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<sup>-1</sup>, 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 :

O<sub>2</sub> / 2 H<sub>2</sub>O 1.23 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  $\text{Cl}_2$  /  $\text{Cl}_2$  qui se trouve à un potentiel  $E_{\text{Ox}}$  tel que  $\text{Cl}_2$  est oxyde en  $\text{Cl}_2$ :

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

Par contre, à la cathode, en fer, en dépit de la surtension sur le fer, l'oxydant le plus fort reste H<sup>+</sup> 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)

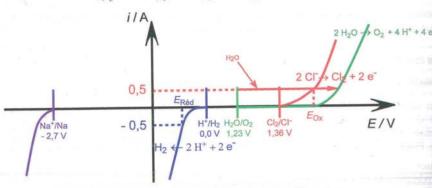


Fig. 3 E.1a: réactions aux électrodes lors de l'électrolyse du chlorure de sodium.

« 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

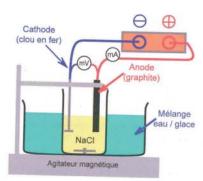


Fig. 3 E.1b : montage pour la synthèse de « l'eau de Javel ».

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).

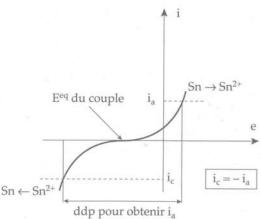
Le carmin d'indigo est décoloré : les propriétés décolorantes de l'eau de Javel sont bien connues.

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

Le même phénomène se produirait si l'on électrolysait une solution de sulfate de cuivre à l'aide d'électrodes de cuivre.

La différence de potentiel entre les électrodes est donnée en première approximation par la différence des E° impliqués dans l'électrolyse. Comme c'est le même couple à chaque électrode, la ddp aux bornes de l'électrolyse devrait être 0 V! En fait, si l'on branche un voltmètre aux bornes de la cellule d'électrolyse pendant son fonctionnement, on ne trouve pas 0 V mais un peu plus. L'interprétation ci-contre, à l'aide des courbes intensité-potentiel, permet de comprendre pourquoi.

Le potentiel de chaque électrode est en fait fonction du courant qui la traverse.



Courbe donnant l'intensité (i) du courant d'électrolyse en fonction de la ddp(E) entre les électrodes

Si  $i\approx 0$ , le potentiel des électrodes est le potentiel de Nernst, noté  $E^{eq}$  ci-dessus ; c'est  $E^{\circ}$  dans les conditions de référence. Si i est très différent de 0, le potentiel de l'anode croît avec i comme la courbe de droite, et le potentiel de la cathode décroît comme la courbe de gauche. Un tel graphe permet de retrouver la ddp entre les électrodes pour un courant d'électrolyse  $i=i_a=-i_c$ .

## 13.2 ÉLECTROLYSE DU CHLORURE DE SODIUM

Prép. Prés. Compr.

C'est une électrolyse d'importance industrielle considérable puisque c'est la source majoritaire de production de dichlore et de soude.  $^{11}$  Suivant la nature des électrodes, les réactions aux électrodes diffèrent. Seule une étude des courbes donnant l'intensité en fonction de la ddp entre les électrodes (courbe i = f(e)) permet d'interpréter ces différences.

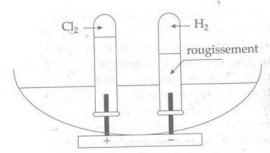
<sup>11.</sup> D'après J.L.Vignes *et al.*, « Données sur les principaux produits chimiques, métaux et matériaux », C.R.P.C (ENS de Cachan), 7º édition, 1997-1998 : 1,4 Mt de Cl<sub>2</sub> 1,5 Mt de NaOH sont produits annuellement en France (1996). La quasi-totalité de la production se fait par voie électrochimique. La production mondiale (1996) de Cl<sub>2</sub> est utilisée à 80 % dans la chimie organique, dont 34 % pour la seule fabrication du PVC ; 9 % pour le blanchiment de la pâte à papier et 5 % pour le traitement de l'eau. La production française (1994) de soude est utilisée à 51 % dans le secteur chimie, 9 % dans la pâte à papier, 6 % dans les détergents...

