



HAL
open science

Electrolyse des solutions aqueuses d'acide chlorhydrique

A. Hollard

► **To cite this version:**

A. Hollard. Electrolyse des solutions aqueuses d'acide chlorhydrique. Journal de Physique et le Radium, 1926, 7 (1), pp.25-32. 10.1051/jphysrad:019260070102500 . jpa-00205234

HAL Id: jpa-00205234

<https://hal.science/jpa-00205234>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ELECTROLYSE DES SOLUTIONS AQUEUSES D'ACIDE CHLORHYDRIQUE

par M. A. HOLLARD,
Ecole de Physique et de Chimie, Paris.

Sommaire. — L'électrolyse des solutions aqueuses d'acide chlorhydrique entre électrodes de platine ne donne pas nécessairement, comme certains auteurs le prétendent, de l'oxygène et du chlore simultanément à l'anode. En graduant progressivement le voltage, on obtient du chlore pur d'abord, puis du chlore accompagné d'oxygène. Les courbes des intensités du courant en fonction du voltage accusent très nettement des points d'inflexion qui correspondent précisément à l'apparition du chlore et de l'oxygène. Cet oxygène ne provient pas d'ions OH^- préexistant à l'électrolyse, comme on l'a dit, ce qui a conduit à compter dans la solution chlorhydrique deux fois plus d'ions OH^- que d'ions Cl^- . L'oxygène dégagé provient bien des ions OH^- présents, mais ceux-ci sont relativement en petit nombre; seulement, ils se forment continuellement aux dépens de l'eau non dissociée à mesure que le courant décharge les premiers. L'électrolyse des solutions de HCl a également été étudiée ici avec des anodes de mercure, d'argent et de chlorure d'argent.

1. — L'électrolyse des solutions aqueuses d'acide chlorhydrique a donné lieu à des erreurs d'expériences et aussi d'interprétations desquelles il résulterait, notamment pour l'eau, une dissociation en ions H^+ et OH^- de l'ordre de celle des acides forts.

Une erreur d'expérience, que nous ayons rencontrée chez plusieurs auteurs, leur fait dire qu'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique, électrolysée entre des électrodes

