

Correction – TP 10 : Dosage des ions hypochlorites d'une eau de Javel

I Introduction

II Expérience

II.1 Dilution de l'eau de Javel

1 – Il faut prélever un volume $V = \frac{V_1'}{\alpha}$, placer ceci dans une fiole jaugée de volume V_1' , et compléter avec de l'eau distiller jusqu'au trait de jauge.

II.2 Titrage de l'eau de Javel

Questions préliminaires

2 – On prélève un volume V_1 de la solution diluée de Javel que l'on place dans un bécher. Donner l'expression de la quantité de matière $n_1 = c_1 \times V_1$.

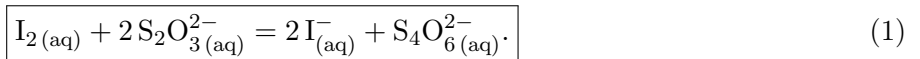
Vu que la réaction consomme un ion ClO^- pour une molécule de diiode formée, il y a une quantité de matière de diiode identique, égale à $n_1 = c_1 V_1$.

Protocole

III Exploitation de l'expérience

3.a – L'équivalence est l'instant où l'on a introduit l'espèce à titrer et l'espèce titrante en proportions stœchiométriques.

La réaction de titrage est



Ici on a donc à l'équivalence :

$$\begin{aligned} \frac{n_{\text{I}_2 \text{ initial}}}{1} &= \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \text{ versé}}}{2} \\ c_1 V_1 &= \frac{c_B V_{\text{éq}}}{2} \\ c_1 &= \frac{c_B V_{\text{éq}}}{2V_1} \end{aligned} \quad (2)$$

3.b – D'où finalement $c_0 = \frac{\alpha c_B V_{\text{éq}}}{2V_1}$.

La formule de propagation des incertitudes sur c_0 donne :

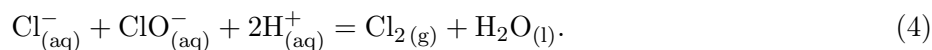
$$\frac{\Delta c_0}{c_0} = \sqrt{\left(\frac{\Delta c_B}{c_B}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_1}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{\text{éq}}}{V_{\text{éq}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \alpha}{\alpha}\right)^2}. \quad (3)$$

Avec $\frac{\Delta c_B}{c_B} = 0.5\%$ (qui dépend du matériel utilisé pour préparer la solution titrante), $\frac{\Delta V_1}{V_1}$ négligeable,

$\frac{\Delta V_{\text{éq}}}{V_{\text{éq}}} = \frac{0.1}{8}$ et $\Delta \alpha / \alpha = 0.5\%$, on obtient $\frac{\Delta c_0}{c_0} = 2\%$.

IV Comparaison avec la valeur annoncée par le fabricant

4.a – On veut comparer à l'indication du fabricant. Celui-ci donne le degré chlorométrique de l'eau de Javel : $d^\circ = 18$ degrés. Ceci correspond au volume (en litres) de dichlore gazeux que peut dégager 1 L d'eau de Javel selon la réaction



★ Un volume $V_0 = 1$ L d'une eau de Javel de concentration c_0 en ClO^- peut libérer une quantité de matière de dichlore $n = c_0 \times V_0$.

★ Cette quantité de $\text{Cl}_{2(\text{g})}$ correspond, dans les CNTP, à un volume de gaz $V = nV_m = c_0V_0V_m$.

★ Ceci correspond à d° litres. On a donc la relation $d^\circ = c_0V_m$, soit $c_{0\text{fab}} = \frac{d^\circ}{V_m} = 0.80 \text{ mol/L}$.

Remarque : On rencontre aussi sur les emballages de Javel la mention %c.a., qui signifie pourcentage de chlore actif, et qui représente la masse de dichlore (en grammes) que peut libérer 100 g d'eau de Javel.

Ainsi, $m = 100$ g d'eau de Javel correspondent à un volume $V_0 = m/\rho$, et donc à une quantité de matière de ClO^- en solution $n = V_0c_0$. La quantité de matière de dichlore dégagé est la même, et la masse de dichlore est donc $m/\rho \times c_0 \times M_{\text{Cl}_2}$.

Finalement, on a la relation %c.a. = $\frac{c_0M_{\text{Cl}_2}}{\rho}$.

Soit encore $\text{\%c.a.} = \frac{d^\circ M_{\text{Cl}_2}}{V_m \rho}$.

Pour ρ on prendra 1.19 g/cm^3 , valeur probablement correcte pour $d^\circ = 48$, et donc valeur approchée pour les autres concentrations.

On trouve donc, par exemple :

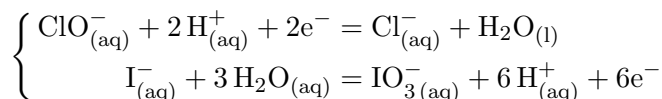
d°	%c.a.	$c_{0\text{fab}}$	V_{eq} attendu (si dilution $\alpha = 10$)	V_{eq} attendu (si dilution $\alpha = 20$)
18	4.8%	0.80 mol/L	16.0 mL	8.0 mL
36	9.6%	1.61 mol/L	32.2 mL	16.1 mL
48	12.8%	2.14 mol/L	42.8 mL	21.4 mL

4.b – A condition d'avoir bien manipulé, on trouve en général un peu moins que la valeur fabricant, mais cela dépend de l'ancienneté de la solution de javel.

