3 E.1



Synthèse de « l'eau de Javel » (électrolyse)

Durée: Préparation Manipulation 15 min 10 min

Bibliographie:

[13] [31] [38] [90]

Prérequis

Savoir:

- effectuer une électrolyse.

Objectifs

- Préparer de « l'eau de Javel » :
- montrer l'influence des conditions opératoires sur le résultat d'une

Thème d'enseignement

- Électrolyse
- Courbes i = f(V)
- Caractérisation d'espèces

Matériel

Bécher de 250 mL cristallisoir et bain de glace générateur de courant, voltmètre, ampèremètre électrodes de graphite et de fer agitateur magnétique et turbulent thermomètre, chronomètre pipette PASTEUR

Réactifs

NaCl, solution à ~ 5 mol·L⁻¹, 100 mL KI, solution à ~ 0,1 mol·L-1 indigo, solution à 0,05 % dans H2O

Principe

On réalise l'électrolyse d'une solution concentrée en chlorure de sodium dans un bécher de façon à permettre le mélange, et la réaction, des espèces formées.

Mode opératoire

a) Réalisation de l'électrolyse 🐼 🖑

Placer dans le bécher 100 mL de solution à 5 mol·L-1 de chlorure de sodium, ainsi que les deux électrodes (anode en graphite, et cathode en fer) et un turbulent pour homogénéiser la solution au voisinage des électrodes. Placer le bécher dans le cristallisoir contenant un mélange d'eau et de glace. Placer le tout sur un agitateur magnétique (voir schéma dans les compléments pratiques).

Réaliser l'électrolyse sous une tension de 5 à 6 volts, (courant de 0,5 A environ) pendant une durée approximative de 10 à 15 minutes, en maintenant la saumure 1 sous agitation constante.

b) Caractérisation des produits de l'électrolyse 🖅 🖑

Prélever quelques gouttes de la solution obtenue après électrolyse (pipette PASTEUR) et les verser dans 5 mL de KI. Observer la coloration obtenue et conclure 2.

c) Variante quantitative an to

Opérer comme précédemment mais avec un volume précis de solution de chlorure de sodium. Noter le temps d'électrolyse et la valeur de l'intensité du courant. Lorsque l'électrolyse est terminée, prélever 10 mL de solution et doser les ions hypochlorite - ou mono-oxochlorate(I) - selon le protocole de la fiche 3 F.10, p. 391.

Voir Glossaire.

On peut aussi utiliser le carmin d'indigo et montrer sa décoloration.

Compléments théoriques

Inventaire des espèces réductibles et oxydables et potentiels de NERNST correspondant :

O₂ / 2 H₂O 1.23 Cl₂ / 2 Cl 1,36

Thermodynamiquement parlant, à l'anode devrait se produire l'oxydation de l'eau :

$$O_{2(g)} + 4 e^- + 4 H^+_{(aq)} = 2 H_2 O_{(l)}$$

$$E_{O_{2(g)}/H_2O_{(i)}}^0 = 1,23 \text{ V}$$
 (1)

Mais, sur anode de graphite, la réaction est lente et la surtension est telle que c'est le couple Cl_2 / Cl_2 qui se trouve à un potentiel E_{Ox} tel que Cl_2 est oxyde en Cl_2 :

$$Cl_{2(aq)} + 2 e^{-} = 2 Cl_{(aq)}^{-}$$
 $E_{Cl_{2(a)}/Cl_{(aq)}^{-}}^{0} = 1,36 V$ (2)

Par contre, à la cathode, en fer, en dépit de la surtension sur le fer, l'oxydant le plus fort reste H⁺ et c'est la réduction de l'eau qui se produit :

$$2 H^{+}_{(aq)} + 2 e^{-} = H_{2(g)}$$
 $E^{0}_{H^{+}_{(aq)}/H_{2(q)}} = E^{0}_{Ref} = 0$ (3)

$$2 H_2O_{(1)} + 2 e^- = H_{2(g)} + 2 HO_{(aq)}^-$$
 (4)