#### 176

# 13.2.1 Électrolyse de la solution de chlorure de sodium

On peut réaliser simplement une électrolyse dans un voltamètre (petite cuve toute prête pour le branchement électrique). On récupère les gaz formés dans des tubes à essais ce qui permet leur analyse.

Matériel et produits : voltamètre avec 2 tubes à essais, alimentation stabilisée, fils électriques, solution concentrée de chlorure de sodium, phénolphtaléine.



Électrolyse d'une solution de chlorure de sodium

## Mode opératoire

## Électrolyse de NaCl

 Mettre dans un voltamètre une solution concentrée de NaCl et un peu de phénolphtaléine; électrolyser sous 5 à 8 V.

• Constater le rougissement de l'indicateur à la cathode (-).

 Récupérer les deux gaz formés et constater qu'il se forme plus de gaz à la cathode qu'à l'anode.

## Caractérisation des gaz

• Boucher les tubes sans faire entrer d'air.

 Approcher une allumette enflammée près de l'ouverture du tube initialement à la cathode : on entend le 'pop' caractéristique de l'hydrogène.

• Introduire quelques gouttes (voire quelques mL) d'une solution d'indigo dans le tube initialement à l'anode : il y a décoloration.

## Signification

À la cathode, il se produit la réaction
2 H<sup>+</sup> + 2e → H<sub>2</sub> donc le pH augmente ce que montre le rougissement de la phénolphtaléine.

• On forme en principe autant de gaz à chaque électrode, car il faut 2 électrons pour former  $H_2$  et on récupère 2 électrons pour former  $\operatorname{Cl}_2$ . Cependant,  $\operatorname{Cl}_2$  est un peu soluble dans l'eau; on ne récupère donc pas tout le  $\operatorname{Cl}_2$  formé.

 H<sub>2</sub> est récupéré à la cathode, et peut être analysé en le faisant brûler.

Cl<sub>2</sub> se forme à l'anode, on peut le caractériser en décolorant de l'indigo.

W.C. Fernellius, E.E. Renfrew, J. Chem Educ., 1983, 633.

<sup>12.</sup> L'indigo (C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) est une molécule possédant un système π très étendu; ce système π est responsable de la couleur de l'indigo. En présence de Cl<sub>2</sub>, la double liaison centrale fixe Cl<sub>2</sub>; la conjugaison est rompue; la couleur disparaît. L'indigo est le colorant utilisé pour les bluejeans; ils se décolorent à l'eau de Javel par le même phénomène.

Les équations aux électrodes sont<sup>13</sup>:

à l'anode (+) 2 Cl
$$^- \rightarrow$$
 Cl $_2$  + 2e à la cathode (-) 2 H $^+$  + 2e  $\rightarrow$  H $_2$ 

#### COMMENTAIRES

- Industriellement, on sépare le compartiment anodique de formation du dichlore et le compartiment cathodique de production de dihydrogène. Le procédé moderne réalise cette séparation avec une membrane perméable uniquement aux cations. <sup>14</sup> Il se passe simultanément plusieurs phénomènes lors d'une telle électrolyse :
- des réactions électrochimiques aux électrodes,
- de la diffusion de cations à travers la membrane,
- la récupération (en continu) des produits de l'électrolyse.

