

## TP N°3. Obtention électrochimique de perchlorate de sodium

### Attention !!

La synthèse de perchlorate de sodium par électrolyse peut présenter plusieurs dangers, principalement liés à la nature des matériaux et des réactions chimiques impliquées. Voici quelques-uns des principaux dangers associés à ce processus :

- **Réaction exothermique** : La synthèse du perchlorate de sodium par électrolyse implique généralement l'utilisation de courant électrique pour oxyder le chlorure de sodium (sel) et produire du perchlorate de sodium. Cette réaction peut être exothermique, c'est-à-dire qu'elle dégage de la chaleur. Si la chaleur n'est pas contrôlée correctement, cela peut entraîner des risques d'incendie ou d'explosion.
- **Réaction chimique potentiellement dangereuse** : La production de perchlorate de sodium implique la formation d'oxygène gazeux, qui peut être un gaz réactif et potentiellement explosif lorsqu'il est en contact avec des matières inflammables.
- **Risque de formation d'oxydes de chlore** : Lors de la synthèse du perchlorate de sodium par électrolyse, il peut y avoir une production d'oxydes de chlore (par exemple, le chlorate de sodium ou le chlore gazeux) comme sous-produits. Les oxydes de chlore sont toxiques et peuvent présenter des risques pour la santé humaine.
- **Manipulation de produits chimiques dangereux** : Les réactifs utilisés, tels que le chlorure de sodium, ainsi que les produits intermédiaires et finaux, comme le perchlorate de sodium, sont des produits chimiques potentiellement dangereux qui doivent être manipulés avec soin et conformément aux normes de sécurité chimique appropriées.
- **Risque d'électrocution** : L'utilisation de courant électrique dans le processus électrolytique présente un risque d'électrocution si les mesures de sécurité électrique ne sont pas adéquatement mises en place.

### 1) Perchlorate de sodium

Le perchlorate de sodium ( $\text{NaClO}_4$ ) est un composé chimique qui présente certains dangers, en particulier lorsqu'il est manipulé, stocké ou utilisé de manière inappropriée. Voici quelques-uns des dangers associés au perchlorate de sodium :

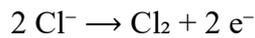
- Impact sur la thyroïde - Risques de combustion et d'explosion - Toxique à des concentrations élevées
- Risque de contamination environnementale.

### 2) Préparation de perchlorate de sodium

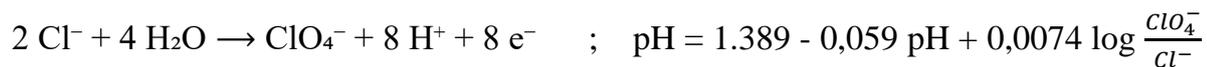
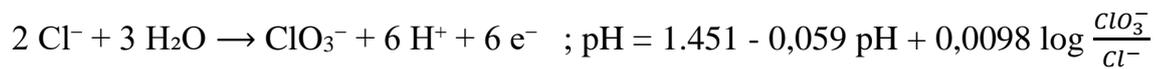
La préparation de perchlorate de sodium par électrolyse est un processus complexe et potentiellement dangereux. Il est généralement effectué à l'échelle industrielle sous des conditions strictes de sécurité. La manipulation de substances chimiques réactives et corrosives est impliquée, et cela nécessite une expertise en génie chimique et des équipements spécifiques. Voici un protocole simplifié, mais il est crucial de noter que cette procédure n'est pas destinée à un usage pratique, car des conditions de sécurité strictes doivent être respectées pour éviter tout risque.

Industriellement, cet anion est exclusivement synthétisé par oxydation électrochimique des ions chlorates. Cependant, d'autres méthodes de synthèse existent (quoique moins économiques), comme la décomposition thermique des ions chlorates ou l'oxydation chimique des ions chlorates.

