4.3.3 Procédé à cathode de fer

Dans ce procédé, les demi-réactions mises en jeu sont (cf. § 4.2.1. et 4.2.3.)

- à l'anode $\text{Cl}_{aq}^- \rightarrow 1/2 \; \text{Cl}_2(g) + e^-$
- -à la cathode $\dot{H}_2O + e^- \rightarrow 1/2 H_2(g) + OH^-$

En présence des ions OH⁻ provenant de la cathode, la réaction suivante peut se produire :

$$Cl_2(g) + 2 OH^- = ClO^- + Cl^- + H_2O$$
 (synthèse d'eau de Javel).

On cherche en général à l'éviter afin de récupérer du dichlore gazeux. Pour cela on utilise un diaphragme poreux qui limite la migration des ions OH⁻ de la cathode vers l'anode.

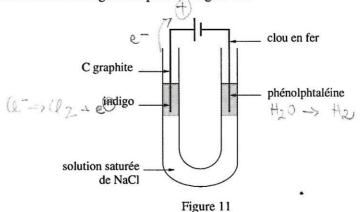
Remarque: dans le procédé à cathode de fer, le prix de revient de l'électrolyse est plus faible, mais il faut y ajouter une consommation d'énergie pour la concentration et la purification de la soude obtenue.

4.4 Manipulations démonstratives pour l'électrolyse de solutions aqueuses de chlorure de sodium

Les laboratoires n'ayant en général pas d'électrode en titane, l'anode sera en graphite.

4.4.1 Électrolyse avec cathode en fer

Le schéma du montage est représenté figure 11.



La cathode en fer peut être un morceau de corde piano ou un clou.

Remplir le tube en U avec une solution saturée de chlorure de sodium.

Dans chaque branche, introduire l'électrode.

Dans le compartiment anodique, ajouter quelques gouttes d'indigo.

Dans le compartiment cathodique, ajouter quelques gouttes de phénolphtaléine qui reste incolore en présence de chlorure de sodium.

Brancher aux bornes d'un générateur permettant d'imposer une tension de 6 V. À la cathode, on observe de fines bulles de dihydrogène et la phénolphtaléine rosit suite à la réaction

$$2 H_2O + 2 e^- \rightarrow H_2 + 2 OH^-$$
.

À la cathode, on sent l'odeur caractéristique du dichlore et l'indigo se décolore.

4.4.2 Électrolyse avec cathode en mercure

Le schéma du montage est représenté figure 12.

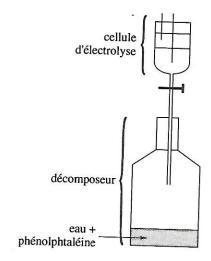


Figure 12.a. - Schéma global

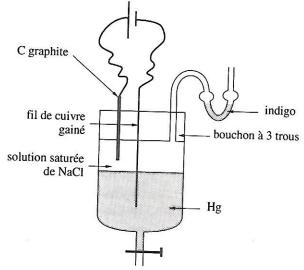


Figure 12.b. – Agrandissement du schéma de la cellule d'électrolyse

4 Application des courbes i = f(E) à un procédé industriel

4.1 Mode opératoire

4.1.1 Étude de la réduction des ions Na⁺_{aa} sur mercure

Cellule électrochimique:

- solution de chlorure de sodium à 1 mol L^{-1} ,
- électrode de travail à flaque de mercure,
- électrode auxiliaire en platine.

4.1.2 Étude de l'oxydation des ions Cl_{aq}^- sur graphite

Cellule électrochimique:

- solution de chlorure de sodium à 1 mol L^{-1} ;
- électrode de travail en graphite. Une mine de critérium épaisse est conseillée car une grosse électrode de graphite conduit à des intensités difficilement comparables à celles des autres électrodes utilisées ici;
 - électrode auxiliaire en platine.

Aucun doute ne peut subsister quant à l'espèce oxydée lorsque l'on sent l'odeur du dichlore qui se dégage à l'anode.

4.2 Résultats et interprétation

Les courbes obtenues sont données figure 7.

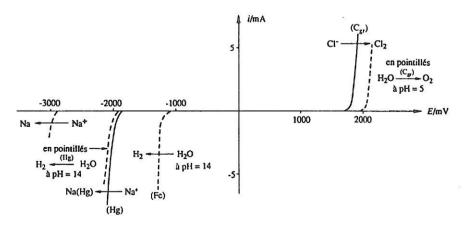


Figure 7. – Courbes i = f(E): couples Cl_2/Cl^- ; Na^+/Na . $E = E_T - E_{ECS}$

Y sont ajoutées, en pointillés:

- la courbe i = f(E) correspondant à l'oxydation de H_2O sur anode en graphite à pH = 5 (conditions de pH au voisinage de l'électrode en fonctionnement),