Le tableau ci-dessous permet de se représenter chacun de ces phénomènes :

	Compartiment cathodique (–)	Membr.	Compartiment anodique (+)
Réactifs qui vont intervenir	H <sub>2</sub> O		$Na^+ + Cl^-$
Production électrochimique	1/2 H <sub>2</sub> + OH <sup>-</sup>		Na+ + 1/2 Cl <sub>2</sub>
Pour respecter l'électroneutralité dans chaque compartiment, Na <sup>+</sup> franchit la membrane cation-perméable	1/2 H <sub>2</sub> + OH <sup>-</sup> + Na <sup>+</sup>	cations	1/2 Cl <sub>2</sub>
Les produits récupérés sont :	dihydrogène, soude		dichlore

Si les gaz  $H_2$  et  $Cl_2$  sont obtenus très purs, la soude récupérée est une solution à 30-35 % polluée par quelques 50 ppm de chlorure de sodium. <sup>15</sup>

• Si l'on ne sépare pas les compartiments électrochimiques mais que, au contraire, on agite toute la solution électrolysée, on produit de l'eau de Javel. Le dichlore produit à l'anode réagit avec les ions hydroxyde produits à la cathode.

L'équation-bilan est :  $Cl_2 + 2 OH^- \rightarrow ClO^- + Cl^- + H_2O$ .

13. Un tableau, réunissant la totalité des équations aux électrodes qui peuvent être envisagées, montrerait que deux couples ont des E° proches : l'oxydation de Cl⁻en Cl₂ (E° = 1,36 V) et l'oxydation du solvant  $H_2O$  en  $O_2$  (E° = 1,23 V). C'est un cas où la concentration en ions Cl⁻en solution, la nature de l'électrode et d'autres facteurs cinétiques peuvent influer sur la réaction qui a effectivement lieu. L'industriel s'arrange pour optimiser la formation de Cl₂ au détriment de  $O_2$ . Dans un voltamètre, il se forme peut-être un peu de  $O_2$  mais l'expérience montre qu'il se forme beaucoup de Cl₂.

14. Les membranes sélectivement perméables aux cations sont des films de 0,2 mm d'épaisseur, constitués d'un polymère, dont chaque face possède des groupements anioniques. Quand un ion tente de s'approcher de la membrane, si c'est un anion, il est repoussé (interaction électrostatique) et ne s'approche pas de la surface de la membrane, et donc ne peut la franchir. Si c'est un cation, il n'est pas repoussé par la surface ; il rentre dans la membrane et peut la traverser.

15. Pour une tonne de dichlore, on obtient 1,13 t de soude et 315 m³ de dihydrogène.

## 13.2.2 Étude quantitative des réactions aux électrodes

Prép. Prés. Compr.

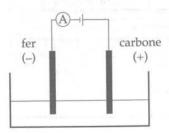
(Étude un peu délicate, peut être omise en première lecture.)

L'importance industrielle de la soude et du dichlore produit par la réaction d'électrolyse a été l'occasion d'une compréhension fine de ce qui se passe à chaque électrode. Nous allons étudier l'évolution du courant en fonction du potentiel, pour les deux principales cathodes rencontrées dans l'industrie : la cathode de fer et la cathode de mercure.<sup>16</sup>

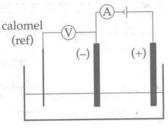
Les courbes i = f(e) permettent de comprendre la distinction entre l'électrolyse sur électrode de fer qui produit  $Cl_2$  et NaOH et l'électrolyse sur cathode de mercure qui produit  $Cl_2$  et un amalgame de sodium.<sup>17</sup>

## 13.2.2.1 Courbe i = f(e)

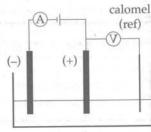
Étude du montage permettant de tracer les courbes intensité-potentiel.



solution de NaCl



solution de NaCl



solution de NaCl

Montage d'électrolyse simple : il passe un « grand » courant entre les deux électrodes. Montage à 3 électrodes : il passe toujours un « grand » courant entre les deux électrodes de droite, et il passe un courant infime entre la troisième électrode (calomel) et l'électrode dont on mesure le potentiel.

Étude du potentiel e de la seconde électrode.

