

**TPG 22 - Dosage iodométrique de solutions commerciales d'eau de Javel et d'eau oxygénée**

On souhaite doser deux solutions oxydantes commerciales utilisées couramment, par une solution de thiosulfate de sodium considérée comme étalonnée. On exprimera également les concentrations molaires selon les unités d'usage, en se référant aux annexes en fin de sujet, et l'on vérifiera les données fournies par les fabricants.

Couples	$I_2 / I^-$	$S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}$	$HClO / Cl^-$	$Cl_2 / Cl^-$	$H_2O_2 / H_2O$
Potentiels standards à 25°C / $V_{ENH}$	0,54	0,08	1,49	1,36	1,77

**1 - Dosage de l'eau de Javel - Dosage par déplacement : méthode de Bunsen**

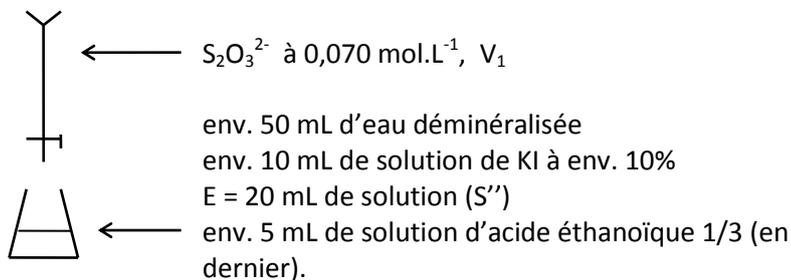
L'eau de Javel est une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium NaClO.

**a- Principe**

En milieu acide éthanoïque, l'acide hypochloreux HClO, en présence d'ions iodure  $I^-$  en excès, est réduit en ions  $Cl^-$  et il y a libération de diiode  $I_2$ . La quantité de diiode formée est déterminée par dosage avec une solution de thiosulfate de sodium étalonnée.

**b-Technique**

On dispose d'une solution d'eau de Javel (S') diluée 10 fois à partir de la solution commerciale (S) (berlingot à 9,6 %). **La solution à doser, notée (S''), sera obtenue par dilution au 1/10 de la solution (S').**



**Réaliser deux essais concordants.  
(précision 1 %).**

**c- Questions :**

**Q1.** Sachant que le couple  $HClO/ClO^-$  a un  $pK_A = 7,5$  et le couple  $CH_3COOH/CH_3COO^-$  un  $pK_a = 4,8$  à 25 °C, quelle réaction se produit lors de l'ajout d'acide éthanoïque dans l'erlenmeyer ? On calculera sa constante thermodynamique d'équilibre.

**Q2.** Ecrire les équations mises en jeu dans ce dosage et vérifier que la réaction de dosage est bien quantitative.

**Q3.** Justifier les conditions opératoires. Calculer notamment les quantités initiales de chaque réactif introduit et vérifier en particulier que les espèces  $I^-$  et  $CH_3COOH$  ont été introduites en excès.

**Q4. a-** Calculer la concentration en ion hypochlorite de la solution d'eau de Javel commerciale (S), le degré chlorométrique et le pourcentage en chlore actif de la dose du berlingot. Se référer à l'annexe 1.

**b-** Comparer vos résultats avec les données fournies par le fabricant.

**c-** Le terme "eau de Javel" est-il le mieux adapté pour décrire la solution commerciale ?

**Q5.** Quelle réaction aurait pu se produire si l'on avait acidifié le milieu avec de l'acide chlorhydrique à la place de l'acide éthanoïque ? Pourquoi veut-on éviter cette réaction ? En déduire les précautions à prendre pour un usage domestique de l'eau de Javel.

## 2 - Dosage de l'eau oxygénée H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par iodométrie

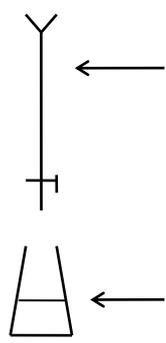
### a- Principe

Il met en jeu les propriétés oxydantes de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> qui réagit avec un excès d'ions iodure pour former I<sub>2</sub>.

*Conditions opératoires* : milieu acide et présence d'un excès d'ions I<sup>-</sup>. La 1<sup>ère</sup> réaction est une réaction lente : attente de 15 min. ou utilisation d'un catalyseur, le molybdate d'ammonium qui, malheureusement, catalyse aussi l'action d'O<sub>2</sub> sur I<sup>-</sup> : il faudrait opérer en atmosphère inerte.

### b- Technique

Dosage d'une eau oxygénée (S<sub>1</sub>) à environ 110 « volume » qui a été diluée 10 fois (solution S<sub>1</sub>') et que vous devrez **diluer 10 fois (solution S<sub>1</sub>'')**.



$S_2O_3^{2-}$  à 0,070 mol.L<sup>-1</sup>, V<sub>2</sub>  
 env. 100 mL d'eau déminéralisée.  
 env. 50 mL d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dilué au 1/5 soit env 3,6 mol.L<sup>-1</sup>.  
 env. 20 mL de solution de KI à env. 10%  
 E = 5 mL de solution d'eau oxygénée (S<sub>1</sub>'') à introduire lentement et en agitant.  
 3 gouttes de catalyseur (200 g/L dans l'eau pure).