Il y a donc production d'ions HO. L'agitation permet d'homogénéiser la solution. En milieu basique, le dichlore se dismute en ions chlorure et hypochlorite, on obtient donc « l'eau de Javel » :

$$Cl_{2(aq)} + 2 HO_{(aq)}^{-} = Cl_{(aq)}^{-} + ClO_{(aq)}^{-} + H_2O_{(l)}$$
 (5)

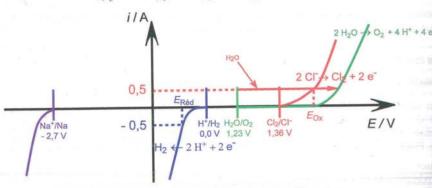


Fig. 3 E.1a: réactions aux électrodes lors de l'électrolyse du chlorure de sodium.

« L'eau de Javel » (comme l'eau de chlore) peut oxyder les ions iodure : on utilise donc cette propriété pour caractériser sa présence.

Enfin, si l'on a pris la précaution de mesurer le volume de solution de chlorure de sodium que l'on a introduit dans le bécher, on peut prélever des fractions de 10 mL que l'on dose selon le mode opératoire de la fiche 3 F.10.

La quantité d'ions ClO formée dépend du temps et de l'intensité du courant d'électrolyse : il peut alors être nécessaire d'adapter le mode opératoire (volume du prélèvement, concentration de la solution de thiosulfate) afin d'avoir un volume de fin de réaction significatif, 15 à 18 mL environ : des volumes de 1 ou 2 mL ne sont pas acceptables, car entachés d'une erreur considérable.

Rappelons que le volume, v, de dichlore formé selon la réaction (1) doit obéir à la loi de FARADAY :

$$v = \frac{V_m i t}{n_1 F}$$
 avec $n_1 = 2 e^-$ mis en jeu (voir page 49)



Compléments pratiques

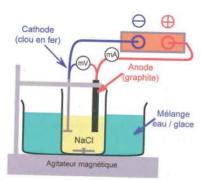


Fig. 3 E.1b : montage pour la synthèse de « l'eau de Javel ».

La température de la solution ne doit pas dépasser 85 °C sous peine d'assister à la réaction de dismutation des ions hypochlorite en ions chlorate et chlorure selon l'équation bilan :

$$3 \text{ ClO}^-_{(aq)} = \text{ ClO}^-_{3 (aq)} + 2 \text{ Cl}^-_{(aq)}$$

comme le montre le diagramme de FROST de l'élément chlore, p. 45.

Compléments culturels

EN 1789, BERTHOLLET (1748–1822) mit au point la synthèse de l'hypochlorite de sodium à la manufacture de produits chimiques installée à Javel, petit village devenu depuis un quartier de Paris ; c'est pourquoi il lui donna le nom d'eau de Javel. À cette époque on l'appelait aussi « lessive de Berthollet » et son utilisation pour blanchir les toiles fut même appelé « blanchiment berthollinien ». Ses propriétés antiseptiques sont telles qu'elle peut inactiver des virus tels que celui de la rage ou du sida.

Né à Oloron-Sainte-Marie, en 1777, le pharmacien Antoine Germain LABARRAQUE découvre, en 1822, les propriétés désinfectantes de l'eau de Javel. Le « chlorure de chaux », mélange d'hypochlorite et d'hydroxyde de calcium, est à la base de la liqueur désinfectante qui porte son nom : la liqueur (ou eau) de LABARRAQUE a des propriétés équivalentes à celles de la liqueur de DAKIN (voir p. 397). Formé chez un pharmacien de St-Jean-de-Luz, puis pharmacien en chef dans un hôpital espagnol, LABARRAQUE exerce ensuite à Montpellier puis à Paris où il meurt en 1850 [44].



Observations

La solution d'iodure de potassium, incolore, vire au jaune brun en présence de quelques gouttes d'eau de Javel par formation de diiode (voir compléments de la fiche 3 C.3, p. 146).

Le carmin d'indigo est décoloré : les propriétés décolorantes de l'eau de Javel sont bien connues.

Les résultats du titrage sont très dépendants des conditions opératoires ; nous n'en donnons donc pas de résultats numériques.