

## 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.

## But du TP

- Déterminer la concentration en ions hypochlorites  $\text{ClO}^-$  d'une eau de Javel commerciale afin de discuter de sa conservation.

## I Introduction

### Position du problème

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.

### Liste du matériel à votre disposition

- Eau de javel commerciale ( $\text{Na}_{(\text{aq})}^+ + \text{Cl}_{(\text{aq})}^-$  et  $\text{Na}_{(\text{aq})}^+ + \text{ClO}_{(\text{aq})}^-$ ), concentration  $c_0$  inconnue.
- Burette graduée de 50 mL
- Agitateur magnétique
- 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 gants et lunettes**).
- 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.
- Pipettes jaugées de 5 et 10 mL
- Fiole jaugée de 50 mL
- Bêchers de 50 mL et 100 mL
- Poubelle

## II Expérience

### II.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).

## II.2 Titration de l'eau de Javel

Le titrage procède en 3 étapes :

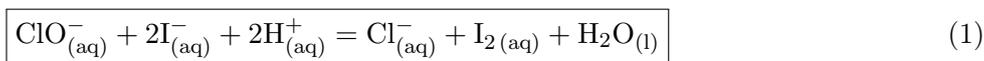
- **Étapes 1 et 2** : il n'existe pas de réaction courante avec les ions  $\text{ClO}^-$  qui soit totale, rapide, unique, et dont on peut facilement repérer l'équivalence.

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  $\text{I}_2/\text{I}^-$ .

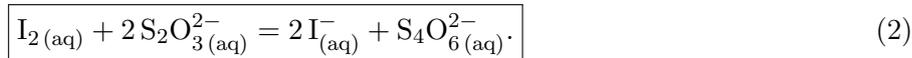
Les étapes 1 et 2 peuvent se résumer en une équation bilan :



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.

- **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  $c_B = 0.100 \text{ mol/L}$ . 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.

### 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  $n_1$  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.

### Protocole

- 3 – Suivre le protocole ci-dessous.

- Étapes 1 et 2 : introduire dans le bécher, dans l'ordre indiqué :
  - $V_1 = 10.0 \text{ mL}$  de la solution diluée.
  - $30 \text{ mL}$  environ de solution d'iodure de potassium de concentration  $0.10 \text{ mol/L}$  (c'est l'étape 1).
  - $10 \text{ mL}$  environ d'acide sulfurique de concentration  $1.0 \text{ mol/L}$  (c'est l'étape 2).
- Réaliser le titrage par une solution de thiosulfate de sodium de concentration  $c_B = 0.100 \text{ mol/L}$ .

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 recolore la solution. Verser alors goutte à goutte le contenu de la burette jusqu'à disparition de la coloration. Tout le diiode est alors consommé.

Relever le volume équivalent  $V_{\text{éq}}$ , et l'incertitude associée.

### III Exploitation de l'expérience

- 4.a – Rappeler la définition de l'équivalence. Quelle est la relation entre le volume équivalent  $V_{\text{eq}}$ , 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  $V_{\text{eq}}$ ,  $V_1$ ,  $c_B$  et du rapport de dilution  $\alpha$ .

Faire l'application numérique. Calculer également l'incertitude associée, à l'aide de la formule de propagation des incertitudes sur  $c_0$ .

On prendra  $\frac{\Delta c_B}{c_B} = 0.5\%$  (qui dépend du matériel utilisé pour préparer la solution titrante),  $\Delta V_1$  tel qu'indiqué sur le matériel que vous avez utilisé (à condition de l'avoir bien utilisé !),  $\Delta V_{\text{eq}}$  tel qu'estimé avant, et  $\Delta\alpha/\alpha = 0.5\%$  (dépend de la précision du matériel utilisé pour la dilution et de votre habileté lors de cette étape).

### IV Comparaison avec la valeur annoncée par le 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.

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

- 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.

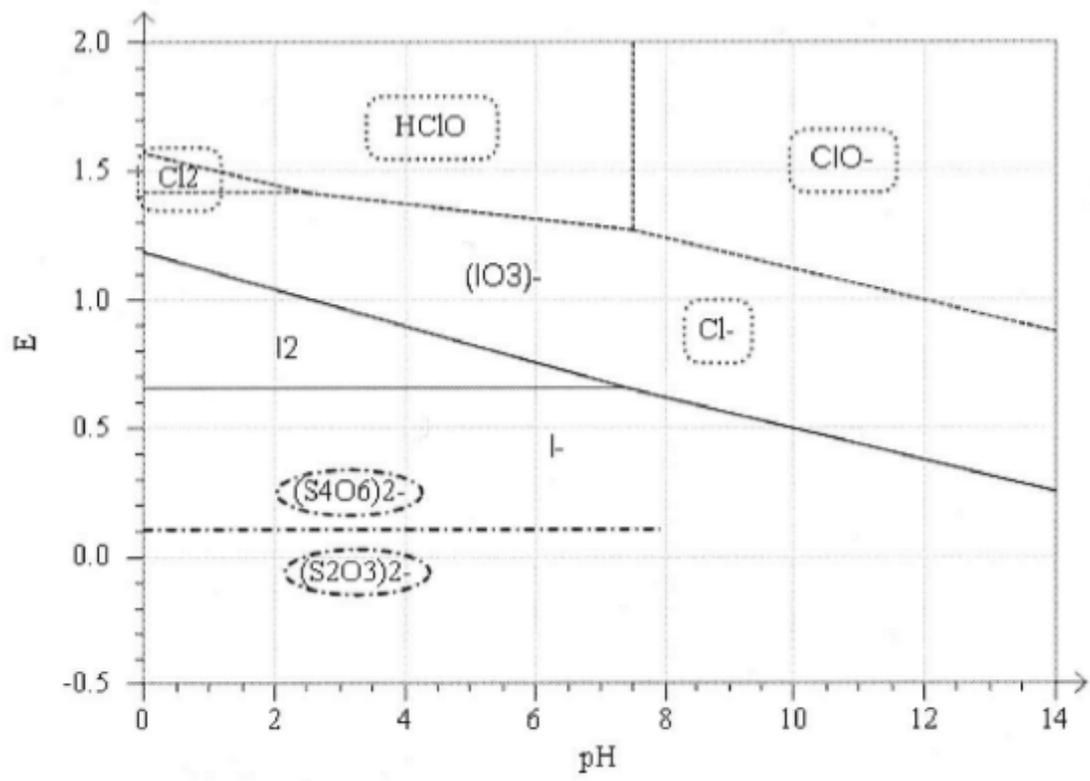
- 7 – Étape 2 : écrire l'équation de la réaction qui a lieu pendant cette étape. On écrira pour s'aider les demi-équations correspondants aux deux couples en jeu.

D'après le diagramme E-pH, à partir de quel pH les ions  $\text{I}^-$  et  $\text{IO}_3^-$  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  $\text{ClO}^-$  directement par les ions iodures  $\text{I}^-$  ? pourquoi est-ce plus pratique de transformer  $\text{ClO}^-$  en diiode puis de titrer le diiode ?



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