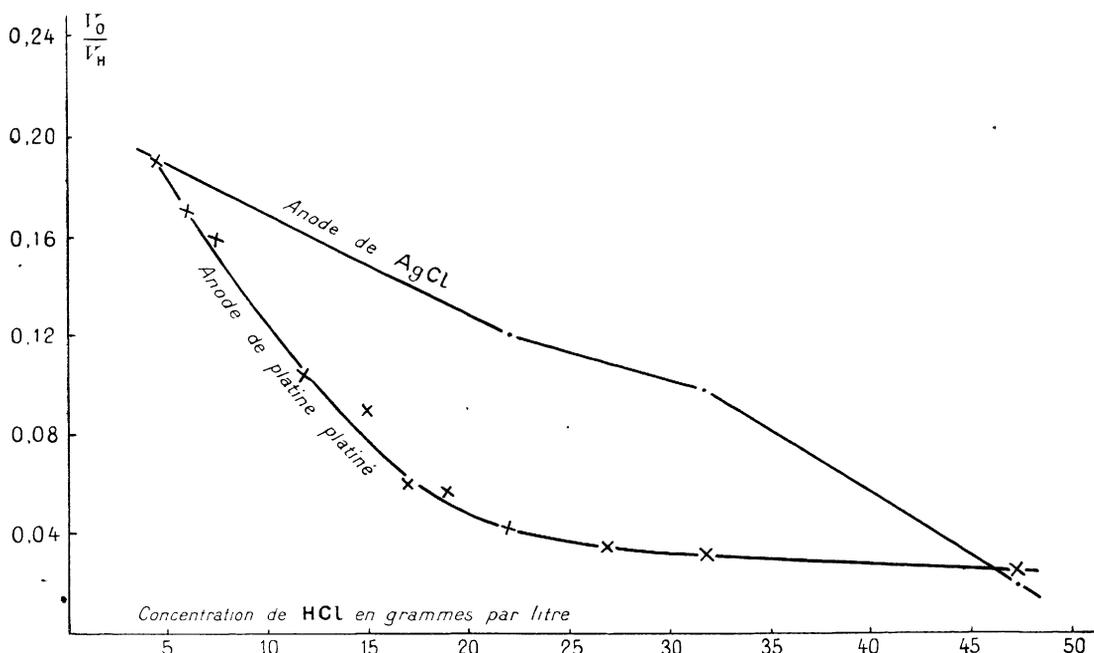


Fig. 1.

inattaquables, donne à l'anode un dégagement nécessairement simultané d'oxygène et de chlore. De fait, lorsque, entre des électrodes en platine, on électrolyse sans précaution, c'est-à-dire avec une force électromotrice supérieure à 4 volts, des solutions aqueuses de HCl , on obtient à l'anode un mélange de gaz oxygène et chlore, tenant d'autant plus d'oxygène que la concentration en HCl est plus faible. C'est ce que montre la courbe que nous avons obtenue (fig. 1); en abscisses sont portées les concentrations en HCl ; les

ordonnées représentent les volumes d'oxygène dégagés pour la même quantité d'électricité traversant l'électrolyte, ou, ce qui revient au même, le rapport des volumes d'oxygène et d'hydrogène simultanément dégagés (électrode en platine platiné, courant de 0,16 A, température du laboratoire) (1).

Pourtant, si l'on fait usage de tensions électriques voisines de zéro, pour commencer, puis progressivement croissantes, on provoque d'abord un dégagement de chlore à l'anode, et, seulement pour des tensions plus élevées, un dégagement simultané de gaz chlore et oxygène.

2. Détails de nos expériences. — Nous avons soumis une solution chlorhydrique d'une concentration déterminée et contenue dans un tube en U de gros diamètre (40 mm) à un voltage croissant depuis la valeur zéro; et nous avons tracé la courbe des intensités traversant l'électrolyte en fonction des tensions électriques aux électrodes. La cathode a toujours été constituée par une toile de platine platiné (2), de 1 dm² de surface, enroulée sur elle-même et plongeant des trois quarts de sa hauteur dans la solution chlorhydrique. La partie supérieure de cette toile baignait dans une atmosphère d'hydrogène pur constamment renouvelée par l'arrivée de ce gaz barbotant dans le liquide à l'intérieur de la toile. Cette cathode pouvait être considérée comme pratiquement impolarisable; l'anode, de surface beaucoup plus petite, était constituée par une pointe de platine platiné ou, pour d'autres expériences, par un jet continu de mercure. Les courbes obtenues présentent des points d'inflexion qui correspondent à l'arrivée de produits nouveaux (chlore et oxygène).

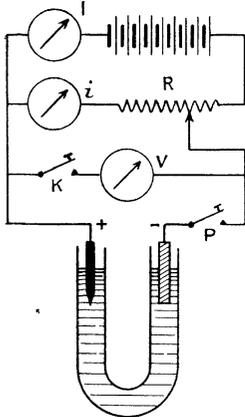


Fig. 2.

Pour faire varier la tension aux bornes de l'électrolyseur (fig. 2), nous nous sommes servis d'un potentiomètre R branché aux bornes d'une batterie d'accumulateurs (12 volts). Sur ce potentiomètre, qui comprend un milliampèremètre i , glisse un curseur qui shunte la résistance R soit avec l'électrolyseur, quand on ferme la clé K, soit avec le millivoltmètre V, quand on ferme la clé P. Le milliampèremètre I, placé sur le circuit des accumulateurs, donne le courant total I avant son entrée dans ces circuits dérivés.

