

## Titration indirecte de l'eau de Javel

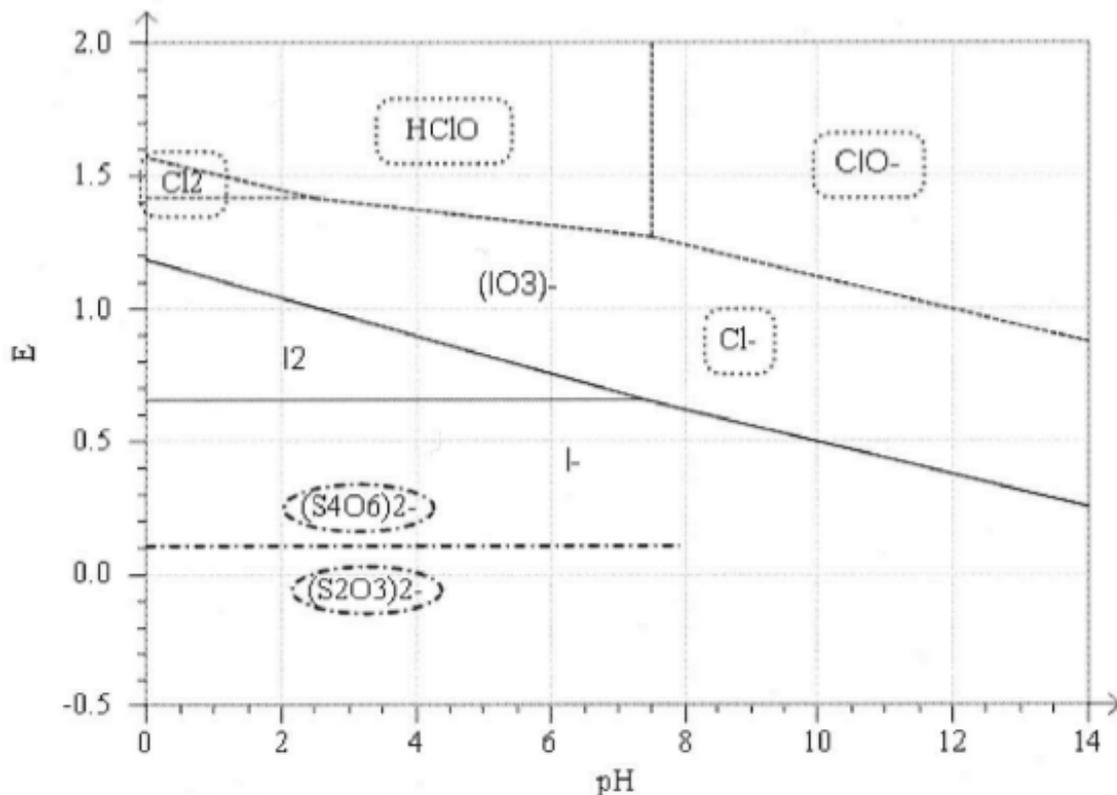
L'eau de Javel est constituée d'ion sodium  $\text{Na}^+$ , chlorure  $\text{Cl}^-$  et hypochlorite  $\text{ClO}^-$  en solution aqueuse. Le "principe actif" est l'ion hypochlorite  $\text{ClO}^-$ , oxydant puissant qui oxyde les espèces constituant les bactéries ou autre. On souhaite vérifier le degré chlorométrique donné sur l'étiquette d'un berlingot d'eau de javel. On part de la solution commerciale que l'on dilue dix fois. Soit  $S_0$  la solution obtenue.

On pourrait titrer  $\text{ClO}^-$  directement par les ions iodures  $\text{I}^-$  (domaines disjoints donc réaction quantitative), 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  $\text{ClO}^-$  à titrer en diiode, qui lui est facile à titrer à cause de sa couleur.

Le principe est donc le suivant. On ajoute un excès d'ions iodure à un volume connu d'eau de Javel. Le diiode obtenu par réaction entre les ions hypochlorite  $\text{ClO}^-$  et iodure  $\text{I}^-$  est ensuite dosé par des ions thiosulfate  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  de concentration connue. La concentration d'ions hypochlorite s'en déduit.