Matériel et produits : 1 grand bécher de 250 mL, 1 gros clou en fer, une électrode de graphite, une électrode au calomel, support pour les électrodes, alimentation stabilisée + fils électriques + pince croco, ampèremètre et voltmètre, solution concentrée de chlorure de sodium, mercure et dispositif de connexion électrique du mercure, comme par exemple le schéma page suivante.

L'électrolyse sur cathode de mercure représente 39 % de la production mondiale de dichlore en 1996.

<sup>17.</sup> Industriellement, l'amalgame de sodium est décomposé dans une unité de production appelée « décomposeur » pour conduire à la soude. On atteint des concentrations de 50 % (1 kg par litre d'eau) en soude extrêmement pure.

## Mode opératoire

## Montage avec cathode de fer

• Avec un bécher de 250 mL, réaliser le montage à trois électrodes ci-dessus ; fer = cathode (-) ;

calomel; graphite = anode (+).

Mettre un générateur aux bornes fergraphite ; le clou en fer sera impérativement relié à la borne (–) du générateur. Mettre un voltmètre entre l'électrode au calomel et une des deux électrodes.

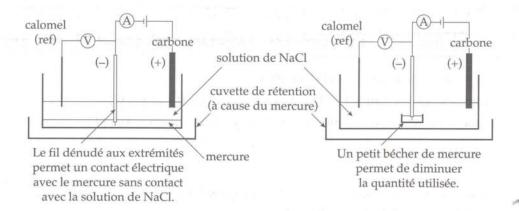
• Introduire une solution de NaCl (concentrée).

## Mesures

- Pour différentes valeurs de i, croissantes à partir de 0, mesurer la ddp, e, par rapport à l'électrode au calomel pour une électrode, puis pour l'autre. Tracer les 2 courbes i = f(e) avec la convention  $i_{cathod} < 0$  et  $i_{anod} > 0$ .
- Remarquer le dégagement gazeux à chaque électrode.

## Signification

- Il faut deux électrodes pour réaliser l'électrolyse (anode et cathode) aux bornes desquelles on applique une tension.
- Il faut l'électrode de référence pour pouvoir mesurer séparément le potentiel de chaque électrode.
- Soit 3 électrodes en tout.18
- La position du voltmètre empêche qu'il passe un grand courant dans l'électrode au calomel, ce qui la détruirait.
- La solution de NaCl est l'électrolyte.
- On va retrouver l'équation de Butler-Volmer (voir discussion ci-dessous) qui donne l'expression de i en fonction de e.
- Dégagement gazeux : H<sub>2</sub> à la cathode et Cl<sub>2</sub> à l'anode.
- Plus le courant est important, plus le nombre d'électrons qui traversent l'électrode est grand, et plus le dégagement gazeux est important.



<sup>18.</sup> Si on a les moyens, on peut introduire une deuxième électrode au calomel et un deuxième voltmètre. Cela permet d'obtenir simultanément le potentiel de chaque électrode de l'électrolyse. On peut également mettre au point un circuit astucieux avec quelques fils supplémentaires et un inverseur pour lire le potentiel de chaque électrode en jouant sur l'inverseur, avec 1 seule électrode au calomel et un seul voltmètre.

## Montage avec cathode de mercure

• Faire la même expérience en remplaçant la cathode de fer par une cathode de mercure (montage ci-dessus). Remarquer l'absence de dégagement gazeux au niveau du mercure, tant que le courant n'est pas trop grand. Au niveau du mercure, on a Na<sup>+</sup> + e → Na(Hg). Le sodium réduit est sous forme amalgamée. Quand le courant est trop grand, on a simultanément la réduction de Na<sup>+</sup> et la réduction de H<sup>+</sup>. Arrêter les mesures si le dégagement gazeux est trop important.<sup>19</sup>

## Les équations mises en jeu sont :

dans tous les cas, à l'anode (+) :  $2 \text{ Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2$ sur cathode de fer (-) :  $2 \text{ H}^+ + 2 \text{ e} \rightarrow \text{H}_2$ sur cathode de mercure (-) :  $\text{Na}^+ + \text{ e} \rightarrow \text{Na}(\text{Hg})$ 

(on note Na(Hg) l'amalgame<sup>20</sup> de sodium).