Le voltmètre V ne donne pas rigoureusement la tension U appliquée au bain, mais cette tension diminuée de la force contre-électromotrice due à l'électrolyse. Pour avoir la vraie tension U , on opère de la façon suivante :

Soit R la résistance de la partie utilisée du potentiomètre; on ferme la clé P, la clé K étant ouverte, on a : $U = Ri$, i étant l'intensité lue sur l'ampèremètre du potentiomètre. Si, maintenant, on ferme la clé K, l'autre clé étant ouverte, on lit sur le voltmètre :

$$U' = Ri',$$

i' étant la nouvelle intensité lue sur l'ampèremètre du potentiomètre. De ces deux relations, on tire :

$$U = U' \frac{i}{i'}$$

On trace la courbe $U = f(I - i)$.

Après chaque lecture, on a remué le liquide du tube en U de façon à faire disparaître la différence des concentrations et à dissiper les produits de l'électrolyse qui se sont formés autour des électrodes.

(1) Cf. HABER et GRINBERG, *Zts. f. Anorg. Chem.*, t. 16 (1898), p. 209.

(2) Nous effectuons le platinage au moyen d'une solution de chlorure de platine chaude tenant 10 cm³ de HCl et 10 g d'acide oxalique pour 100 cm³ de liquide.

3. Anode de platine. — Cette anode était faite d'une pointe fine de platine sortant de l'extrémité (fermée au chalumeau) d'un tube de verre.

a) *Concentration de l'électrolyte : 6,3 grammes par litre.*

<i>I</i> en ampères	<i>i</i> en ampères	<i>i'</i> en ampères	<i>U'</i> en volts	<i>U</i> en volts	<i>I - i</i> en ampères	
0,451	0,448	0,448	0,69	0,69	0,003	
0,454	0,451	0,451	0,82	0,82	0,003	
0,456	0,451	0,451	1,09	1,09	0,005	
0,458	0,450	0,451	1,26	1,26	0,008	
0,461	0,450	0,453	1,48	1,47	0,011	
0,459	0,445	0,450	1,78	1,76	0,014	
0,457	0,439	0,448	2,13	2,08	0,018	
0,458	0,441	0,449	2,40	2,35	0,017	
0,460	0,437	0,449	3,00	2,92	0,023	
0,463	0,432	0,449	3,75	3,61	0,031	
0,469	0,432	0,451	4,09	3,92	0,037	
0,468	0,427	0,447	4,50	4,30	0,041	
0,475	0,428	0,450	5,04	4,79	0,047	
0,482	0,421	0,447	6,00	5,65	0,061	
0,498	0,420	0,446	7,02	6,60	0,078	
0,512	0,420	0,446	8,00	7,53	0,092	
0,529	0,423	0,444	9,02	8,59	0,106	
0,551	0,432	0,448	10,02	9,66	0,119	
0,578	0,440	0,448	11,03	10,83	0,138	

apparition de gaz à l'anode

La courbe correspondant à ces mesures (fig. 3) accuse un point d'inflexion à 1,10 v et un autre à 3,6 v. Le premier de ces points correspond à la formation du chlore à l'anode (1); le second, à l'apparition de l'oxygène. De fait, en maintenant l'électrolyse plusieurs heures à un voltage d'abord inférieur à 1,10 v, on ne recueille ni oxygène, ni chlore; un voltage intermédiaire, entre 1,10 v et 3,6 v donne du chlore sans oxygène; un voltage supérieur à 3,6 v provoque la formation de chlore et d'oxygène.

