Électrolyse d'une solution de chlorure de sodium

Frédéric Élie

novembre 2009

Copyright France.com

La reproduction des articles, images ou graphiques de ce site, pour usage collectif, y compris dans le cadre des études scolaires et supérieures, est INTERDITE. Seuls sont autorisés les extraits, pour exemple ou illustration, à la seule condition de mentionner clairement l'auteur et la référence de l'article.

« Si vous de dites rien à votre brouillon, votre brouillon ne vous dira rien ! »
Jacques Breuneval, mathématicien, professeur à l'université Aix-Marseille I, 1980

Abstract : L'électrolyse d'une solution de chlorure de sodium (à base de sel de cuisine par exemple) est présentée succinctement. Après un bref rappel du phénomène de l'électrolyse, je décris la manipulation expérimentale effectuée avec un électrolyseur de fortune. Le dégagement d'ions hydronium à la cathode est mis en évidence par la phénolphtaléine et la production de dihydrogène l'est par la réaction détonante avec une flamme de bougie.

SOMMAIRE

1 - Notions sur l'électrolyse
1-1 - Réactions aux électrodes
1-2 - Exemples d'électrolyse
1-3 - Quantité de matière et de charges échangées : première et seconde loi de Faraday
2 - Électrolyse d'une solution de chlorure de sodium

1 - Notions sur l'électrolyse

1-1 - Réactions aux électrodes

Plongeons deux électrodes, de graphite par exemple, dans une solution aqueuse (de sel, d'acide, de base…), bref ionique, et relions-les par un générateur de courant continu. On observe ce qui suit :

● la solution, ou électrolyte, se dissocie en ses ions, de charge positive (ou cations) et de charge négative (ou anions) ;

● les ions sont transférés aux électrodes : les cations vont vers la cathode (pôle négatif du générateur), et les anions vont vers l'anode (pôle positif).

L'électrolyse est une réaction d'oxydoréduction provoquée par le passage d'un courant

électrique dans un électrolyte (voir article « eau céleste et oxydoréduction ») : la réaction à la cathode est une réduction, la réaction à l'anode est une oxydation :

réduction (gain d'électrons) : cathode (-) : oxydant + ne^- → réducteur

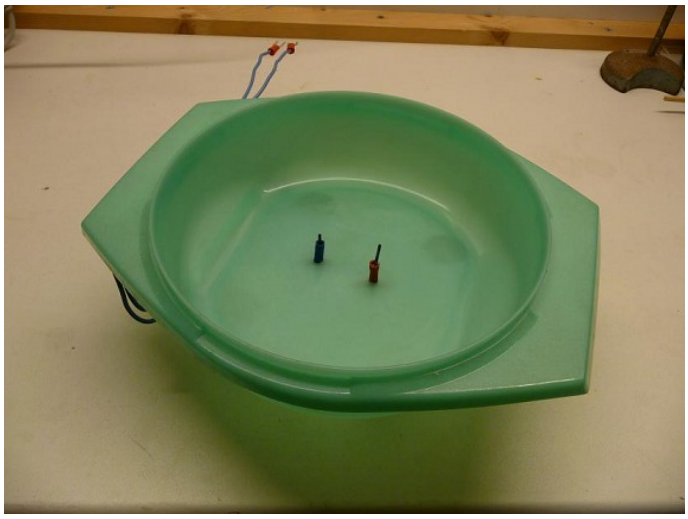
oxydation (perte d'électrons) : anode (+) : réducteur → oxydant + ne^-

Les photos 1 et 2 montrent l'électrolyseur que j'ai confectionné avec les moyens du bord :

- une cuve en plastique dans laquelle j'ai percé deux trous pour le passage des électrodes

- les électrodes peuvent être en graphite (mines de crayon) ou bien en métal que l'on peut changer selon la nature de la réaction étudiée

- ces électrodes sont reliées à deux fils que l'on peut connecter à une source de tension continue



–

photo 1 – électrolyseur de fortune, les passages peuvent recevoir des électrodes en graphite ou en métal