## 13.2.2.2 Résultats

On constate un dégagement gazeux, d'autant plus important que le courant mesuré est grand. En fonction des électrodes utilisées, on peut trouver des résultats qui diffèrent de ceux présentés ci-dessous.

Potentiel de la cathode de fer (valeurs données par rapport à l'électrode au calomel saturé, pour un pH qui est ce qu'il est). La réaction qui se produit à cette électrode est :

$$2 H^+ + 2e \rightarrow H_2$$

	i/mA	0	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
ľ		- 0,67											

La première valeur est prévisible, en effet :

- comme il s'agit du couple H+/H2, on s'attend à avoir 0 V (à pH 0),
- comme le pH n'est pas 0, mais environ 7, on s'attend à avoir 0.06 pH = -0.42 V,

Cette réaction est très lente, mais peut être accélérée par des impuretés.

<sup>19.</sup> Un petit dégagement gazeux au contact de l'amalgame, même pour un courant très faible, s'explique par une décomposition lente de l'amalgame.  $Na(Hg) + H_2O \rightarrow Na^+ + Hg + OH^- + 1/2 H_2$ 

<sup>20.</sup> On appelle amalgame tout alliage entre le mercure et un autre métal. Si l'amalgame est riche en mercure, l'amalgame est liquide, si l'amalgame est pauvre en mercure, l'amalgame est solide à température ambiante. Question de vocabulaire : on dit un « amalgame de sodium » et non « un amalgame de sodium et de mercure » ; en effet, dans « amalgame », il y a déjà l'information « alliage de mercure avec ... ».

comme notre référence est une électrode au calomel, il faut retrancher<sup>21</sup> encore 0,24 V.
D'où la valeur de – 0,67 V.

Les autres valeurs montrent que le potentiel d'une électrode varie de façon importante quand elle est traversée par un courant. En conséquence :

- on ne peut appliquer l'équation de Nernst à une électrode que si elle est traversée par un courant quasiment nul,
- il ne faut jamais que du courant passe dans une électrode de référence, car alors son potentiel n'est plus constant.

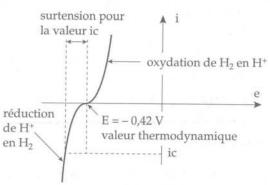
Potentiel de la cathode de mercure (valeurs données par rapport à l'électrode au calomel saturé). On mesure le potentiel du mercure. La réaction qui se produit à cette électrode est :  $Na^+ + e \rightarrow Na(Hg)$ .

i/mA	5	10	15	20	30	40	50
e/V	- 2,4	- 2,7	- 3,1	- 3,4	-4,1	-4,8	- 5,5

Le tracé $^{22}$  de ces deux courbes i = f(e) montre l'importance de la nature de l'électrode sur l'électrolyse. Le changement d'électrode provoque une telle modification dans le potentiel de la cathode, que les réactions qui s'y déroulent ne sont pas les mêmes d'une électrode à l'autre.

## 13.2.2.3 Interprétation

1. Les mesures donnant la courbe i = f(e) sur cathode de fer correspondent à la réduction de H + en H<sub>2</sub> sur le graphe ci-contre (branche négative de la courbe) ; la partie positive correspondant à l'oxydation n'a pas été mesurée ici.