Équations chimiques associées :



On peut trouver des réactions électrochimiques à partir de  $\text{Cl}^-$  :



Aussi à partir de  $\text{Cl}_2$  :

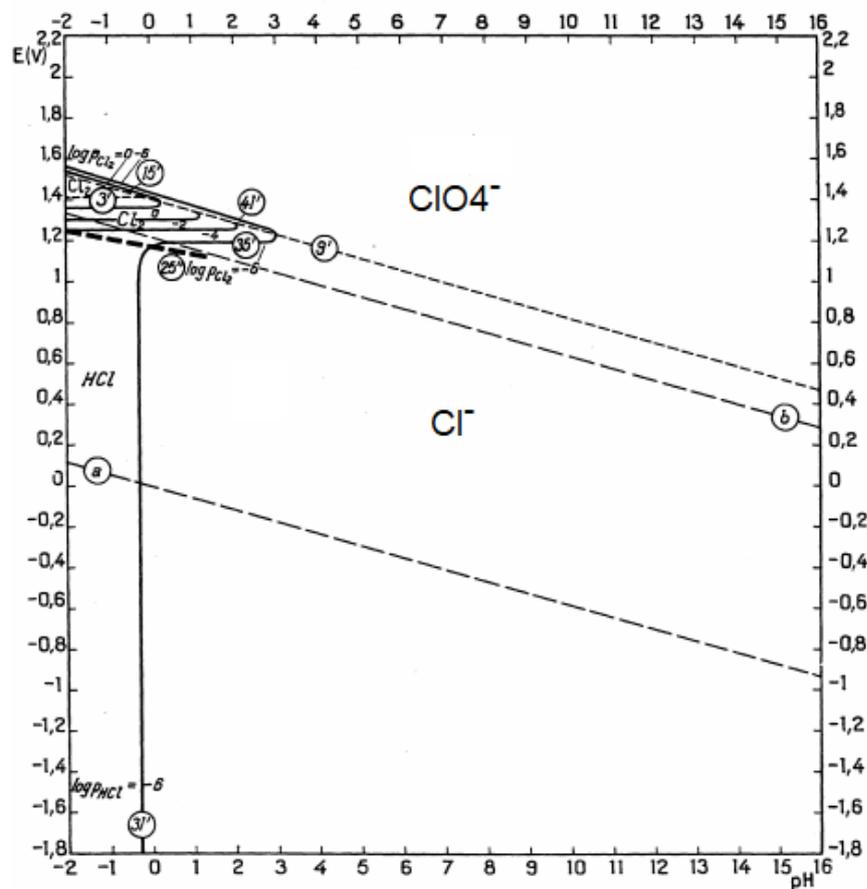
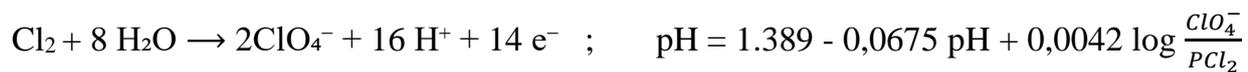
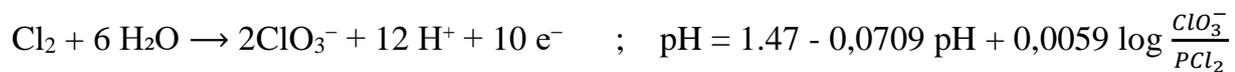


FIG. 1. Potential-pH equilibrium diagram for the system chlorine-water, at 25°C. Stable equilibria.