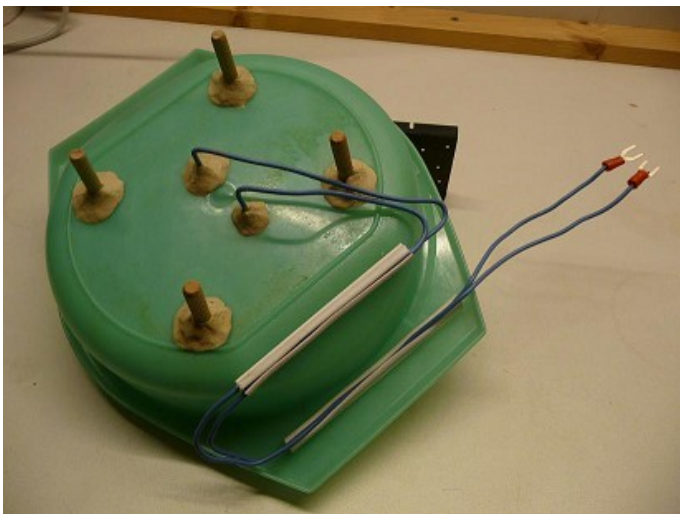


photo 2 – vue du dessous de l'électrolyseur. La connexion des électrodes aux fils se fait en-dehors de la cuve afin d'éviter de mettre en contact les fils avec la solution

Pour un couple oxydant/réducteur, de potentiel standard E^0, la ***formule de Nernst*** donne le potentiel entre l'oxydant et le réducteur en fonction de leurs concentrations dans l'électrolyte :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{[oxydant]}{[réducteur]}$$

où R = 8,31 J/K constante molaire des gaz parfaits, T température absolue (en K) du milieu, n valence (nombre d'électrons échangés par mole), F = 96500 C constante de Faraday, les […] désignent les concentrations (nombre de moles par volume de solution), aux conditions standard on a RT/F = 0,059.

Si les réactions d'oxydoréduction font intervenir des coefficients stœchiométriques différents de l'unité, autrement dit si :

$$q \text{ réducteur} \rightarrow p \text{ oxydant} + ne^-$$

la relation précédente doit faire intervenir la constante d'équilibre $K = [oxydant]^p/[réducteur]^q$, ou plus généralement, si cette réaction conduit à la dissociation en ion hydronium H_3O^+ :

$$q \text{ réducteur} \rightarrow p \text{ oxydant} + ne^- + rH_3O^+$$

la constante d'équilibre est $K = [oxydant]^p[H_3O^+]^r/[réducteur]^q$ et le potentiel de Nernst devient :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{[oxydant]^p [H_3O^+]^r}{[réducteur]^q}$$

qui s'écrit encore :

$$E = E'^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[oxydant]^p}{[réducteur]^q}$$

où E'^0 est le potentiel standard apparent qui dépend du $pH = -\log[H_3O^+]$ et de la valence n :

$$E'^0 = E^0 - \frac{0,059\,r}{n} pH$$

Les métaux sont classés par ordre croissant de leurs potentiels standards : un métal A de potentiel plus élevé qu'un métal B est plus oxydant que ce dernier. On en déduit la prévision des réactions aux électrodes : si plusieurs oxydants et réducteurs sont présents dans la solution, par exemple un couple ox1/réd1 et un couple ox2/réd2, et si le potentiel du premier est plus grand que celui du second $E^0_1 > E^0_2$ alors :

● c'est l'oxydant ox1 qui est réduit à la cathode,

● c'est le réducteur réd2 qui est oxydé à l'anode

1-2 - Exemples d'électrolyse

● *Chlorure d'étain en solution aqueuse* $SnCl_2$ (figure 1):

L'étain métallique (réducteur) se dépose à la cathode suivant la réaction de réduction:

$$Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn$$

A l'anode la réaction d'oxydation conduit au dégagement du gaz dichlore Cl_2 (oxydant) qui est caractérisé par son odeur piquante et par la coloration en bleu d'un papier imbibé d'iodure de potassium et d'empois d'amidon (le dichlore oxyde les ions iode I^- en diiode I_2, lequel réagit avec l'amidon en le colorant en bleu, voir article « amidon ») :

$$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$$

La réaction totale est donc :

$$Sn^{2+} + 2Cl^- \rightarrow Sn + Cl_2$$

Noter que nous avons les potentiels standard des couples rédox Sn/Sn^{2+} (-0,14V) et Cl^-/Cl_2 (+1,36V) : on a donc bien une oxydation du réducteur Cl^- à l'anode et une réduction de l'oxydant Sn^{2+} à la cathode, conformément à ce qui est prévu plus haut.