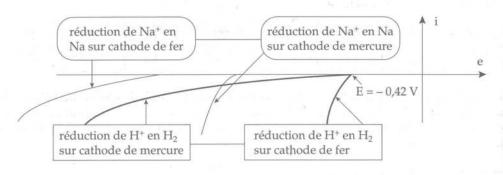
- 21. Le problème qui intrigue les étudiants est de savoir s'il faut retrancher ou ajouter 0,24 V pour convertir un potentiel par rapport à l'hydrogène, en un potentiel par rapport au calomel. Une façon de le retrouver sans risque d'erreur est de considérer un axe vertical représentant les potentiels. On positionne le E° de l'hydrogène à 0 V et le E° du calomel à + 0,24 V (comme c'est indiqué dans les tables de E°). On positionne, sur cet axe, le potentiel à convertir en prenant soin de le positionner par rapport au 0 absolu (hydrogène) ou au zéro relatif (calomel). On voit graphiquement si la valeur de 0,24 V doit être ajoutée ou retranchée.
- 22. L'équation de Butler Volmer :

$$i = i^{\circ}[e^{(1-\beta)}\frac{nF}{RT}(e-E^{eq}) - e^{-\beta}\frac{nF}{RT}(e-E^{eq})$$

(avec  $\beta$  compris entre 0 et 1 (prendre  $\beta=0.5$ ) et  $i^\circ$  paramètre ayant la dimension d'une intensité) rend compte de la forme des courbes tracées. Quand le potentiel e est inférieur au potentiel d'équilibre  $E^{eq}$ , on peut considérer que la première exponentielle est négligeable devant la seconde. On retrouve un courant négatif qui évolue de façon exponentielle.

La valeur mesurée, E = -0.67 V par rapport au calomel (soit -0.42 V à la référence absolue), est la valeur attendue ; on dit qu'il y a peu de « **surtension** ».<sup>23</sup>

- 2. Sur cathode de mercure, le potentiel est beaucoup plus négatif que sur cathode de fer. La valeur thermodynamique du potentiel de référence,  $E^{\circ}$  = 0 V à pH 0, sur mercure est la même que sur le fer, mais il y a une surtension (sorte d'énergie d'activation électrochimique) importante²⁴ qui favorise la réduction de Na⁺ en Na au détriment de la réduction de H⁺ en  $H_2^{25}$ . C'est effectivement ce qui est observé expérimentalement puisque l'on n'observe pas de gaz  $H_2$  sur le mercure.
- 3. Une fois les courbes i=f(e) tracées, on peut interpréter les deux types d'électrodes industrielles 1 sur cathode de fer et 2 sur cathode de mercure. Les diverses courbes utiles pour comprendre les électrolyses sont regroupées sur le graphe suivant :



Le changement d'électrode (fer  $\rightarrow$  mercure) s'accompagne d'un croisement des courbes  $H^+/H_2$  et  $Na^+/Na$ .

Les courbes grasses ont été mesurées ici ; les autres sont calculées.

- 4. Des courbes similaires, à l'anode, permettent également une discussion non abordée ici.
- 5. En résumé:

Avec le procédé d'électrolyse à cathode de fer, on a :	Avec le procédé d'électrolyse à cathode de mercure, on a :
à l'anode : 2 $Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e$	à l'anode : $2 \text{ Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}$
à la cathode : $2 H^+ + 2e \rightarrow H_2$	à la cathode : $2 \text{ Na}^+ + 2e \rightarrow 2 \text{ Na(Hg)}$

24. On dit que le couple H+/H2 est « lent » sur le mercure.

$$E = -2.7 + 0.06 \log \frac{[Na^+]_{eau}}{[Na]_{Hg}}$$
.

<sup>23.</sup> On dit également que le couple H+/H2 est « rapide » sur le fer.

<sup>25.</sup> Le sodium étant en solution diluée dans le mercure, [Na]<sub>Hg</sub> est tout petit ; le potentiel E du couple Na<sup>+</sup>/Na donné par la formule de Nernst est :

## 13.2.2.4 Stabilité et décomposition de l'amalgame

Prép. | Prés. | Compr. | 3

Industriellement, l'amalgame est continuellement renouvelé dans la cellule d'électrolyse. Il est transféré dans un décomposeur qui permet au sodium amalgamé de réagir sur l'eau et de produire du dihydrogène et de la soude. L'expérience suivante met en évidence ce phénomène.

