

TP : Dosage d'une eau de Javel

But du TP: Déterminer la concentration en ions hypochlorites d'une eau de Javel commerciale en réalisant un dosage indirect, et justifier le protocole à l'aide de diagrammes E-pH.

Matériel :

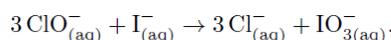
burette de 25 mL,
pipette jaugée de 5 mL,
pipette jaugée de 10 mL,
fiole jaugée de 50 mL,
5 béchers de 100 mL,
agitateur magnétique,
eau de Javel commerciale à 4,8%,
solution de KI à 0,1 mol/L,
solution de H₂SO₄ à 1 mol/L,
solution de Na₂S₂O₃,
empois d'amidon ou équivalent

I. Principe

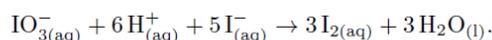
L'eau de Javel est une solution aqueuse constituée d'un mélange d'hypochlorite de sodium ($\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{ClO}^-_{(\text{aq})}$) et de chlorure de sodium ($\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$). L'ion hypochlorite $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ est un oxydant puissant, qui possède des propriétés désinfectantes. On cherche à déterminer sa concentration dans une eau de Javel commerciale.

Le titrage direct n'est pas possible car il n'existe pas de réaction faisant intervenir les ions hypochlorite qui soit totale, rapide, unique, et dont l'équivalence peut facilement être repérée. On va donc réaliser un dosage indirect en 3 étapes :

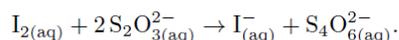
- Étape 1 : On fait réagir les ions $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ sur des ions iodure $\text{I}^-_{(\text{aq})}$ en excès selon la réaction totale :



- Étape 2 : On acidifie le milieu afin de transformer les ions $\text{IO}^-_{3(\text{aq})}$ formé précédemment en diiode $\text{I}_{2(\text{aq})}$, avec les ions iodure $\text{I}^-_{(\text{aq})}$ toujours en excès, selon la réaction totale :



- Étape 3 : On titre le diiode à l'aide des ions thiosulfate $\text{S}_2\text{O}^{2-}_{3(\text{aq})}$ selon la réaction totale :



L'équivalence se repère facilement par la décoloration de la solution, car le diiode qui colore la solution en orange est totalement consommé.

II. Protocole expérimental

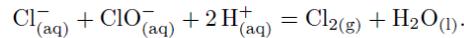
La concentration C_0 en ions hypochlorite de l'eau de Javel commercial est très élevée, on commence donc par la diluer.

1. (*Analyser*) Proposer un protocole expérimental permettant de réaliser une solution de 50 mL d'eau de Javel diluée d'un facteur $\alpha = 10$ par rapport à la solution commerciale.
 - (*Réaliser*) Appeler le professeur pour confirmer votre protocole, puis réaliser la dilution.
 - Pour réaliser les étapes 1 et 2, introduire dans un bécher de 100 mL, dans l'ordre :
 - un volume $V_1 = 10,0$ mL de la solution d'eau de Javel diluée de concentration C_1 ,
 - environ 30 mL d'une solution d'iodure de potassium KI de concentration 0,10 mol/L,
 - environ 10 mL d'une solution d'acide sulfurique H₂SO₄ de concentration 1,0 mol/L.
 - Remplir une burette d'une solution de thiosulfate de sodium Na₂S₂O₃ de concentration $C_2 = 0,10$ mol/L.
 - Réaliser le dosage du diiode sous agitation magnétique. La solution se décolore progressivement au cours du dosage car le diiode est consommé. Lorsque la solution devient jaune pâle, ajouter un peu d'empois d'amidon, afin d'accroître la coloration. Verser alors au goutte à goutte jusqu'à la décoloration totale, correspondant à l'équivalence.
2. (*Valider*) Relever le volume équivalent $V_{\text{éq}}$.

III. Exploitation

- (Valider) Comme les réactions des 3 étapes sont totales, exprimer la concentration C_1 de la solution diluée en fonction du volume équivalent $V_{\text{éq}}$.
- (Valider) En déduire l'expression de la concentration C_0 de la solution concentrée en fonction de $V_{\text{éq}}$, V_1 , C_2 et du rapport de dilution α , puis calculer la concentration obtenue.

Le fabricant indique que le degré chlorométrique de l'eau de Javel est $D = 4,8^\circ$. Le degré chlorométrique correspond au volume (en litres) de dichlore gazeux que peut dégager 1 L d'eau de Javel selon la réaction :