Dans aucun cas, nous n'avons trouvé de l'acide hypochloreux (2). Vraisemblablement, la tension inférieure à 1,10 v provoque simplement une différence de concentration de l'électrolyte autour des électrodes. Voici quel a été le dispositif et la méthode utilisés pour analyser les produits formés à des tensions électriques correspondant aux trois branches de la courbe. Le tube en U utilisé était muni, à sa partie inférieure, d'un robinet en verre permettant de retirer le liquide à mesure qu'il se sature en chlore (fig. 4); ce liquide est alors remplacé par une solution neuve de HCl arrivant dans la branche anodique par sa partie supérieure; celle-ci se termine par une tulipe en verre dans laquelle plonge une éprouvette graduée, destinée à recueillir les gaz. Ceux-ci sont d'abord agités avec de la soude qui absorbe le chlore, puis avec de l'hydrosulfite de soude qui absorbe l'oxygène. Après chacune de ces agitations, on mesure le volume gazeux restant dans l'éprouvette à la pression et à la température ambiantes.

(1) Cette formation se fait à un voltage inférieur à l'apparition du gaz, laquelle correspond déjà à une saturation superficielle.

(2) Pour rechercher l'acide hypochloreux (ClOH), nous avons agité une partie du liquide avec du mercure en grand excès; celui-ci captait le chlore sous forme de calomel insoluble. On filtrait le liquide immergeant le mercure et on le soumettait à H₂S: un précipité brun aurait révélé la présence du mercure passé en solution à la faveur de ClOH.

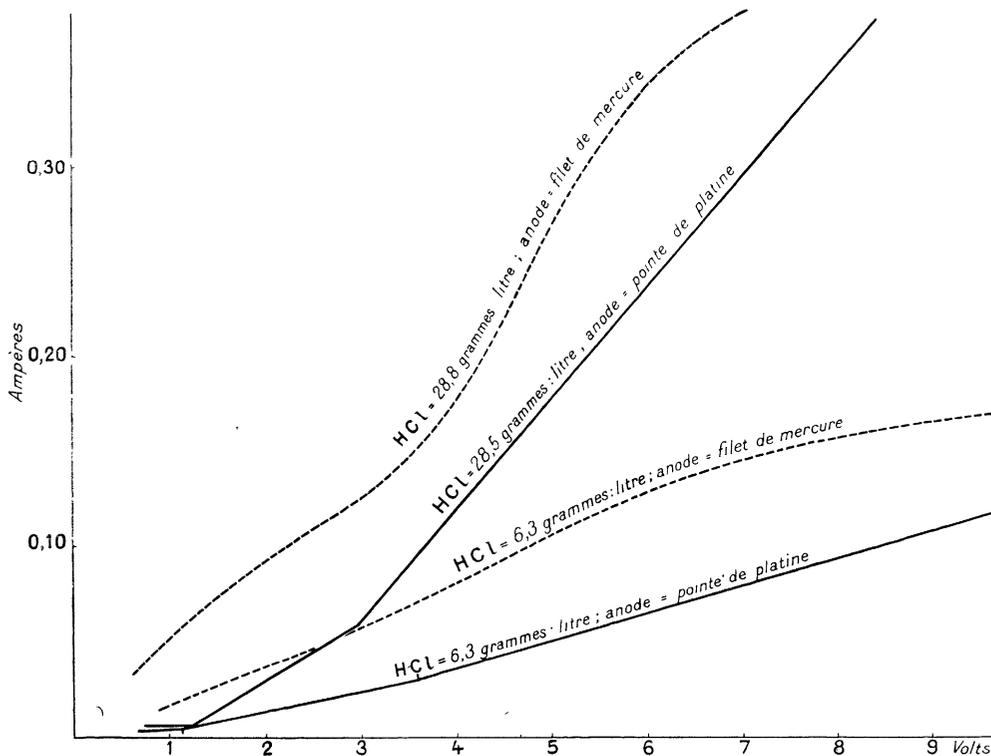


Fig. 3.

La cathode était constituée, comme toujours, par une toile de platine platinée de 1 dm² environ de surface. L'acide dans lequel elle plongeait en partie était contenu dans un petit vase poreux. C'est dans ce vase poreux que l'hydrogène barbotait constamment.

L'anode était constituée par une feuille de platine platiné mesurant 8 cm² environ de surface.