**Matériel et produits :** bécher de 100 mL de forme haute, cuve de rétention, électrode de platine (à défaut électrode de graphite), pipette et petite propipette, phénolphtaléine, amalgame de sodium de l'expérience précédente.

## Mode opératoire

- En se plaçant au-dessus d'une cuve de rétention, récupérer l'amalgame de sodium de l'expérience précédente et l'introduire dans un bécher de forme haute.
- Eliminer l'eau surnageante à l'aide d'une pipette. Mettre de l'eau propre pour laver la surface de l'amalgame, et l'éliminer à nouveau.
- Constater qu'il n'y a pas de dégagement gazeux à la surface de l'amalgame.
- Ne pas mettre de phénolphtaléine dans l'eau.
- Toucher la surface de l'amalgame avec un fil de platine : une partie importante du fil doit être en contact avec l'eau surnageante.

Constater qu'au niveau du platine, il y a un petit dégagement gazeux.

• Introduire de la phénolphtaléine dans l'eau pour mettre en évidence que l'on forme de la soude.

## Signification

- On va montrer que la décomposition de l'amalgame produit de la soude ; il faut préalablement que l'eau au contact de l'amalgame soit bien propre.
- L'amalgame est stable ; il ne réagit pas sur l'eau avec une vitesse visible.
- Comme il est difficile de bien rincer l'amalgame, il ne faut pas mettre de phénolphtaléine à ce stade, que des traces de décomposition suffiraient à faire rosir. Cela alourdirait inutilement les conclusions de l'expérience.
- Si tout le platine est immergé dans l'amalgame, cela ne marche pas. Il faut impérativement qu'il y ait un contact Pt-H<sub>2</sub>O.

Le dégagement gazeux est H<sub>2</sub>.

• Puisqu'initialement l'eau était pure, c'est que la soude provient bien de la décomposition de l'amalgame.

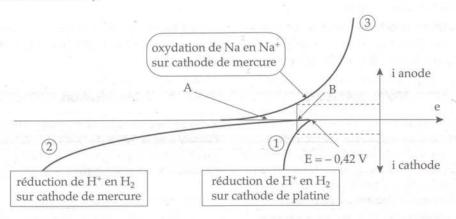
## Les équations mises en jeu sont :

- en l'absence de platine : Na(Hg) + H₂O → pas de réaction,
- en présence de platine : Na(Hg) +  $H_2O \rightarrow Na^+ + OH^- + 1/2 H_2 + Hg$ .

OH- rosit la phénolphtaléine et H<sub>2</sub> traduit la présence de bulles au contact du platine.

#### COMMENTAIRES

Si l'amalgame de sodium est touché par du platine, il se forme un dégagement gazeux au niveau du platine. Ce dégagement de dihydrogène s'interprète avec les courbes intensité-potentiel ci-dessous. Il s'agit des mêmes courbes que ci-dessus (sauf celle de l'oxydation de Na en Na<sup>+</sup>).



Quand il n'y a pas de platine, ce sont les courbes 2 et 3 qui rendent compte du comportement du système.

En présence de platine, il s'agit des courbes 1 et 3.

Interprétation de la stabilité de l'amalgame de sodium dans l'eau. En considérant les courbes 2 et 3, la valeur de E telle que le courant anodique et le courant cathodique sont égaux, se situe autour du point A, et les courants cathodique et anodique sont quasiment nuls. Cela veut dire qu'il n'y a pas de circulation d'électrons, donc pas de réaction rédox.