Figure 1 : Courbe de Pourbaix

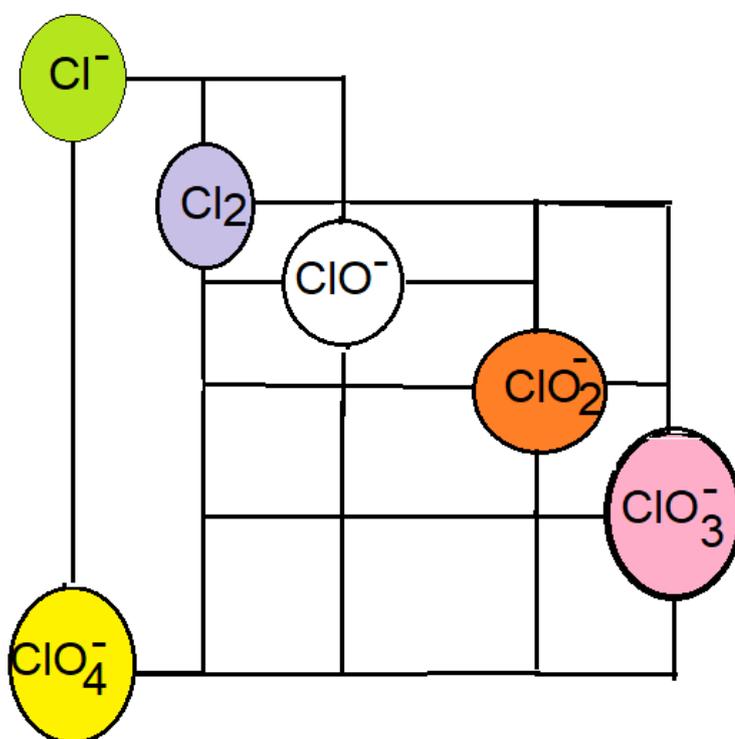
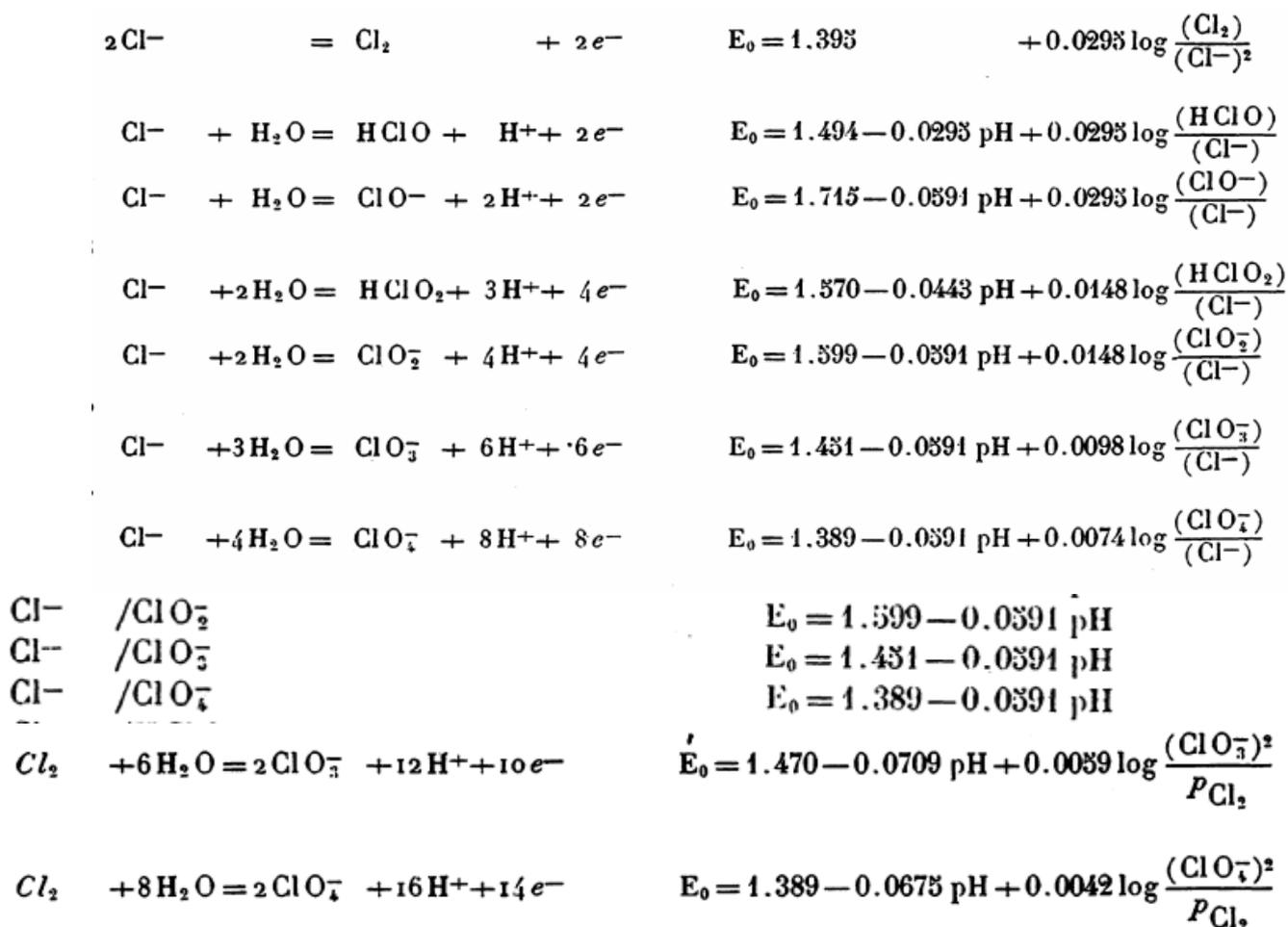


