

## TP N°2. Obtention électrochimique de l'hypochlorite et du chlorate de soude

### Attention !!

#### Hypochlorite de sodium (NaClO) :

L'eau de Javel est **CORROSIVE**, ce qui veut dire qu'elle peut irriter ou brûler la peau ou les yeux. Elle peut aussi corroder (détruire) les métaux. Mélangée à d'autres produits chimiques ou nettoyeurs (acides), elle peut produire des gaz **TOXIQUES** qui peuvent endommager les poumons ou être mortels.

#### Chlorate de sodium (NaClO<sub>3</sub>) :

Le principal danger du chlorate de soude est son action **EXPLOSIVE**. Ultra sensible à la chaleur et largement instable, c'est un produit **TOXIQUE**

### Eau de Javel :

L'eau de Javel tire son nom d'un ancien village, le village de Javel, qui est maintenant un simple quartier de Paris. Dans ce village, Claude-Louis Berthollet, un chimiste travaillant dans une manufacture des Acides et des Sels, découvre qu'une solution aqueuse blanchit artificiellement les tissus, ce qui facilitera le travail des buandières qui exposent le linge au soleil pour le faire blanchir. L'eau de Javel est un produit désinfectant, décolorant et déodorant couramment employé de nos jours. Les solutions à usage domestique sont des solutions aqueuses qui contiennent environ 5 % en masse de NaClO. Les solutions commerciales sont fabriquées avec du chlore gazeux de 12 à 16 %, puis elles sont ensuite diluées à 5 %.

### Production de l'eau de Javel :

L'eau de Javel peut également être produite par électrolyse. C'est-à-dire, grâce à une réaction chimique forcée par l'application d'une différence de potentiel par l'intermédiaire d'électrodes. On obtient alors une solution contenant de 0,1 à 0,3 % de chlore actif. L'eau de Javel produite de cette façon est donc beaucoup moins concentrée.

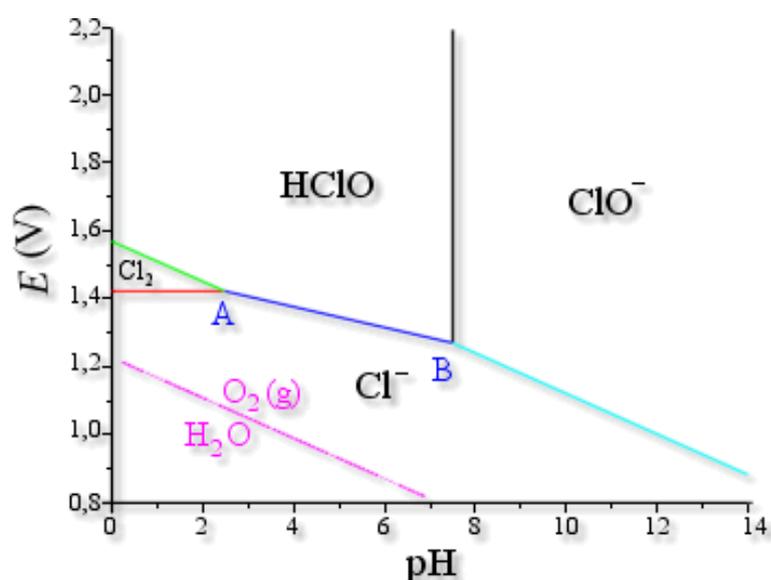
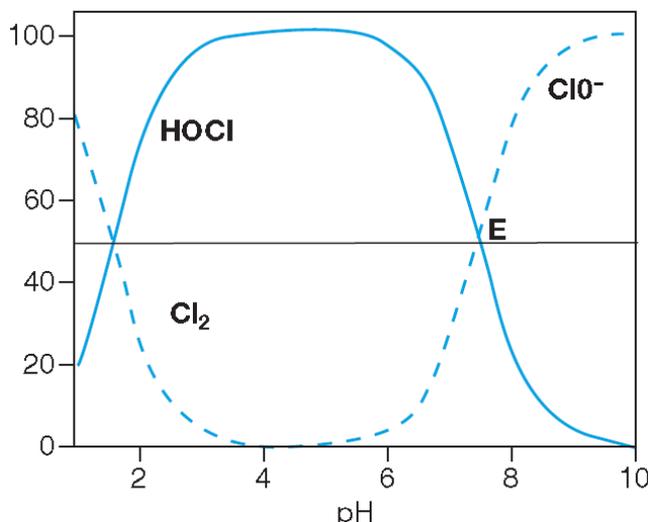


Fig. 1. – Diagramme de Pourbaix de chlore.

Ce diagramme permet de discuter, pour toute valeur de pH et de potentiel électrochimique, de la stabilité relative des espèces chlorées en solution aqueuse. L'idée est de diviser le plan (E,pH) en zones où une espèce prédomine sur les autres.