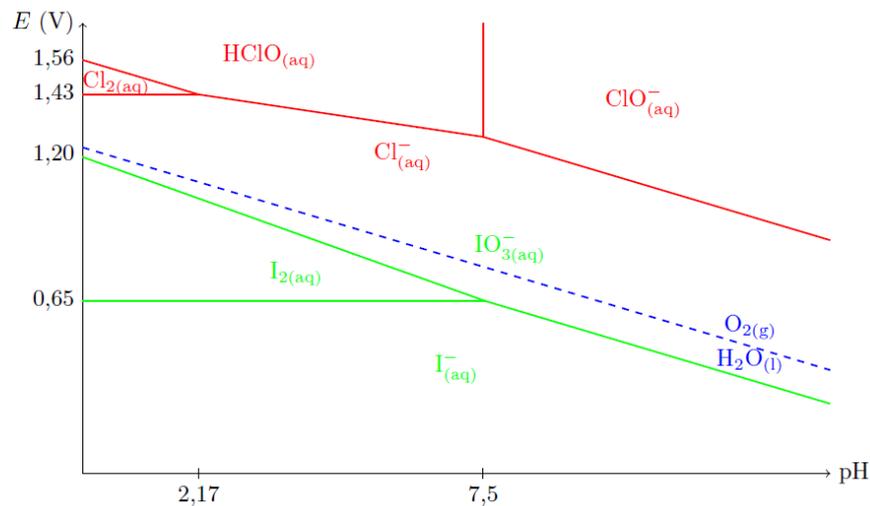


- (Analyser) Déterminer le volume de dichlore gazeux V_{Cl_2} que peut dégager 1 L d'eau de Javel de concentration C_0 en ions $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$. On rappelle que dans les conditions normales de température et de pression ($T = 273\text{ K}$ et $P = 1\text{ atm}$) le volume molaire des gaz parfaits est $V_m = 22,4\text{ L/mol}$.
- (Valider) En déduire la concentration $C_{0,\text{fab}}$ donnée par le fabricant de l'eau de Javel utilisée, et la comparer à votre valeur expérimentale C_0 .

La valeur obtenue expérimentalement est en générale plus faible que celle indiquée par le fabricant, en particulier si l'eau de Javel est ancienne, car l'ion hypochlorite n'est pas stable thermodynamiquement dans l'eau. La cinétique de sa réaction avec l'eau est cependant très lente, ce qui permet de conserver une eau de Javel plusieurs mois à température ambiante.

III. Exploitation à l'aide du diagramme E-pH

On trace ci-dessous une partie des diagrammes E-pH de l'eau, du chlore et de l'iode, avec une concentration de tracé de $0,1\text{ mol/L}$.



- (S'approprier/Analyser) Justifier que le pH de l'eau de Javel est basique.
- (Analyser) Justifier que la réaction de l'étape 1 est favorable thermodynamiquement.
- (Analyser) À partir de quel pH les ions $\text{I}^-_{(\text{aq})}$ et $\text{IO}^-_{3(\text{aq})}$ ne peuvent plus coexister ? Quelle type de réaction se produit lorsqu'on acidifie alors la solution ?
- (Analyser) Pourquoi est-il plus simple de réaliser un dosage indirect en plusieurs étapes et de titrer du diiode, plutôt que de réaliser directement le dosage des ions $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ par les ions $\text{I}^-_{(\text{aq})}$?
- (Analyser) Justifier que l'ion hypochlorite $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ n'est pas stable dans l'eau, et écrire l'équation de sa réaction.

Eléments de correction TP - Dosage d'une eau de Javel

1. Pour obtenir 50 mL d'une solution 10 fois moins concentrée que l'eau de Javel commerciale, on prélève 5 mL de la solution commerciale à l'aide d'une pipette jaugée, que l'on introduit dans une fiole jaugée de 50 mL, et on complète jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.
2. On relève le volume équivalent $V_{\text{éq}}$ lors de la décoloration de la solution.
3. À l'équivalence du dosage, on a $n_{\text{I}_2} = \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{2} = \frac{C_2 V_{\text{éq}}}{2}$.
Comme les ions $\text{I}_{(\text{aq})}^-$ et $\text{H}_{(\text{aq})}^+$ sont en excès, on a $n_{\text{I}_2} = 3 n_{\text{IO}_3^-}$ lors de l'étape 2, et $n_{\text{IO}_3^-} = \frac{n_{\text{ClO}^-}}{3} = \frac{C_1 V_1}{3}$ lors de l'étape 1. Soit au final : $C_1 = \frac{C_2 V_{\text{éq}}}{2 V_1}$.
4. On a $C_0 = \alpha C_1 = \frac{\alpha C_2 V_{\text{éq}}}{2 V_1}$.
5. Une solution de 1 L d'eau de Javel de concentration $C_{0,\text{fab}}$ en ions $\text{ClO}_{(\text{aq})}^-$ produit une quantité de dichlore $n_{\text{Cl}_2} = 1 \times C_0$, soit un volume de dichlore gazeux $V_{\text{Cl}_2} = n_{\text{Cl}_2} V_m = 1 \times C_0 V_m = D$.
6. La concentration donnée par le fabricant est alors $C_{0,\text{fab}} = \frac{D}{V_m}$.
7. Une eau de Javel contenant des ions $\text{ClO}_{(\text{aq})}^-$ et $\text{Cl}_{(\text{aq})}^-$, son pH se situe à la frontière entre les domaines de prédominance de ces deux espèces. Comme cette frontière n'existe que lorsque le pH > 7,5, une eau de Javel est donc un milieu basique.
8. Les ions $\text{ClO}_{(\text{aq})}^-$ et $\text{I}_{(\text{aq})}^-$ ont des domaines de prédominance disjoints, leur réaction est donc favorable thermodynamiquement.
9. Les ions $\text{I}_{(\text{aq})}^-$ et $\text{IO}_{3(\text{aq})}^-$ n'ont plus de frontière commune lorsque le pH inférieur est à 7,5, ils ne peuvent donc plus coexister. En milieu acide, ils réagissent entre eux pour former du diiode, c'est une réaction de médiamutation (c'est l'inverse d'une réaction de dismutation).
10. Le dosage du diiode présente l'avantage d'avoir une équivalence facile à repérer, car la solution se décolore. Le dosage direct des ions $\text{ClO}_{(\text{aq})}^-$ par les ions $\text{I}_{(\text{aq})}^-$ est possible, mais l'équivalence ne peut pas être repérée visuellement.
11. L'ion hypochlorite $\text{ClO}_{(\text{aq})}^-$ n'est pas stable dans l'eau car son domaine de prédominance est disjoint de celui de l'eau. Il réagit alors avec l'eau suivant une réaction lente : $2 \text{ClO}_{(\text{aq})}^- \rightarrow 2 \text{Cl}_{(\text{aq})}^- + \text{O}_{2(\text{g})}$.