

# Transformations de la matière

## TP

### TP 29 : Dosage des ions hypochlorites d'une eau de Javel

#### Matériel (par groupe) :

- Eau de javel commerciale ( $\text{Na}_{(\text{aq})}^+ + \text{Cl}_{(\text{aq})}^-$  et  $\text{Na}_{(\text{aq})}^+ + \text{ClO}_{(\text{aq})}^-$ ), à 4,8% soit 18 degrés, concentration  $c_0$  inconnue.
- Burette graduée de 25 mL
- Agitateur magnétique
- Pipettes jaugées de 5 et 10 mL
- Fiole jaugée de 50 mL
- Bêchers de 50 mL et 100 mL
- Éprouvette graduée de 50 mL
- Poubelle

#### Solutions :

- Eau distillée
- Solution d'iodure de potassium ( $\text{K}_{(\text{aq})}^+ + \text{I}_{(\text{aq})}^-$ ), concentration 0,10 mol/L.
- Solution d'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$ ), concentration 1,0 mol/L (**à manipuler avec lunettes**), au distributeur pour un volume de 10 mL.
- Solution de thiosulfate de sodium ( $2 \text{Na}_{(\text{aq})}^+ + \text{S}_2\text{O}_{3(\text{aq})}^{2-}$ ), concentration en ion thiosulfate  $c_B = 0,100$  mol/L.
- Empois d'amidon ou thiodène, utilisé pour repérer l'équivalence du titrage.

#### Objectifs

- Comprendre le principe d'un dosage indirect et en réaliser un.
- Repérer une équivalence dans un titrage colorimétrique.
- Utiliser les diagrammes E-pH pour justifier des choix expérimentaux.

L'eau de Javel est une solution aqueuse de  $\text{Na}_{(\text{aq})}^+ + \text{Cl}_{(\text{aq})}^-$  et  $\text{Na}_{(\text{aq})}^+ + \text{ClO}_{(\text{aq})}^-$ . C'est l'ion hypochlorite  $\text{ClO}_{(\text{aq})}^-$  qui a une action désinfectante. Il s'agit en effet d'un oxydant puissant, qui peut réagir avec des composés organiques et les détruire.

On souhaite ici déterminer la concentration d'une eau de Javel en ions hypochlorites.

## I Expérience

---

Attention, on manipule une solution acide : mettre et garder des lunettes de protection.

### I.1 Dilution de l'eau de Javel

On souhaite diluer l'eau de Javel commerciale 10 fois (donc diviser la concentration des différents ions par 10). On veut un volume final  $V_1' = 50$  mL d'eau de Javel diluée. On notera  $\alpha = 10$  le rapport de dilution.

1 – Proposer un protocole pour effectuer cette dilution. On précisera en particulier le volume  $V_0$  d'eau de Javel commerciale à prélever, et la verrerie à utiliser.

Appeler le professeur avant d'effectuer la dilution.

Dans la suite, on travaille avec la solution diluée. On note  $c_1$  sa concentration en ions hypochlorites  $\text{ClO}^-$  (que l'on cherche).

## 1.2 Titration de l'eau de Javel

Le titrage procède en 3 étapes :

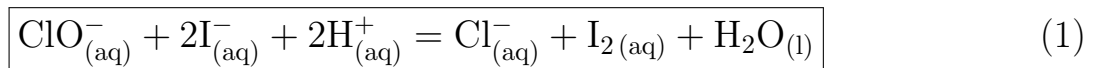
- **Étapes 1 et 2** : il n'existe pas de réaction courante avec les ions  $\text{ClO}^-$  qui soit totale, rapide, unique, et dont on peut facilement repérer l'équivalence. On va donc réaliser un titrage indirect (décrit dans l'exercice III du TD du chapitre 5).

Les étapes 1 et 2 consistent donc à transformer tout  $\text{ClO}^-$  en une espèce chimique facile à titrer, à savoir le diiode  $\text{I}_{2(\text{aq})}$ . Celui-ci sera titré dans l'étape 3, et comme sa quantité de matière est liée à la quantité de matière de  $\text{ClO}^-$  initiale, on en déduira cette dernière.

**Étape 1** : Pour transformer  $\text{ClO}^-$  en diiode, on le fait réagir avec des ions iodures  $\text{I}^-$  introduits en excès. La réaction a lieu en milieu basique car l'eau de Javel est basique, et implique les couples d'oxydoréduction  $\text{ClO}^-/\text{Cl}^-$  et  $\text{IO}_3^-/\text{I}^-$ . Ceci "transforme" les  $\text{ClO}^-$  en  $\text{IO}_3^-$ .