### Données :

- $E^\circ(\text{Cl}_{2(\text{g})}/\text{Cl}^-) = 1,4 \text{ V}$  ;     -  $E^\circ(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-_{(\text{aq})}) = 1,50 \text{ V}$  ;
- $E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,1 \text{ V}$  ;     -  $E^\circ(\text{I}_{2(\text{aq})}/\text{I}^-) = 0,5 \text{ V}$  ;     -  $R = 8,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .



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

## Protocole expérimental du dosage :

Étape 1 : on introduit dans un erlenmeyer  $V_0 = 10,0$  mL de solution  $S_0$ ,  $V_1 = 20$  mL de la solution de iodure de potassium ( $I^-$ ,  $K^+$ ) de concentration  $c_1 = 0,10$  mol/L.

Étape 2 : on introduit 2 mL de solution d'acide chlorhydrique à 5 mol/L.

Étape 3 : on dose ensuite le diiode formé à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium  $Na_2S_2O_3$  de concentration  $c_2 = 0,15$  mol/L, en ajoutant 3 à 4 gouttes d'empois d'amidon. On obtient un volume équivalent  $V_E = 20$  mL.

1 - Sachant que  $ClO^-$  réagit de façon totale avec les ions  $H^+$  pour former du dichlore (toxique), expliquer pourquoi l'ordre des étapes 1 et 2 ne peut pas être inversé (que se passe-t-il si on introduit d'abord l'acide chlorhydrique) ?

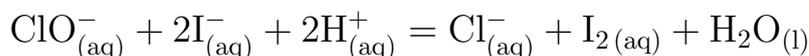
2 - Étape 1 : le pH initial de l'eau de Javel est voisin de 11. Justifier avec les diagrammes E-pH donnés que l'introduction de l'iodure de potassium entraîne la réaction entre les ions  $I^-$  et  $ClO^-$ . Quelles espèces ceci forme-t-il ?

Écrire les demi-équations associées aux couples  $ClO^-/Cl^-$  et  $IO_3^-/I^-$ . Puis en déduire l'équation bilan qui a lieu.

3 - Étape 2 : on verse l'acide chlorhydrique, ceci acidifie la solution à un pH inférieur à 6. Le diagramme E-pH montre alors que les ions  $IO_3^-$  et  $I^-$  ne peuvent plus coexister (justifier pourquoi). La réaction qui a lieu met en jeu les couples  $IO_3^-/I_2$  et  $I_2/I^-$ .

Écrire les deux demi-équations d'oxydoréduction des couples.

4 - En sommant les équations bilans des étapes 1 et 2, en déduire l'équation bilan complète suivante :



5 - On se place à la fin des étapes 1 et 2, lorsque la réaction bilan ci-dessus est totalement réalisée. En déduire alors une relation entre la quantité de matière de diiode présent dans l'erlenmeyer à cet instant, et la quantité de matière de  $ClO^-$  initialement présente. On rappelle que les ions iodure et  $H^+$  ont été introduits en excès.

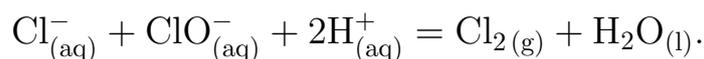
6 - Étape 3 : justifier à l'aide des diagrammes E-pH que les ions thiosulfates  $S_2O_3^{2-}$  réagissent totalement avec le diiode.

Écrire la réaction de dosage du diiode par les ions thiosulfates.

7 - En déduire la concentration d'ions hypochlorite présents dans la solution  $S_0$ .

8 - En déduire la concentration d'ions hypochlorite présents dans la solution commerciale puis le degré chlorométrique de la solution d'eau de javel (voir ci-dessous). Comparer le résultat obtenu à la valeur donnée sur l'étiquette, qui est de 36°.