Interprétation de la réaction de l'amalgame de sodium sur l'eau en présence de platine. En considérant les courbes 1 et 3, le point B est tel que le courant anodique et le courant cathodique sont égaux et très différents de zéro. La vitesse d'oxydation du sodium et de réduction de H<sup>+</sup> est conséquente et le dégagement de dihydrogène devient visible.

# 13.3 APPLICATIONS DE L'ÉLECTROLYSE

Prép.	Prés.	Comp
2	A	3

## 13.3.1 Anodisation de l'aluminium

Anodiser une pièce métallique, c'est mettre cette pièce à l'anode d'une électrolyse pour l'oxyder en surface. Cela présente un intérêt industriel pour l'aluminium car la couche d'oxyde formé peut subir un traitement chimique, comme par exemple une coloration. Dans l'expérience suivante une lame d'aluminium est anodisée puis colorée en surface.

**Matériel et produits :** lame d'aluminium, alimentation stabilisée, fils et pinces croco, électrode de graphite, deux béchers de 100 mL et un de 250 mL, système de chauffage (par ex. bec Bunsen), solution de soude environ 5 mol.L<sup>-1</sup>, acétone, solution d'acide nitrique environ 2 mol.L<sup>-1</sup>, solution d'acide sulfurique à environ 2 mol.L<sup>-1</sup>, solution diluée d'ammoniac, solution d'alizarine (ou éventuellement d'aluminon) à 1 %.

## Mode opératoire<sup>26</sup>

## Nettoyage de l'aluminium

 Une plaque d'aluminium est dégraissée à l'acétone puis lavée à l'eau et décapée à la soude 5 mol.L<sup>-1</sup>, puis à nouveau lavée à l'eau, puis à l'acide nitrique ≈ 2 mol.L<sup>-1</sup> et à nouveau lavée à l'eau.

## Anodisation proprement dite

- La plaque propre est utilisée comme anode (+) pour l'électrolyse d'une solution d'acide sulfurique ≈ 2 mol.L<sup>-1</sup> réalisée dans un bécher de 250 mL (prendre du graphite comme cathode (-)). On enfoncera l'aluminium sur 1 cm, pas plus.
- Un courant de 50 à 100 mA par cm² d'électrode immergée est imposé à la cellule électrochimique pendant 10 à 15 minutes.
- La plaque est ensuite rincée à l'eau, puis avec une solution d'ammoniac
  ≈ 2 mol.L<sup>-1</sup> puis rincée à l'eau une deuxième fois.
- Traitement de surface : on trempe cette plaque dans une solution aqueuse d'alizarine (1 %) ou d'aluminon (1 %) chaude (50 60 °C) pendant quelques minutes (bécher de 100 mL).
- Enfoncer dans cette solution colorante la plaque plus profondément que la marque de l'anodisation.

## Signification

- Il est important que la plaque soit très propre car l'anodisation est uniquement une modification de la surface de l'aluminium.
- À l'anode (+), on impose l'oxydation :  $Al \rightarrow Al^{3+} + 3 e$ .
- Sur le graphite, ce qui se passe n'est pas intéressant pour l'anodisation, mais il faut bien une cathode (–):

 $2 H^+ + 2e \rightarrow H_2$ .

- On comparera la zone anodisée et la zone non anodisée; il ne faut donc pas anodiser toute la plaque.
- L'idéal, c'est un courant faible pendant longtemps.
- Plus la surface immergée est grande, et plus grand doit être le courant d'électrolyse.
- Cela permet d'ôter toute trace d'acide. Les traces d'ammoniac éventuelles ne sont pas gênantes car l'ammoniac est volatil.
- L'alizarine et l'aluminon sont des ligands colorés qui forment des complexes stables avec Al<sup>3+</sup>.
- À chaud, ces ligands diffusent dans la couche d'Al<sup>3+</sup> + 3OH<sup>-</sup> formée à la surface de l'aluminium.
- Cela prouvera que là où il n'y a pas eu anodisation, le colorant ne va pas tenir.