**Étape 2** : Pour atteindre l'objectif initial, il faut encore transformer les ions  $\text{IO}_3^-$  en diiode  $\text{I}_{2(\text{aq})}$ . On réalise ceci en acidifiant la solution. Les ions  $\text{IO}_3^-$  réagissent alors avec les ions  $\text{I}^-$  pour former  $\text{I}_{2(\text{aq})}$ . Les couples en jeu sont  $\text{IO}_3^-/\text{I}_2$  et  $\text{I}_2/\text{I}^-$ .

Les étapes 1 et 2 peuvent se résumer en une équation bilan :

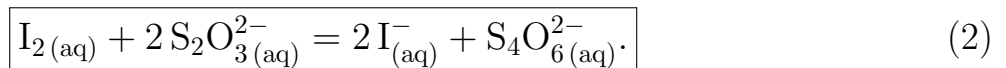


Cette réaction est rapide et quasi-totale.

On a donc transformé les  $n_1$  moles de  $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$  en  $n_1$  moles de  $\text{I}_{2(\text{aq})}$ , que l'on va titrer. Le diiode est orange-brun, d'où la couleur de la solution.

**Remarque** : il faut bien respecter l'ordre des étapes, car si on acidifie d'abord l'eau de Javel, alors les ions  $\text{ClO}^-$  et  $\text{Cl}^-$  sont transformés en dichlore gazeux  $\text{Cl}_2$ , gaz toxique.

- **Étape 3 : titrage du diiode.** On titre le diiode à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium ( $2\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})}$ ), de concentration  $c_B = 0,100$  mol/L. Les couples d'oxydoréduction en jeu sont  $\text{I}_2/\text{I}^-$  et  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ . La réaction de titrage est



Elle est quasi-totale, rapide, unique, et l'équivalence se repère facilement car le diiode en solution aqueuse est orange-brun. La couleur orange-brun disparaît donc lorsque l'équivalence est atteinte, car alors tout le diiode est consommé.

### Question préliminaire

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  $n_1$  d'ions hypochlorites dans ce prélèvement, en fonction de  $V_1$  et  $c_1$ .

Donner également la quantité de matière de diiode présente dans le bécher une fois les étapes 1 et 2 réalisées, en fonction de  $V_1$  et  $c_1$ .

## Protocole

3 – Suivre le protocole ci-dessous.

- Étapes 1 et 2 : introduire dans le bécher, dans l'ordre indiqué :
  - $V_1 = 10,0$  mL de la solution diluée.
  - 30 mL environ de solution d'iodure de potassium de concentration  $0,10$  mol/L (c'est l'étape 1).
  - 10 mL environ d'acide sulfurique de concentration  $1,0$  mol/L (c'est l'étape 2).
- Réaliser le titrage par une solution de thiosulfate de sodium de concentration  $c_B = 0,100$  mol/L.

Pour cela : à mesure que l'on verse la solution de thiosulfate de sodium depuis la burette, le bécher perd progressivement sa coloration (car le diiode est consommé). Lorsqu'il devient jaune très pâle, ajouter quelques gouttes d'empois d'amidon ou de thiodène. Ceci recoloré la solution. Verser alors goutte à goutte le contenu de la burette jusqu'à disparition de la coloration. Tout le diiode est alors consommé.

Si vous ratez l'équivalence, il faut recommencer.

Relever le volume équivalent  $V_{\text{éq}}$ .

## II Exploitation de l'expérience

---

4.a – Rappeler la définition de l'équivalence. Quelle est la relation entre le volume équivalent  $V_{\text{éq}}$ , le volume  $V_1$ , et les concentrations  $c_1$  et  $c_B$  ?

4.b – En déduire l'expression de la concentration initiale  $c_0$  en fonction de  $V_{\text{éq}}$ ,  $V_1$ ,  $c_B$  et du rapport de dilution  $\alpha$ .

Faire l'application numérique.

## III Comparaison avec la valeur du fabricant

---

5.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  $\text{Cl}_{(\text{aq})}^- + \text{ClO}_{(\text{aq})}^- + 2\text{H}_{(\text{aq})}^+ = \text{Cl}_{2(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ .

Quelle est l'expression de la quantité de matière  $n$  de dichlore que peut libérer un volume  $V_0 = 1$  L d'une eau de Javel de concentration  $c_0$  en  $\text{ClO}^-$  ?

Quelle est l'expression du volume  $V$  qu'occupe cette quantité de  $\text{Cl}_{2(\text{g})}$  dans les CNTP (conditions normales de température et de pression, soit  $T = 273$  K et  $p = 1$  atm), sachant que le volume molaire des gaz parfaits dans les CNTP est  $V_m = 22,4$  L/mol ?