Définition : le degré chlorométrique  $D$  est le volume, exprimé en litre et mesuré à 0 °C sous un bar, de dichlore que donne l'acidification complète d'un litre d'eau de Javel suivant l'équation :



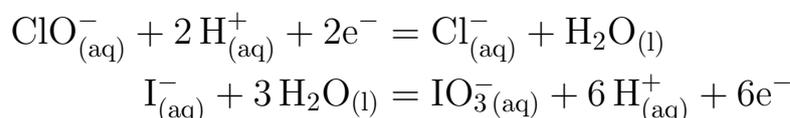
## Correction – Titration indirecte de l'eau de Javel

1 - Si on introduit d'abord l'acide chlorhydrique, les ions  $\text{H}^+$  réagissent avec  $\text{ClO}^-$  pour former du dichlore gazeux selon la réaction donnée par l'énoncé : ce n'est pas ce que l'on veut.

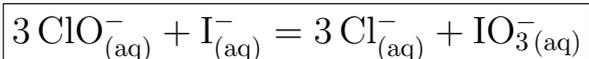
On verse donc d'abord  $\text{I}^-$  pour avoir une première réaction entre  $\text{ClO}^-$  et  $\text{I}^-$  (ceci forme  $\text{IO}_3^-$ , cf question suivante), puis on verse  $\text{H}^+$  pour tout transformer en  $\text{I}_2$ .

2 - Pour un pH voisin de 11,  $\text{I}^-$  et  $\text{ClO}^-$  ont des domaines disjoints : ils réagissent.

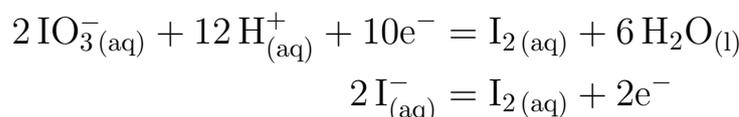
On voit avec le diagramme que  $\text{I}^-$  est oxydé en  $\text{IO}_3^-$  et que  $\text{ClO}^-$  est réduit en  $\text{Cl}^-$ .  
On a les demi-équations :



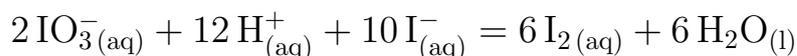
D'où :



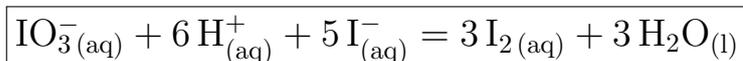
3 - Les domaines de  $\text{I}^-$  et de  $\text{IO}_3^-$  deviennent disjoints à pH inférieur à 7 environ, donc ils ne peuvent plus coexister (c'est une médirotation, inverse de la dismutation).



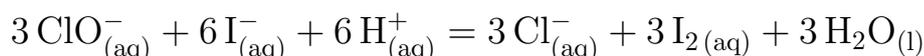
D'où :



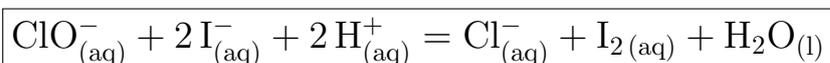
Qu'on simplifie en :



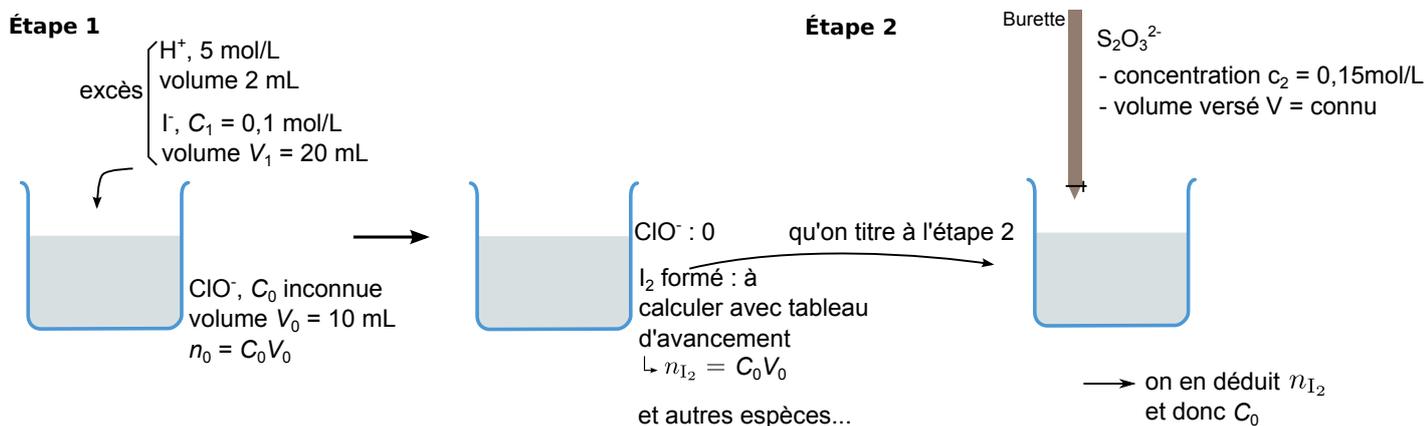
4 - On somme les deux équations bilans encadrées ci-dessus :