1. On a maintenu la tension à une valeur $U = 0,98$ v pendant 12 h 45 mn, le courant correspondant ($I-i$) étant de 0,003 A; il n'y a eu formation ni de chlore, ni d'oxygène, ni d'acide hypochloreux.

2. Une tension de 1,58 v pendant 14 h 30 mn

$$(I - i = 0,008 \text{ A})$$

a provoqué la formation de 0,044 g de chlore (1) (soit un rendement de 30 p. 100; les 70 p. 100 qui manquent se sont vraisemblablement combinés à l'hydrogène).

Il n'y a eu formation ni d'oxygène, ni de ClOH.

3. Une tension de 3,36 v pendant 6 h 15 mn

$$(I - i = 0,035 \text{ A})$$

a produit 0,180 g de chlore, soit un rendement de 60 p. 100. Pas d'oxygène, ni de ClOH.

4. Une tension de 9,5 v pendant 3 h 20 mn, avec un courant de 0,153 A, a produit 0,22 g de chlore et 20 cm³ d'oxygène; pas de ClOH.

(1) Le chlore a été dosé en le faisant réagir sur un excès d'iodure de potassium, puis titrant l'iode libéré par l'hyposulfite de soude en présence de sulfure de carbone.

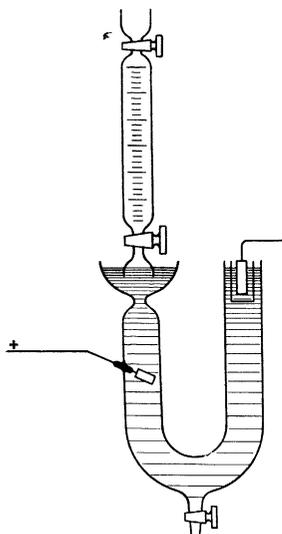


Fig. 4.

b) Concentration de l'électrolyte : 28,5 grammes de HCl par litre.

I en ampères	i en ampères	i' en ampères	i'' en volts	U en volts	$I - i$ en ampères	
0,453	0,448	0,448	0,68	0,68	0,005	
0,458	0,452	0,452	0,80	0,80	0,006	
0,456	0,450	0,450	1,11	1,11	0,006	
0,459	0,449	0,454	1,33	1,32	0,010	
0,461	0,442	0,452	1,59	1,55	0,019	
0,458	0,433	0,448	1,89	1,83	0,025	
0,459	0,430	0,448	2,15	2,06	0,029	
0,460	0,426	0,448	2,40	2,28	0,034	
0,463	0,420	0,450	2,68	2,50	0,043	
0,467	0,413	0,449	2,96	2,71	0,054	
0,468	0,410	0,448	3,10	2,83	0,058	
0,472	0,408	0,450	3,39	3,07	0,064	
0,487	0,390	0,448	4,06	3,53	0,097	
0,518	0,375	0,449	5,10	4,26	0,143	
0,552	0,362	0,448	6,32	5,10	0,190	
0,598	0,360	0,445	7,43	6,01	0,238	
0,683	0,370	0,447	8,85	7,32	0,313	
0,798	0,390	0,448	9,97	8,67	0,408	
0,956	0,428	0,450	11,13	10,58	0,528	apparition de gaz à l'anode

La courbe correspondant à ces mesures accuse un point d'inflexion à 1,24 v ; c'est à partir de ce point que le chlore se dégage. Un deuxième point d'inflexion à 3 v correspond à l'apparition de l'oxygène. C'est ce que confirment les analyses faites sur l'électrolyte et les gaz formés (même méthode et appareil qu'au paragraphe précédent, a) :

1. Une tension de 1 volt (intensité 0,005 A) durant 16 heures n'a donné ni oxygène, ni chlore, ni ClOH.

2. Une tension de 1,26 v à 1,30 v pendant 16 heures (intensité 0,08 A) n'a donné que des traces de chlore (0,003 g), pas d'oxygène ni de ClOH.