En déduire la concentration  $c_{0\text{fab}}$  indiquée par le fabricant.

5.b – Comparer valeur fabricant et valeur expérimentale. Sont-elles compatibles ?

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).

Conclure.

## IV Interprétation du protocole à l'aide des diagrammes

6 – Étape 1 : écrire l'équation de la réaction qui a lieu pendant cette étape. On écrira pour s'aider les demi-équations correspondants aux deux couples en jeu.

Le pH initial de l'eau de Javel est autour de 11. Justifier à partir des diagrammes E-pH que la réaction précédente est thermodynamiquement favorisée.

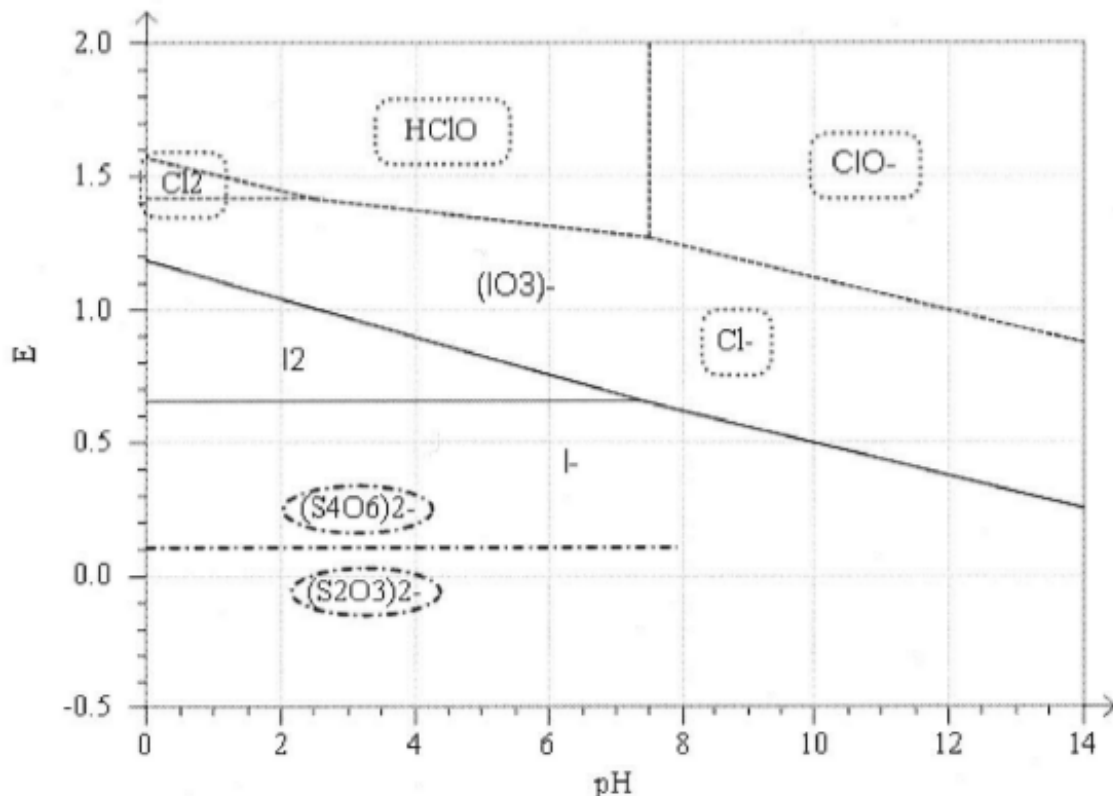
7 – Étape 2 : écrire l'équation de la réaction qui a lieu pendant cette étape. On écrira pour s'aider les demi-équations correspondants aux deux couples en jeu.

D'après le diagramme E-pH, à partir de quel pH les ions  $I^-$  et  $IO_3^-$  ne peuvent-ils plus coexister en solution ? Que se passe-t-il lorsque l'on acidifie la solution en dessous de ce pH ? Comment s'appelle ce type de réaction ?

8 – Étapes 1 et 2 : en additionnant les deux réactions précédentes, montrer que l'on retrouve bien l'équation bilan 1.

9 – Étape 3 : Justifier à partir des diagrammes E-pH que la réaction de titrage est thermodynamiquement favorisée.

10 – Question sur l'intérêt du dosage indirect : pourquoi n'a-t-on pas réalisé le titrage des ions  $ClO^-$  directement par les ions iodures  $I^-$  ? pourquoi est-ce plus pratique de transformer  $ClO^-$  en diiode puis de titrer le diiode ?



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