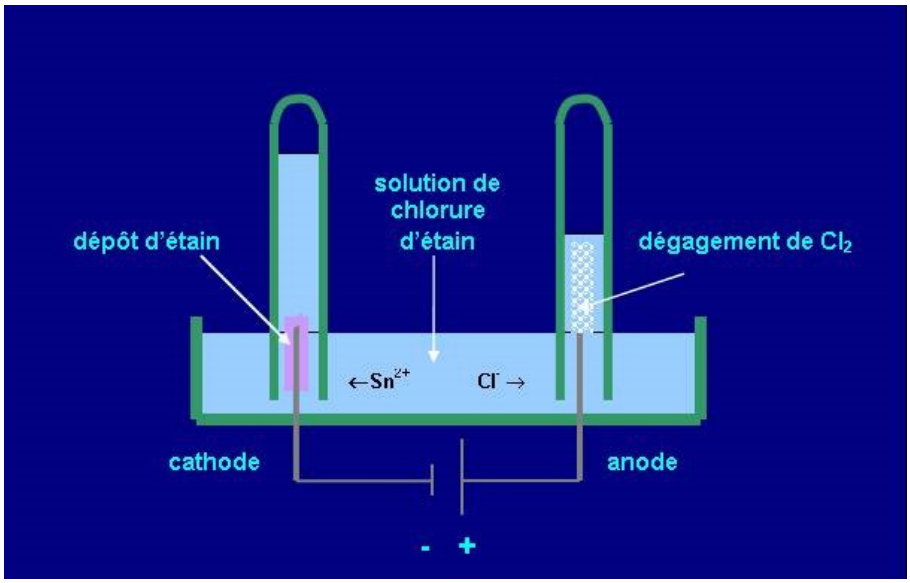


figure 1 – électrolyse d'une solution de chlorure d'étain

● *Sulfate de cuivre en solution aqueuse (électrolyse avec anode soluble)* :

Une anode de cuivre Cu et une cathode de graphite trempent dans une solution de sulfate de cuivre $CuSO_4$. A l'anode on observe une attaque du cuivre, et un dépôt de cuivre sur la cathode de graphite (mine de crayon).

Dans la solution sont en présence :

- des réducteurs : ions sulfate SO_4^-, eau H_2O, cuivre à l'anode Cu. Le cuivre est le réducteur de plus fort potentiel, c'est donc lui qui va s'oxyder en ions cuivre Cu^{2+} ;

- des oxydants : ions cuivre Cu^{2+}. Cet oxydant va subir une réduction en cuivre Cu à la cathode.

Ainsi nous avons les réactions partielles :

- à l'anode (cuivre), oxydation : $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$

- à la cathode (graphite), réduction : $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$

La réaction bilan est donc : $Cu^{2+} + Cu \rightarrow Cu + Cu^{2+}$

Autrement dit, il y a transfert de cuivre de l'anode vers la cathode, l'anode se dissout dans la solution (anode soluble), ce qui se traduit par une attaque de l'anode cuivre et un dépôt du cuivre sur la cathode de graphite.

Ci-après les photos de cette expérience que j'ai réalisée :

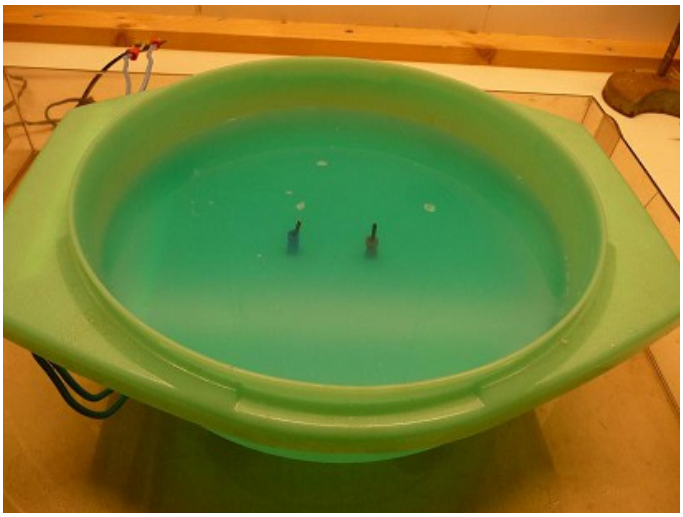


photo 3 – cuve à électrolyse contenant une solution de sulfate de cuivre, avec une anode de cuivre (à droite) et une cathode de graphite (à gauche). Tension d'utilisation : 12 volts