Nous considérerons ici seulement les degrés d'oxydation -I, 0 et +I, car on s'intéresse surtout aux applications pratiques à la stabilité de l'eau de Javel et de l'eau de chlore. Les D.O. plus élevés sont souvent métastables, ce qui fait que les prédictions thermodynamiques ne sont pas d'une grande utilité concrète. Voici le diagramme obtenu pour une concentration totale en atomes de chlore 0.1M.



**Fig. 2.** – Evolution des concentrations de  $\text{Cl}_2$  et  $\text{ClO}^-$  en fonction de pH.

Lorsque l'on dissout le chlore gazeux stable dans l'eau ou la soude, on obtient des ions chlorures  $\text{Cl}^-$  stables et des ions hypochlorites  $\text{ClO}^-$  instables.

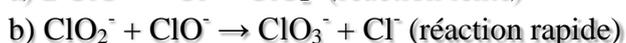
L'acide hypochloreux est beaucoup plus instable que l'ion hypochlorite obtenu pour les pH élevés. La présence d'un excès d'alcalinité aura un double rôle stabilisateur :

- il maintiendra une teneur quasi nulle en HOCl
- il protégera la solution contre le  $\text{CO}_2$  de l'air qui, dissous dans l'eau, ferait baisser le pH jusqu'à la formation de HOCl. La forme finale de dégradation des formes oxydées du chlore sera le chlorure ( $\text{Cl}^-$ ). Mais une forme stable très oxydée du chlore, le chlorate ( $\text{ClO}_3^-$ ) sera présente dans la solution avant d'être elle-même dégradée en  $\text{Cl}^-$ .

1) Les réactions chimiques correspondantes aux observations ci-dessus sont les suivantes :



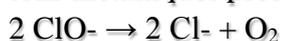
Cette réaction se fait en 2 temps :



Cette vitesse de dégradation est accélérée en présence de métaux (cuivre, nickel, cobalt, manganèse, fer et leurs alliages).

De plus, une teneur élevée en ions  $\text{Cl}^-$ , c'est-à-dire en chlorures, facilite la rétrogradation. Au contraire, une teneur en chlorures inférieure à la quantité normale assure une meilleure stabilité.

2) Par ailleurs, il existe une dégradation avec formation d'oxygène probablement favorisée par les ions métalliques précités :



3) La réduction de la teneur en soude libre par carbonatation (à l'air libre) entraîne l'accélération de la vitesse de dégradation.

C'est pourquoi, il est recommandé de conserver les Eaux et Concentrés de Javel à l'abri de la lumière, de la chaleur et de ne pas utiliser d'emballages métalliques.

### **Chlorate de soude**

Le chlorate de sodium ( $\text{NaClO}_3$ ), aussi appelé le chlorate de soude, est utilisé comme désherbant ainsi que dans le domaine de la pyrotechnie. Les chlorates sont des oxydants plus puissants, mais également plus sensibles, que les nitrates. Les perchlorates sont encore plus oxydants que les chlorates ; le plus connu d'entre eux, le perchlorate d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ ), est utilisé comme comburant de certaines fusées (militaires notamment). Les chlorates de sodium et de potassium sont utilisés dans la fabrication de poudres flash, à combustion très rapide. Les chlorates ont cependant un défaut majeur pour leur utilisation en pyrotechnie « **feux d'artifice** », ils libèrent du dichlore et du dioxyde de chlore, qui sont des gaz irritants pour les voies respiratoires. Les retombées de nuages de fumées sur les spectateurs, ou sur des forêts, sont à éviter.

Le chlorate de sodium est produit par électrolyse d'une solution de saumure. Dans certains procédés, de l'acide chlorhydrique ( $\text{HCl}$ ) est ajouté à la solution de saumure pour réguler le pH ainsi que du dichromate de sodium ( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) indispensable à la réaction pour obtenir un meilleur rendement et, qui permet aussi de réduire la corrosion des cuves d'électrolyse et des électrodes. Lors de cette étape, de l'hydrogène et de l'eau de Javel ( $\text{NaOCl}$ ) sont produits. Ensuite, la solution d'électrolyte est acheminée vers un cristallisateur afin de former les cristaux qui seront ensuite séchés par un séchoir à lit fluidisé. La partie liquide restante dans le cristallisateur, qui est formé d'ions et de produits n'ayant pas réagi des réactions partielles de l'électrolyse, est réacheminée vers la cuve d'électrolyse pour éviter les pertes de matière.

### **Matériel et réactifs :**

- $\text{NaCl}$
- Acide acétique
- Iodure de potassium pur (exempt d'iodate) (0.1M).
- Thiosulfate de sodium (0.1M) (24,82 grammes de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  par litre).
- Solution d'amidon soluble à 10 grammes par litre.
- Eau distillée ou de pureté équivalente.
- Générateur de courant, électrodes de graphites, agitateur.