Figure 2 : Différentes réactions électrochimiques se produiront pour obtenir l'ion perchlorate.

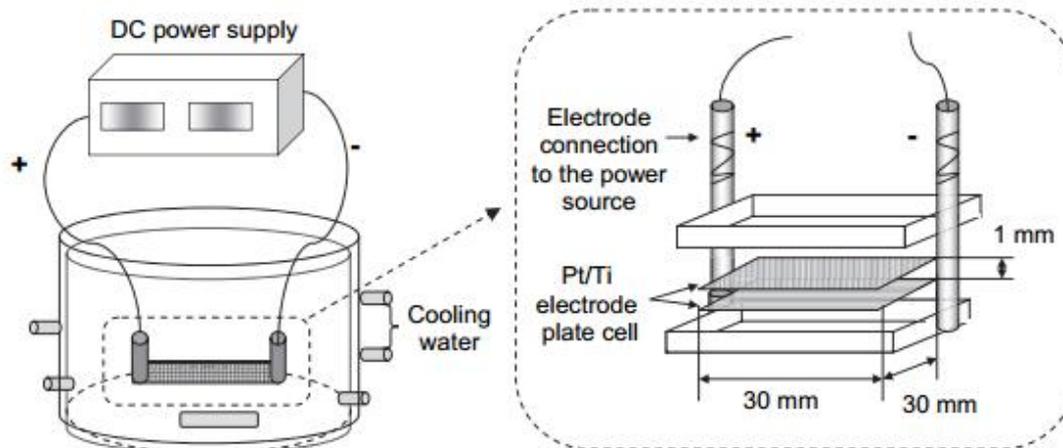


Figure 3 Vue schématique du dispositif d'électrolyse utilisé dans cette étude.

Les expériences Yeon Jung Jung et al. [1] ont été réalisées dans un réacteur de lot de 300 mL (Figure 3) équipé d'une cellule en forme de grille Pt/Ti non divisée (3 cm x 3 cm, surface de l'électrode de 5,2 cm<sup>2</sup>). Dans cette expérience, l'anode et la cathode, fabriquées du même matériau, ont été placées horizontalement en parallèle (avec un espacement de 0,1 cm) dans le réacteur. Le courant électrique a été fourni par une alimentation électrique, en mode de contrôle de courant constant. La densité de courant utilisée dans cette étude variait de 192 à 270 mA cm<sup>-2</sup>, et les tensions appliquées étaient d'environ 25 à 30 V. La conductivité électrique de la solution a été ajustée à 250 mS cm<sup>-1</sup> en utilisant du NaCl et du K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. La température de l'eau était contrôlée en faisant circuler de l'eau de refroidissement dans une enveloppe d'eau, et la température résultante était maintenue à environ 20 (±2) °C pendant le fonctionnement normal. Toutes les expériences ont été réalisées en utilisant de l'eau distillée-désionisée (DDI) et le pH a été ajusté à 7 en utilisant un tampon de phosphate 0,1 M, sauf pour les tests d'effet sur le pH. Les effets de HOCl/ClO<sup>-</sup> et des espèces réactives de l'oxygène (c'est-à-dire O<sub>3</sub> et les radicaux OH<sup>\*</sup>) sur la formation de ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> et ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> ont été étudiés en utilisant 10 mM de t-BuOH comme un captateur de radicaux OH<sup>\*</sup> et 0,17 mM de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comme réactif d'extinction pour O<sub>3</sub> et HOCl/OCl<sup>-</sup>, respectivement.

