^+ + \frac{1}{2} Cl_2$
Respect de l'électroneutralité	$\frac{1}{2} H_2 + OH^- + Na^+$	←	$\frac{1}{2} Cl_2$
Récupération des produits	dihydrogène et soude		dichlore

Si on ne sépare pas les compartiment et qu'au contraire on agite la solution électrolysée, on forme de l'eau de Javel : en effet, les ions HO^- de la cathode réagissent avec le dichlore de l'anode selon



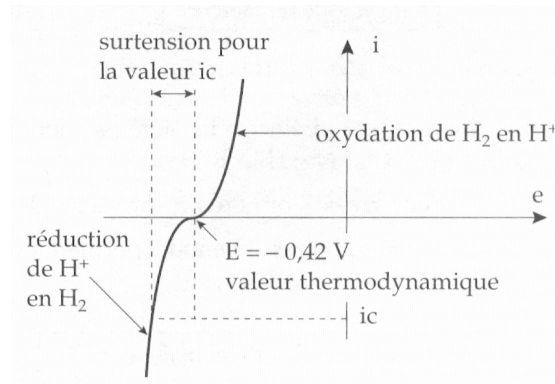
2.2 Etude quantitative

On peut réaliser le montage à l'aide de deux types de cathode : en fer et en mercure.

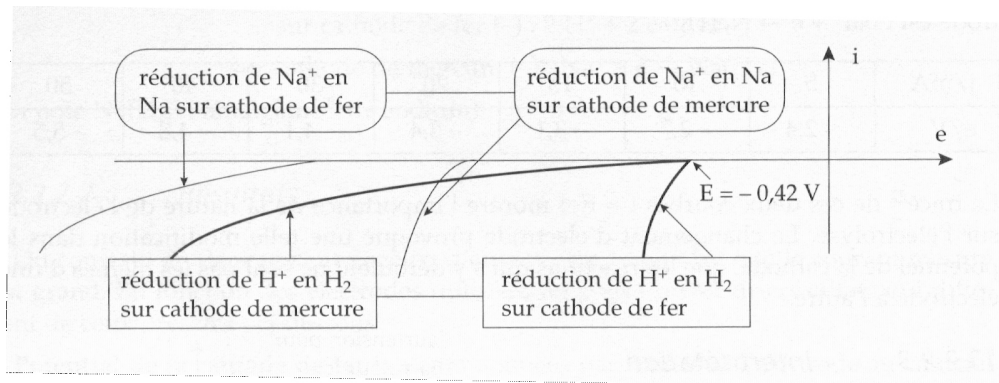
Pour la cathode en fer, on obtient la courbe suivante : La valeur mesurée est de -0,67 V par rapport au calomel (soit -0,42 V dans l'absolu), et montre qu'il y a ici peu de *surtension* (le couple H^+/H_2 est *rapide* sur le fer).

Pour la cathode en mercure, le potentiel est beaucoup plus négatif. Si la

2 UNE ÉLECTROLYSE FONDAMENTALE : CELLE DU CHLORURE DE SODIUM 7



valeur thermodynamique du potentiel de référence à $\text{pH} = 0$ est la même que pour le fer, il y a ici une surtension importante (= énergie d'activation électrochimique) qui favorise ici la réduction de Na^+ en Na au détriment de celle de H^+ en H_2 . Effectivement, on n'observe expérimentalement aucun dégagement à la cathode.



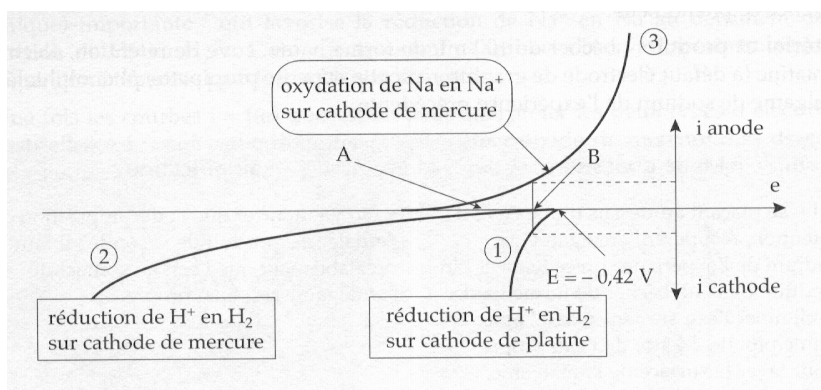
Pour résumer,

	cathode de fer	cathode de mercure
anode (+)	$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$	$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$
cathode (-)	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	$2Na^+ + 2e^- \rightarrow 2Na(Hg)$

2.3 Stabilité, décomposition de l'amalgame de sodium

On appelle amalgame un alliage de mercure et de tout autre métal. Industriellement, l'amalgame formé est continuellement renouvelé dans la cellule électrolytique. Il est envoyé dans un décomposeur qui fait réagir le sodium avec l'eau pour obtenir du dihydrogène et de la soude.

Ceci se montre très bien expérimentalement en récupérant de l'amalgame issu de l'électrolyse, en le lavant à l'eau et en utilisant du platine : du dihydrogène se dégage *au niveau du platine*, et un IC tel que la phénolphtaléine montre la présence de soude.



La stabilité de l'amalgame dans l'eau s'explique en regard des courbes 2 et 3. La valeur de E telle que courants anodique i_a et cathodique i_c sont égaux se situe au voisinage de A, où ces courants sont quasiment nuls. Il n'y a donc pas de circulation d'électrons, et pas de réaction rédox.

En considérant les courbes 1 et 3, le point B est tel que les courants anodique et cathodique sont égaux et très différents de zéro. La vitesse d'oxydation du sodium et de réduction de H^+ est grande, et le dégagement de dihydrogène visible.