### **Mode opératoire :**

#### **a) Préparation d'eau de Javel :**

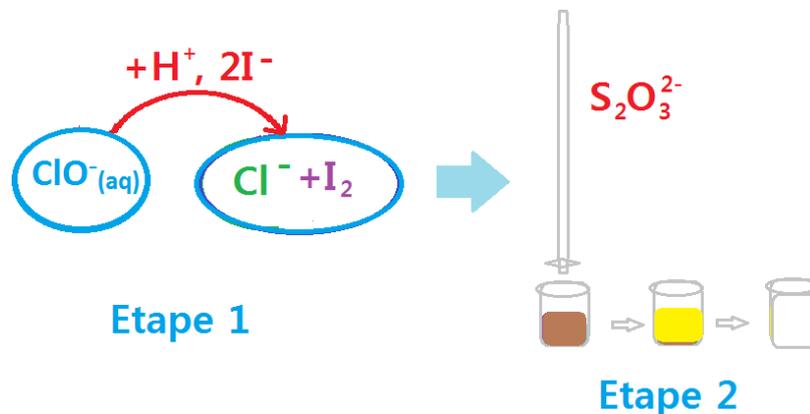
- Sous la hotte électrolyser la solution de saumure sous 5V (0,5A) pendant 15 à 20 minutes.
- Ajouter 15 mL d'une solution d'iodure de potassium de concentration  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .
- Agiter le mélange pendant 2 minutes à l'aide d'un barreau aimanté (turbulent) et d'un agitateur magnétique.
- Ajouter 1 mL d'acide acétique pur.

**Etape 1:**  $\text{NaClO} + 2 \text{KI} + 2 \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{I}_2 \text{ (gaz dissous)} + \text{NaCl} + 2 \text{KCH}_3\text{COO} + \text{H}_2\text{O}$

- Titrer le mélange avec une solution de thiosulfate de sodium ( $2\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$ ) de concentration  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

**Etape 2 :**  $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} (\text{thiosulfate}) \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} (\text{tétrathionate}) + 2\text{I}^-$

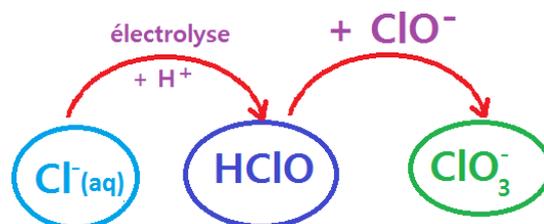
- Lorsqu'il devient jaune clair (juste avant l'équivalence), ajouter 5 gouttes d'une solution d'empois d'amidon.
- Oxyder l'iodure de potassium en milieu acétique :



**Fig. 3.** – Etapes de dosage de l'eau de Javel.

#### b) Préparation de chlorate de sodium :

- Préparer une solution de saumure (5 M)
- Ajouter un acide pour régler le pH à 6,3 et en présence de bichromate de sodium.
- Sous la hotte électrolyser la solution de saumure sous 5V (0,5A) pendant 15 à 20 minutes.



#### Questions

- Ecrire les réactions oxydo-réduction au niveau des électrodes ?
- Ecrire la réaction de formation d'eau de Javel ?
- Ecrire les réactions oxydo-réduction + la réaction globale de la première étape ?
- Ecrire les réactions oxydo-réduction + la réaction globale de la deuxième étape ?
- Calculer la concentration de l'eau de Javel fabriquée ?
- Ecrire les réactions oxydo-réduction de préparation de l'acide hypochloreux ?
- Ecrire la réaction de production du chlorate de sodium ?
- Calculer le rendement de fabrication du chlorate de sodium ?

Nom : ..... Prénom : .....

Compte rendu du TP N°2. Obtention électrochimique de l'hypochlorite et du chlorate de soude

- **Ecrire les réactions oxydo-réduction au niveau des électrodes ?**

**Cathode :** .....

**Anode :** .....

- **Ecrire la réaction de formation d'eau de Javel ?**

.....

- **Ecrire les réactions oxydo-réduction + la réaction globale de la première étape ?**

.....

.....

.....

- **Ecrire les réactions oxydo-réduction + la réaction globale de la deuxième étape ?**

.....

.....

.....

- **Calculer la concentration de l'eau de Javel fabriquée ?**

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

- **Ecrire les réactions oxydo-réduction de préparation de l'acide hypochloreux ?**

.....  
.....  
.....

- **Ecrire la réaction de production du chlorate de sodium ?**

.....  
.....  
.....

- **Calculer le rendement de fabrication du chlorate de sodium ?**

.....  
.....  
.....  
.....  
.....  
.....  
.....  
.....  
.....