- Réaction de réduction à la cathode :  $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-$
- Réaction d'oxydation à l'anode :  $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^-$
- Réaction de formation de l'hypochlorite (HOCl) :  $\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOCl} + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$
- Réaction de formation du perchlorate (ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) :  $4\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 3\text{ClO}_4^- + \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$
- Réaction de formation de radicaux hydroxyle (OH<sup>\*</sup>) :  $\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{OH}^* + \text{H}^+$

Ces équations chimiques illustrent les réactions de base qui pourraient se produire dans le système décrit, en tenant compte des conditions et des réactifs mentionnés.

### 3) Produits et matériels :

- Chlorure de sodium (NaCl)
- Sulfate de potassium (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ou K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>
- Teriobutanol (t-BuOH)
- Eau distillée
- Tampon de phosphate pH 7
- Électrodes en platine ou en titane (anode et cathode) ou carbone ou oxyde de plomb
- Cellule d'électrolyse
- Générateur de courant
- Équipement de protection individuelle (EPI) : gants, lunettes de sécurité, blouse, etc.

#### 4) Mode opératoire :

##### 1. Préparation de l'électrolyte :

- Dissolvez du chlorure de sodium 10 % à 30 % en poids de NaCl dans de l'eau distillée pour préparer une solution d'électrolyte.

##### 2. Montage de la cellule d'électrolyse :

- Montez la cellule d'électrolyse en plaçant l'anode et la cathode dans la solution d'électrolyte. Assurez-vous que les électrodes ne se touchent pas.
- Connectez les électrodes à une source d'alimentation électrique (générateur) et imposez un courant de 0.1 à 0.5 A pour une électrode 1 cm<sup>2</sup> pendant 1 heure.

##### 3. Application du courant électrique :

- Appliquez un courant électrique continu à la cellule d'électrolyse. Le courant électrique entraînera l'oxydation du chlorure (Cl<sup>-</sup>) à l'anode, formant du chlorate (ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>) et du perchlorate (ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>). Le perchlorate de sodium se formera à la cathode.
- Purifier le produit final tester la présence du perchlorate par indicateur coloré (bleu de méthylène ou indigo)

#### 5) Questions :

1. Ecrire les réactions oxydo-réduction au niveau des électrodes ?
2. Ecrire la réaction de formation perchlorate de sodium?
3. Ecrire les réactions oxydo-réduction des couples redox : ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>/Cl<sub>2</sub> , ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>/ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>/ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>/ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>?
4. Calculer la masse théorique de perchlorate de sodium formée sur l'électrode ?



NaCl



NaCl + K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>



NaCl + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



TP 3 : Perchlorate

NaCl

NaCl + K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

NaCl + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

NaClO<sub>4</sub>

Nom : ..... Prénom : .....

## Compte rendu du TP N°3. Obtention électrochimique de perchlorate de sodium

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

Cathode : .....

Anode : .....

- - Ecrire la réaction de formation perchlorate de sodium?

.....

- - Ecrire les réactions oxydo-réduction des couples redox :  $\text{ClO}_4^-/\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-/\text{Cl}_2$ ,  $\text{ClO}_4^-/\text{ClO}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-/\text{ClO}_2^-$ ,  $\text{ClO}_4^-/\text{ClO}_3^-$ ?

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

- - Calculer la masse théorique de perchlorate de sodium formée sur l'électrode ?

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....