3. Une tension de 2,08 v (intensité 0,054 A) durant 5 h 30 mn a donné du chlore (non dosé).

4. Une tension de 3,25 v pendant 6 h 45 mn (intensité 0,125 A) a produit 0,781 g de chlore, soit un rendement de 70 p. 100 ; 0,07 cm³ d'oxygène et pas de ClOH.

5. Une tension de 8,2 v pendant 3 h 30 mn (intensité 0,450 A) a produit 1,278 g de chlore (rendement 81 p. 100), 2,5 cm³ d'oxygène et pas de ClOH.

4. — L'idée que l'oxygène accompagnerait toujours le chlore au cours de l'électrolyse de HCl entre électrodes inattaquables a conduit M. Doumer à conclure que l'eau des solutions chlorhydriques est fortement dissociée en ions OH⁻ et H⁺, tout comme l'acide chlorhydrique lui-même [*J. Chim. phys.*, t. 19 (1921) ; article renouvelé de trois communications à l'Académie des Sciences faites en 1908]. M. Doumer, en effet, ne voit dans le dégagement simultané de l'oxygène et du chlore que deux explications possibles : la présence de l'oxygène serait ou bien le résultat de la décomposition de l'eau par le chlore naissant, ou bien la conséquence d'une très forte dissociation électrolytique de l'eau. Cette seconde alternative serait seule acceptable, d'après M. Doumer ; en effet, affirme-t-il, l'oxygène ne saurait provenir de l'action du chlore sur l'eau, puisqu'en captant ce gaz avec une anode d'argent ou de mercure, l'oxygène continue néanmoins à se dégager.

De la mesure des volumes de cet oxygène et de l'hydrogène simultanément dégagés, celui-ci à la cathode, celui-là à l'anode, M. Doumer conclut que l'eau des solutions chlorhy-

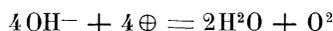
driques tient deux fois plus d'ions OH^- que d'ions Cl^- . Ce raisonnement repose sur la conviction que tous les ions qui se déchargent aux électrodes existaient primitivement dans le bain. En réalité, les ions présents dans l'électrolyte peuvent ne représenter qu'une fraction infime des molécules qui seront libérées aux électrodes; seulement, à mesure que les ions se déchargeront et passeront à l'état moléculaire, il se formera de nouveaux ions aux dépens des combinaisons non dissociées, de manière à rétablir constamment l'équilibre entre la partie dissociée et la partie non dissociée. Et alors, on s'explique l'apparition de l'oxygène dans l'électrolyse de l'eau rendue conductrice par les acides forts ou par les bases fortes : La solution chlorhydrique contient des ions H^+ et Cl^- en même temps que des molécules non dissociées. Les concentrations de ces éléments (représentées par leurs symboles entre crochets, sont régies par la loi de l'action de masses, K étant une constante :

$$[\text{H}^+] [\text{Cl}^-] = K [\text{HCl}].$$

De même, les concentrations des ions de l'eau sont dans la relation :

$$[\text{H}^+] [\text{OH}^-] = K [\text{H}_2\text{O}] = \text{constante}.$$

Sous l'effet du courant il y a accumulation d'ions H^+ à la cathode et accumulation d'ions Cl^- à l'anode. Cette forte concentration des ions Cl^- au voisinage de l'anode entraîne (loi de l'action de masse) une réduction de la concentration déjà très faible des ions H^+ de l'eau ; il en résulte une augmentation de la concentration des ions OH^- de l'eau. C'est cette concentration, désormais rendue suffisante, des ions OH^- qui permet, sous un voltage suffisamment élevé, la réaction :



et c'est cet oxygène qui accompagne le chlore.

Aussitôt les ions OH^- déchargés, il s'en forme d'autres aux dépens de l'eau non dissociée et le phénomène se poursuit par un dégagement continu de gaz oxygène résultant de la décharge incessante des ions OH^- nouvellement formés.