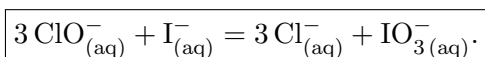
Ceci est à relier au fait que l'ion hypochlorite n'est en fait pas stable thermodynamiquement dans l'eau de Javel : il réagit avec l'eau dans une réaction à la cinétique lente (temps de demi-réaction de l'ordre de plusieurs mois à 20°C et dans l'obscurité, selon la réaction $\text{ClO}^- = \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{Cl}^-$ qui implique les couples ClO^-/Cl^- et $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$).

V Interprétation du protocole à l'aide de diagrammes E-pH

5 – Demi-équations :

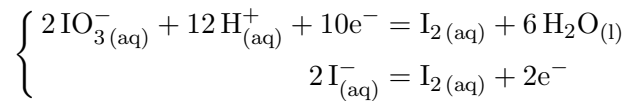


Soit en sommant 3 fois la première et la seconde pour éliminer les électrons :

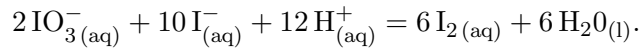


Pour un pH de 11, les domaines de prédominance de $\text{ClO}_{(\text{aq})}^-$ et de $\text{I}_{(\text{aq})}^-$ sont disjoints. La réaction entre les deux est donc thermodynamiquement favorisée.

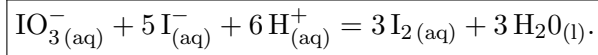
6 – Demi-équations :



Soit en sommant une fois la première et cinq fois la seconde pour éliminer les électrons :



D'où en simplifiant par deux :

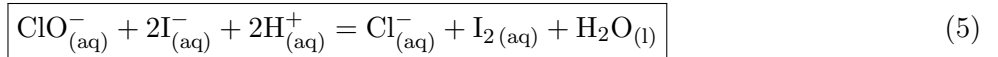


D'après le diagramme E-pH, les ions I^- et IO_3^- n'ont plus de frontière commune pour des pH inférieurs à 7.5 environ.

Ainsi si on acidifie la solution en dessous de ce pH, les ions I^- et IO_3^- réagissent entre eux. Ils forment entre autres du diiode I_2 .

Cette réaction est l'inverse de la réaction de dismutation du diiode : elle est appelée une réaction de médiagation.

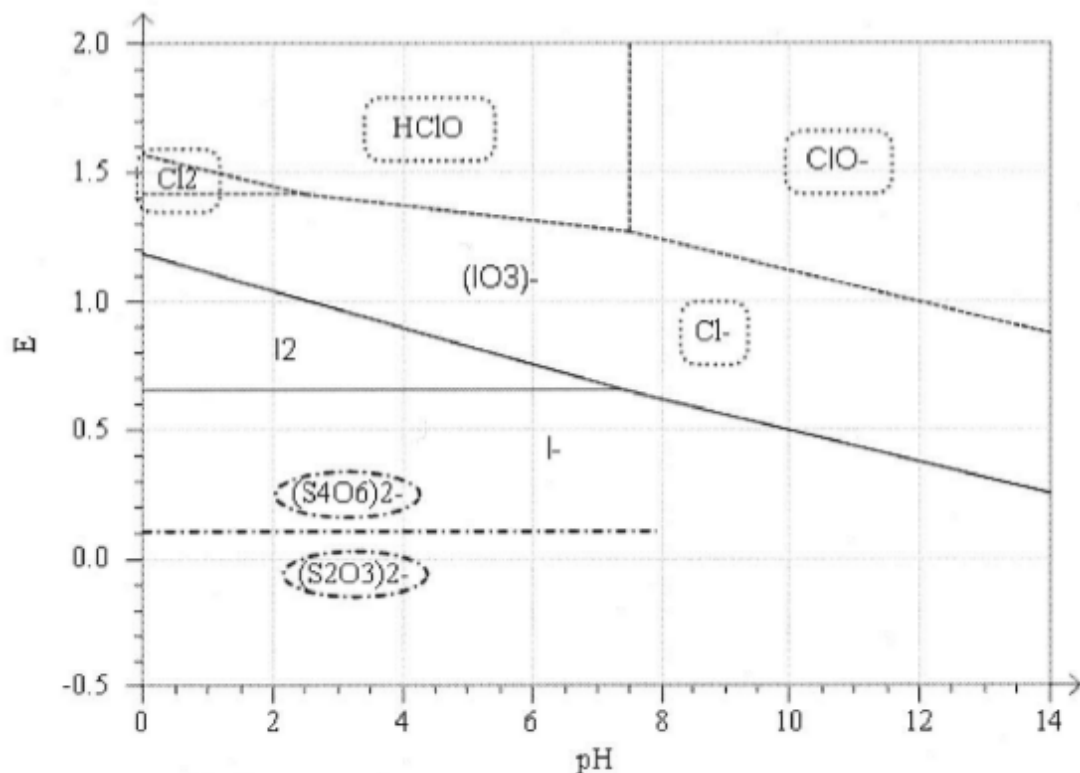
7 – On somme les deux équations précédentes encadrées, et on divise le tout par 3, pour trouver



8 – $\text{I}_{2(\text{aq})}$ et $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})}$ ont des domaines disjoints. La réaction entre les deux est donc thermodynamiquement favorisée.

9 – On peut titrer ClO^- directement par les ions iodures I^- (domaines disjoints), mais il n'y a alors aucun moyen simple de repérer l'équivalence du titrage.

C'est pourquoi on utilise la méthode indirecte de titrage, où on "transforme" d'abord les ions ClO^- à titrer en diiode, qui lui est facile à titrer.



Diagrammes E-pH. La concentration de trace est de 0.1 mol/L.