photo 4 – électrodes après réaction, à gauche : le graphite est recouvert d'un dépôt de cuivre, à droite : le cuivre est attaqué

1-3 - Quantité de matière et de charges échangées : première et seconde loi de Faraday

Selon la première ***loi de Faraday***, la masse de matière décomposée et les masses de matière libérées à chaque électrode sont proportionnelles à la charge électrique qui a traversé l'électrolyte.

Soit z le nombre total d'électrons échangés dans la réaction bilan de l'électrolyse, la charge électrique transférée est donc ze (où e = -1,602.10 $^{-19}$ C charge de l'électron).

La quantité de matière correspondante libérée aux électrodes est la quantité z divisée par la valence n, c'est-à-dire le nombre d'électrons échangés par mole de réactifs lors des réactions d'oxydoréduction : N = z/n, il s'ensuit que le nombre de moles de matière libérée est N/N_A où N_A = 6,022.10^{23} mol^{-1} est le nombre d'Avogadro. la masse de matière libérée correspondantes est alors : m = $(N/N_A)M$, avec M masse molaire du réactif, d'où : m = zM/nN_A = zeM/neN_A (on a multiplié en haut et en bas par la charge élémentaire « e »). La quantité eN_A est la constante de Faraday F:

$$F = e\,N_A = 96485\,C$$

d'où finalement, puisque ze = it est la charge transférée dans l'électrolyte entre les deux électrodes, correspondant à l'écoulement d'un courant d'intensité i constante dans l'électrolyte pendant une durée t de la réaction :

$$m = \frac{M\,i\,t}{n\,F}$$

Si la réaction aux électrodes fait intervenir un coefficient stœchiométrique s différent de 1 pour le réactif considéré, la loi précédente doit être réécrite :

$$m = s\,\frac{M\,i\,t}{n\,F}$$

Si l'on appelle masse équivalente la masse molaire du réactif divisée par la valence, M' = M/n, la seconde loi de Faraday ne fait qu'exprimer la première en énonçant : les masses des différents produits libérés aux électrodes par la même quantité d'électricité « it » sont proportionnelles aux masses équivalentes de ces produits :

$$m_1/m_2 = M'_1/M'_2$$

Exemple (exercice) : électrolyse d'une solution de nitrate de plomb $Pb(NO_3)_2$:

En milieu ionique le nitrate de plomb se décompose en :

$$Pb(NO_3)_2 \rightarrow Pb^{2+} + 2NO_3^-$$

à la cathode il y a réduction des ions plomb(II) (dépôt de plomb sur la cathode):

$$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$$

et à l'anode se produit l'oxydation de l'eau (dégagement de dioxygène à l'anode):

$$H_2O \rightarrow 1/2\ O_2 + 2H^+ + 2e^-$$

La réaction bilan s'écrit donc:

$$Pb^{2+} + H_2O \rightarrow 1/2\ O_2 + 2H^+ + Pb$$

Déterminons le volume de dioxygène V dégagé à l'anode. Pour cela nous devons connaître le nombre de moles de dioxygène n_{O2} produit à l'anode, sachant que le volume molaire est V_m = 25 L/mol. Or on peut déduire n_{O2} de la réaction bilan si l'on connaît le nombre de moles d'ions plomb (II) produit. Si donc on connaît la masse de plomb déposée sur la cathode m on peut prédire V.
Application : m = 3 g. Il vient :

● d'après la réaction bilan 1 mole de plomb (II) produit 1/2 mole de dioxygène, donc :

$$n_{O2} = 1/2\ n_{Pb}$$

● mais à m = 3g de plomb correspond un nombre de moles de plomb égal à n_{Pb} = m/M, où M = 207,2 g/mol est la masse molaire du plomb, soit : $n_{Pb} = 2/207,2 = 1,45.10^{-2}$ mol.