Dans l'électrolyse des solutions étendues d'acide sulfurique ou nitrique, les ions SO_4^{4-} , NO_3^- , qui ont des tensions de polarisation plus élevées que la tension des ions OH^- , ne se déchargent pas nécessairement à l'anode, mais ils servent de véhicules au courant et ce sont les éléments H^+ et OH^- de l'eau qui se déchargent respectivement à la cathode et à l'anode, l'eau faisant ainsi seule les frais de l'électrolyse. C'est pourquoi on retrouve invariablement, comme tension de polarisation minimum pour électrolyser ces solutions (avec électrodes de platine platiné), la valeur constante 1,7 v, nombre indépendant de la nature des acides forts et des bases fortes et qui n'a rien à voir avec leurs tensions de polarisation propres.

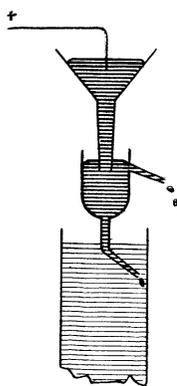


Fig. 5.

5. Anodes de mercure et d'argent. — Si, comme l'a constaté M. Doumer, l'oxygène se dégage sur une anode d'argent ou de mercure, c'est à la condition que la surface de ces métaux soit assez petite pour se recouvrir d'une couche de chlorure et d'oxyde tellement épaisse qu'elle empêche toute attaque ultérieure de l'argent ou du mercure. Nous avons constaté, en effet, qu'avec une surface d'argent ou de mercure suffisamment grande à l'anode, aucun gaz ne se forme sur ces métaux.

L'anode de mercure était constituée par un petit filet de mercure (d'environ 0,3 mm de diamètre) sortant de la douille effilée d'un entonnoir et venant se briser à 1 cm de là contre les parois du tube en U (fig. 5). L'excès de mercure sortait par un tube en S, soudé à la partie inférieure du tube en U et formant trop-plein. Pour maintenir invariables les dimensions du filet de mercure, nous avons maintenu constante, au moyen d'un trop-plein, la hauteur du mercure au-dessus de la pointe effilée par laquelle s'échappait le mercure.

6,3 grammes de HCl par litre.

I en ampères	i en ampères	\tilde{i} en ampères	U' en volts	U en volts	$I - i$ en ampères
0,563	0,552	0,559	0,83	0,82	0,011
0,568	0,552	0,562	1,00	0,98	0,016
0,563	0,541	0,559	1,30	1,26	0,022
0,570	0,538	0,562	1,55	1,49	0,032
0,568	0,530	0,560	2,11	2,00	0,038
0,570	0,522	0,560	2,82	2,63	0,048
0,580	0,519	0,566	3,52	3,23	0,061
0,588	0,510	0,562	4,22	3,83	0,078
0,579	0,500	0,558	4,80	4,29	0,079
0,605	0,498	0,562	5,50	4,87	0,107
0,620	0,495	0,560	6,50	5,74	0,125
0,628	0,492	0,560	7,50	6,59	0,136
0,650	0,497	0,559	8,52	7,59	0,153
0,665	0,505	0,561	9,51	8,56	0,160
0,697	0,525	0,567	11,00	10,18	0,172

28,8 grammes de HCl par litre.