Qu'on simplifie en :



5 - Faisons un schéma pour bien comprendre les étapes :



L'énoncé indique que  $I^-$  est introduit en excès. Quant à  $H^+$ , on en introduit  $5 \times 2 \cdot 10^{-3} = 10 \text{ mmol}$ , soit davantage que de  $I^-$  ( $20 \times 0,1 = 2 \text{ mmol}$ ) et il intervient avec le même coefficient stœchiométrique dans l'équation, donc il est aussi en excès.

On a donc :

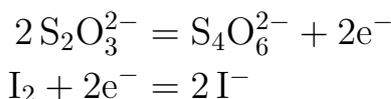
	$ClO^-$	+	$2H^+$	+	$2I^-$	=	$Cl^-$	+	$I_2$	+	$H_2O$
EI	$c_0V_0$		excès		excès				0		
$\xi$	$c_0V_0 - \xi$		excès		excès				$\xi$		
EF	0		excès		excès				$c_0V_0$		

Ainsi dans l'état final  $n_{I_2} = c_0V_0$ .

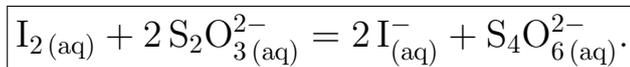
6 - Il s'agit ensuite de titrer  $I_2$  par les ions  $S_2O_3^{2-}$  : ceci permettra de remonter à  $c_0$  puisque  $n_{I_2}$  en dépend.

Cette réaction a bien lieu, car on voit sur le diagramme que ces deux espèces ont des domaines disjoints.

La réaction de titrage implique les couples  $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$  et  $I_{2(aq)}/I^-$  :



D'où :

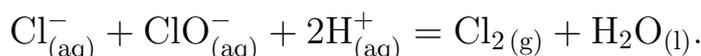


7 - À l'équivalence :

$$\frac{n_{I_2 \text{ initial}}}{1} = \frac{n_{S_2O_3^{2-} \text{ versé}}}{2} \quad \text{soit} \quad c_0V_0 = \frac{c_2V_E}{2} \quad \text{d'où} \quad c_0 = \frac{c_2V_E}{2V_0} = 0,15 \text{ mol/L.}$$

8 - La solution commerciale a été diluée 10 fois, donc sa concentration est  $c = 1,5 \text{ mol/L}$ .

Il faut ensuite en déduire le degré  $D$ . Vu sa définition, il faut calculer la quantité de matière de  $Cl_2$  produit par la réaction totale suivante, pour  $V = 1 \text{ L}$  de solution :



On a initialement  $n_{\text{ClO}^-} = cV = 1,5 \text{ mol}$ .

Ceci produit donc aussi  $n_{\text{Cl}_2} = cV = 1,5 \text{ mol}$  de  $\text{Cl}_2(\text{g})$ .

On a donc un volume de gaz dichlore donné par la loi des gaz parfaits :

$$V_{\text{Cl}_2} = \frac{n_{\text{Cl}_2}RT}{p} = 3,4 \times 10^{-2} \text{ m}^3 = 34 \text{ L.} \quad \text{D'où } \boxed{D = 34^\circ.}$$

C'est proche des  $36^\circ$  indiqués sur l'étiquette. Il est normal de trouver moins, car les ions  $\text{ClO}^-$  ne sont pas stables et disparaissent lentement avec le temps.