● on a donc $n_{O2} = n_{Pb}/2 = 7,24.10^{-3}$ mol.

● le volume de dioxygène dégagé est alors : $V = n_{O2}\ V_m$ = 0,18 litre.

On veut savoir maintenant quelle charge a été transférée entre les électrodes, ainsi que l'intensité du courant dans l'électrolyte sachant que la masse de plomb obtenue à la cathode a nécessité une électrolyse de durée 3 heures :

● la charge se déduit immédiatement de la loi de Faraday :

$$q = mnF/M = n_{Pb}\ nF$$

la valence étant ici n = 2 il vient : $q = 1,45.10^{-2}$ x 2 x 96500 = 2798,5 C

● Comme q = it, avec t = 3 heures = 3 x 3600 s = 10800 s, cette charge a été transférée par un courant d'intensité i = q/t = 2798,5/10800 = 0,26 A.

2 - Électrolyse d'une solution de chlorure de sodium

En solution ionique le chlorure de sodium NaCl (sel de cuisine par exemple) se décompose en :

$$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$$

Avec des électrodes inertes utilisées (comme le graphite par exemple), les espèces chimiques en présence dans la solution sont l'eau H_2O, les ions sodium Na^+ et les ions chlorure Cl^- ; les réactions d'oxydoréduction y sont alors :

● réductions à la cathode :

$Na^+ + e^- \rightarrow Na$; le couple redox Na^+/Na a un potentiel standard $E^0_1 = -2,71$ V

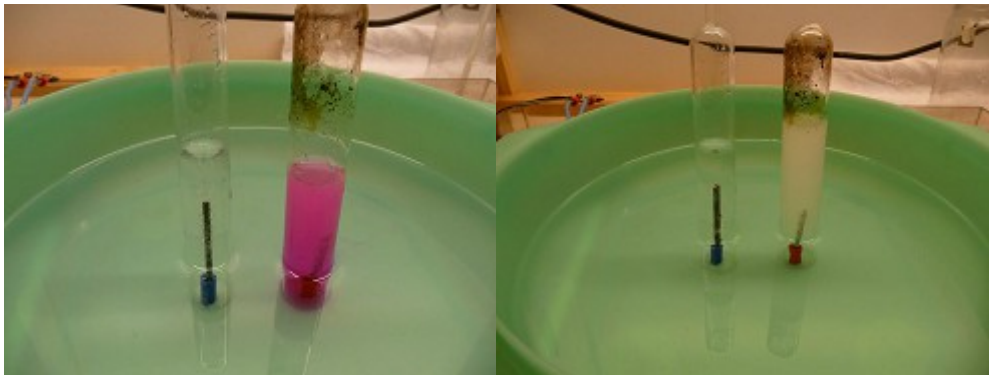
$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$; le couple redox H_2O/H_2 a un potentiel standard $E^0_2 = 0$ V plus élevé que E^0_1, c'est donc cette réaction qui aura lieu à la cathode.

● oxydation à l'anode (dégagement de dichlore): $Cl^- \rightarrow 1/2\ Cl_2 + e^-$; potentiel standard du couple Cl^-/Cl_2 $E^0 = 1,36$ V

La réaction bilan est par conséquent :

$$2H_2O + 2Cl^- \rightarrow H_2 + 2OH^- + Cl_2$$

On a un dégagement de dihydrogène et d'ions hydroxyde OH^- à la cathode et dégagement de dichlore à l'anode. A la cathode on met en évidence les ions hydroxyde en introduisant quelques gouttes de phénolphtaléine qui vire au rose à leur contact (photo 5), tandis que le dihydrogène est révélé par une petite détonation en présence d'une flamme qui a pour effet de souffler celle-ci (photo 6).



photos 5 – à la cathode (tube de droite) dégagement d'ions hydroxyde mis en évidence par coloration en rose de la phénolphtaléine