I en ampères	i en ampères	\tilde{i} en ampères	U' en volts	U en volts	$I - i$ en ampères
0,461	0,428	0,451	0,69	0,65	0,033
0,462	0,423	0,457	0,90	0,83	0,039
0,462	0,408	0,451	1,20	1,08	0,054
0,468	0,402	0,456	1,60	1,41	0,066
0,473	0,392	0,458	2,00	1,71	0,081
0,481	0,392	0,451	3,00	2,61	0,089
0,495	(0,365)	0,456	4,00	3,20	0,130
0,528	(0,355)	0,451	5,00	3,93	0,173
0,548	0,344	0,450	6,00	4,45	0,214
0,622	0,338	0,457	7,00	5,17	0,284
0,687	0,340	0,452	8,00	6,02	0,347
0,750	0,364	0,452	9,00	7,24	0,386
0,862	0,391	0,459	10,00	8,52	0,471
0,998	0,421	0,453	11,00	10,22	0,577

Ici, les courbes (représentées par des lignes discontinues) (fig. 3) n'accusent plus aucun point d'inflexion; c'est qu'il ne se forme plus de chlore, ni d'oxygène à l'anode. Même entre 9 et 10 volts, où nous avons maintenu le courant pendant plusieurs heures le courant ne produit ni chlore, ni oxygène, ni acide hypochloreux. Ici, le chlore et l'oxygène se combinent au mercure qui les entraînent sous forme de chlorure mercurieux, d'oxyde et d'oxychlorure.

L'anode d'argent, constituée par des aiguilles d'argent électrolytique disposées en couche épaisse et feutrée sur un support d'argent relié au pôle +, n'a donné lieu à aucun gaz.

Avec une anode d'argent de petite surface, au contraire, il y a dégagement gazeux, mais au bout d'un certain temps seulement, temps nécessaire à l'enveloppement complet de l'anode par une couche épaisse de chlorure et d'oxyde d'argent.

Nous en concluons que le dégagement d'oxygène obtenu par M. Doumer sur anode d'argent ou de mercure s'est effectué en réalité uniquement sur l'enveloppe de chlorure d'argent ou de chlorure de mercure qui protégeait les anodes d'argent ou de mercure contre toute attaque. Nous en avons eu la preuve en prenant comme anode une couche épaisse de chlorure d'argent (tenant peut-être de l'oxyde d'argent) obtenu par électrolyse de HCl avec anode constituée par de la poussière d'argent. Ce chlorure d'argent était tassé dans un tube au fond duquel un fil d'argent amenait le courant. Cette anode s'est comportée comme une anode de platine (voir fig. 1) mais avec un dégagement d'oxygène relativement plus abondant et toujours variable avec la concentration en HCl ($I = 0,16\lambda$; cathode en fil de platine platiné). Ce surcroît d'oxygène résulte vraisemblablement d'une surtension du chlore relativement à l'anode de chlorure d'argent.

6. — M. Doumer prétend confirmer son hypothèse par la détermination des pertes relatives p_c et p_a de HCl autour d'une cathode de platine et d'une anode d'argent, pertes qu'il trouve sensiblement égales entre elles :

Ces pertes, rapportées à la perte totale ($p_c + p_a$) de HCl :

$$\frac{p_a}{p_a + p_c} \quad \text{et} \quad \frac{p_c}{p_c + p_a}$$

sont respectivement égales, comme on sait, aux vitesses relatives des cations H^+ et des anions Cl^- :

$$\frac{v_H}{v_H + v_{Cl}} \quad \text{et} \quad \frac{v_{Cl}}{v_H + v_{Cl}}$$

M. Doumer en conclut que la vitesse de transport des ions H^+ et Cl^- est sensiblement la même, sinon tout à fait la même. Les indices de transport

$$\frac{p_c}{p_a + p_c} = 0,1844 \quad \text{et} \quad \frac{p_a}{p_a + p_c} = 0,8154,$$

trouvés à mon laboratoire, ne cadrent pas du tout avec les résultats de M. Doumer. Au surplus, la somme de ces deux indices fait 0,9998 au lieu de 1, chiffre théorique, ce qui correspond à une expérience bien conduite. L'appareil utilisé à mon laboratoire a été celui de Noyes, avec une solution tenant 6,24 g de HCl par litre, immergeant une anode d'argent et une cathode de platine. Le courant a été de 23 milliampères et a duré 3 heures.

Manuscrit reçu le 25 juillet 1925.