

# Correction – TP 12 : 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  $n_1 = c_1 \times V_1$ .

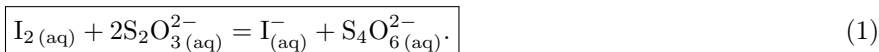
Vu que la réaction consomme un ion  $\text{ClO}^-$  pour une molécule de diiode formée, il y a une quantité de matière de diiode identique, égale à  $n_1 = c_1 V_1$ .

#### 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  $c_0 = \frac{\alpha c_B V_{\text{éq}}}{2V_1}$ .

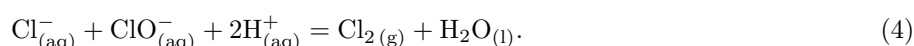
La formule de propagation des incertitudes sur  $c_0$  donne :

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

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  $\frac{\Delta c_0}{c_0} = 2\%$ .

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  $V_0 = 1\text{ L}$  d'une eau de Javel de concentration  $c_0$  en  $\text{ClO}^-$  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  $d^\circ$  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,  $m = 100\text{ g}$  d'eau de Javel correspondent à un volume  $V_0 = m/\rho$ , et donc à une quantité de matière de  $\text{ClO}^-$  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  $\%c.a. = \frac{d^\circ M_{\text{Cl}_2}}{V_m \rho}$ .

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

On trouve donc, par exemple :

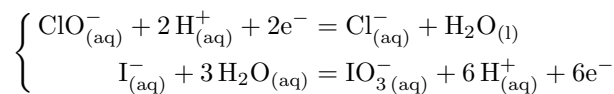
$d^\circ$	%c.a.	$c_{0\text{ fab}}$	$V_{\text{éq}}$ attendu (si dilution $\alpha = 10$ )	$V_{\text{éq}}$ attendu (si dilution $\alpha = 20$ )
18	4.8%	0.80 mol/L	16.0 mL	8.0 mL
36	9.6%	1.61 mol/L	32.2 mL	16.1 mL
48	12.8%	2.14 mol/L	42.8 mL	21.4 mL

**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.

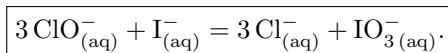
Ceci est à relier au fait que l'ion hypochlorite n'est en fait pas stable thermodynamiquement dans l'eau de Javel : il réagit avec l'eau dans une réaction à la cinétique lente (temps de demi-réaction de l'ordre de plusieurs mois à  $20^\circ\text{C}$  et dans l'obscurité, selon la réaction  $\text{ClO}^-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

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

**5** – Demi-équations :

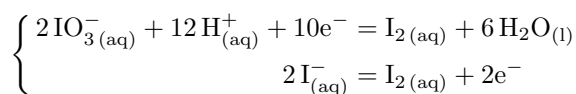


Soit en sommant 3 fois la première et la seconde pour éliminer les électrons :

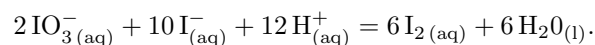


Pour un pH de 11, les domaines de prédominance de  $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$  et de  $\text{I}^-_{(\text{aq})}$  sont disjoints. La réaction entre les deux est donc thermodynamiquement favorisée.

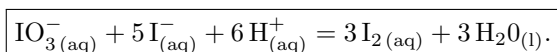
**6** – Demi-équations :



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



D'où en simplifiant par deux :

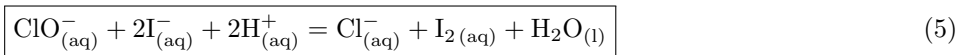


D'après le diagramme E-pH, les ions  $I^-$  et  $IO_3^-$  n'ont plus de frontière commune pour des pH inférieurs à 7.5 environ.

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 médiامتation.

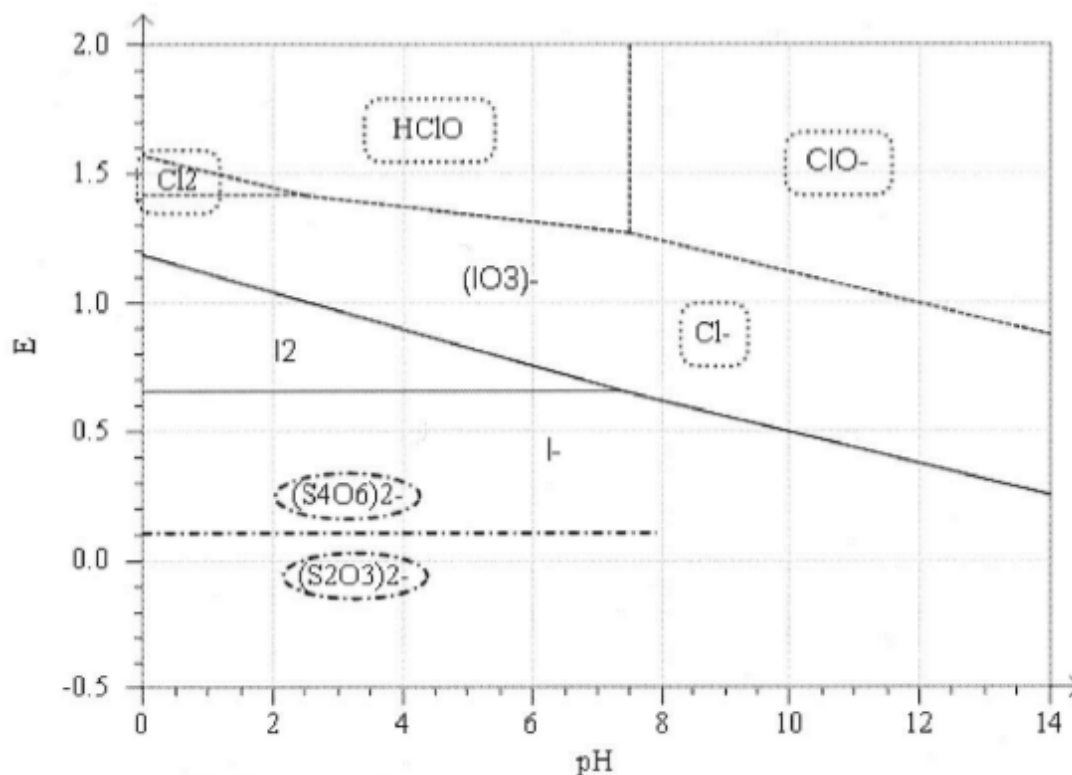
7 – On somme les deux équations précédentes encadrées, et on divise le tout par 3, pour trouver



8 –  $I_{2(aq)}$  et  $S_2O_3^{2-}_{(aq)}$  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.