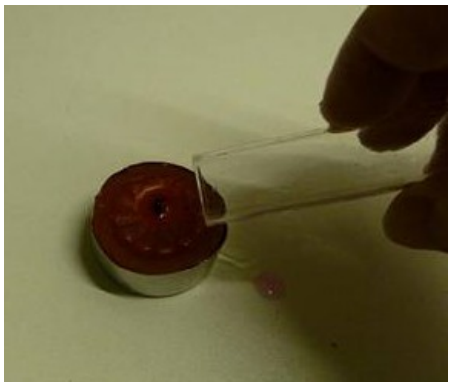
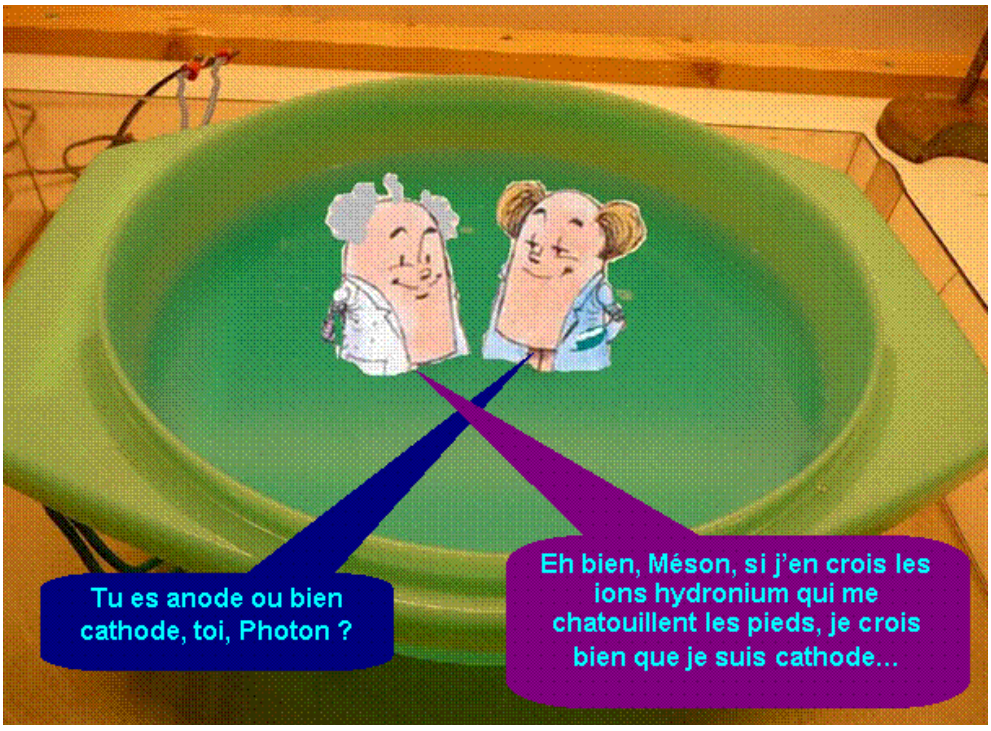


photo 6 – l'hydrogène contenu dans le tube situé à la cathode a soufflé la flamme d'une bougie

Ces expériences sont assez faciles à faire…

L'électrolyse a de multiples applications comme :

● l'emploi des électrodes sacrificielles : on a recours au procédé par anode soluble où le métal à purifier est placé à l'anode (cuivre par exemple), l'électrolyte contient des cations associés à ce métal (Cu^{2+} par exemple, comme le sulfate de cuivre en solution). Les atomes du métal à l'anode cèdent des électrons, se transforment en ions de charge positive (cations) qui sont attirés vers la cathode dans la solution où ils reçoivent des électrons pour redonner le métal lequel se dépose sur la cathode. A la cathode le dépôt métallique est parfaitement pur, tandis qu'à l'anode le métal est attaqué.
● galvanostégie (protection contre la corrosion) : le métal à protéger est recouvert d'un métal inaltérable par dépôt électrolytique. Il est relié à la cathode et plongé dans un électrolyte. ce bain est constitué à partir d'argent (électroargenture), d'or (électrodorure), chrome (électrochromage), nickel (électronickelage), zinc (électrozingage), etc. suivant le revêtement désiré.
● galvanoplastie : par dépôt électrolytique on transfert les détails d'une surface vers une autre, ce qui assure leurs reproduction sur un grand nombre de supports.
● etc…

Nous aurons l'occasion d'y revenir dans différents articles.