**Réaliser deux essais concordants.  
(précision 1,2 %).  
Titrer immédiatement.**

Remarque : après dosage, la solution précédente risque de se recolorer en noir par suite de l'oxydation des ions I<sup>-</sup> en milieu acide, en présence de catalyseur, par l'oxygène de l'air : la première disparition de la coloration marque la fin du dosage.

### c- Questions

**Q6.** Ecrire les équations mises en jeu dans ce dosage et vérifier que la réaction de dosage est bien quantitative.

**Q7.** Calculer la concentration de la solution d'eau oxygénée (S<sub>1</sub>) et le titre en volume de la solution commerciale. Se référer à l'annexe 2. Comparer vos résultats avec les données fournies par le fabricant.

**Q8.** Citer des utilisations de l'eau oxygénée.

**Q9.** L'eau oxygénée est susceptible de se dismuter. Expliquer ce terme et donner l'équation de réaction de dismutation. Calculer sa constante thermodynamique d'équilibre. Pourquoi peut-on quand même conserver des solutions d'eau oxygénée ?

### ANNEXE 1- L'eau de Javel

L'eau de Javel (anciennement « lessive de Berthollet » puis Javel, un ancien village, aujourd'hui quartier de Paris où elle était fabriquée) est **une solution aqueuse d'hypochlorite et de chlorure de sodium**, en présence d'un excès de soude. Sa composition varie en fonction du pH d'utilisation et du temps écoulé depuis sa fabrication. En fonction de sa concentration elle se présente sous forme de concentré de Javel ou d'eau de Javel proprement dite. Son principe actif est, selon le pH, l'ion hypochlorite  $\text{ClO}^-$ , l'acide hypochloreux  $\text{HClO}$  ou le dichlore  $\text{Cl}_2$  en solution.

#### **Définitions du titre d'une eau de Javel**

Le degré chlorométrique (°chl) : donne le pouvoir oxydant d'un litre d'eau de Javel, à 20°C, exprimé en litres de dichlore gazeux sous 1,013 bar et à 0°C que peut libérer 1 L de solution suivant la réaction d'amphotérisation à déterminer. Il correspond au dichlore gazeux utilisé pour fabriquer l'eau de Javel. Cette définition était utilisée essentiellement dans les pays francophones.

Le % de chlore actif : au niveau européen, on a retenu cette définition, anglo-saxonne, du titre d'une eau de Javel. Il rend compte de la quantité totale de « dichlore » utilisé lors de la fabrication de 100 g d'eau de Javel. L'expression « chlore actif » désigne le chlore de l'hypochlorite, de nombre d'oxydation +I, qui est effectivement actif, mais aussi le chlore, de nombre d'oxydation -I, inactif comme oxydant, présent sous forme d'ions  $\text{Cl}^-$ . L'expression chlore actif est donc, malgré son utilisation généralisée en Europe, impropre.

Le % de chlore actif, pour une même qualité d'eau de Javel, dépend de la masse volumique de l'eau de Javel qui elle-même varie avec le mode de préparation de l'eau de Javel. En effet, l'eau de Javel préparée par dilution d'eau de Javel à 24 - 26 % de chlore actif est moins dense (une partie des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  a été retirée) qu'une eau de Javel préparée directement.

La correspondance entre °chl et % de chlore actif peut être obtenue à l'aide de la relation suivante :

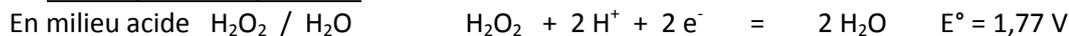
$$\% \text{chlore actif} = \frac{0,3165 \cdot \text{°chl}}{d}$$

avec d = densité de l'eau de Javel

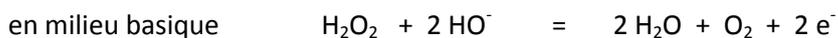
	% de chlore actif	°chl	chlore actif g/L	Densité moyenne	pH
Concentrés de Javel	9,6	34,88 à 33,68	110,56 à 106,78	1,1	12,5
Eau de Javel	2,6	8,51 à 8,43	26,96 à 26,73	1,0	11,5

Normalisation :

- Les concentrés de Javel ont une concentration > 8,5 % de chlore actif.
- L'eau de Javel à une concentration comprise entre 2,5 et 8,5 % de chlore actif.

**ANNEXE 2- L'eau oxygénée : solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène****1-1 Propriétés oxydantes :**

Le pouvoir oxydant est plus important en milieu acide qu'en milieu basique mais les réactions sont plus rapides en milieu basique.

**1-2 Propriétés réductrices :****Définition du titre d'une eau oxygénée**

On se base sur la réaction de dismutation de l'eau oxygénée pour définir le titre en volume d'une eau oxygénée : c'est le volume d' $\text{O}_2$  exprimé en litre et mesuré dans les CNTP que peut libérer un litre de solution en se décomposant suivant cette réaction. Exemple : si  $c = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$ , le titre en volume est 11,2 « volume » soit 11,2 L d' $\text{O}_2$  par L d'eau oxygénée.

NOM :

Feuille de résultats TPG 22

**1 - Dosage de l'eau de Javel. Dosage par déplacement : méthode de Bunsen (précision 1%)**

Essai 1	$V_1 =$	$C_{ClO^-} =$
Essai 2	$V_1' =$	$C_{ClO^-}' =$
Essai 3 (si nécessaire)	$V_1'' =$	$C_{ClO^-}'' =$

$$C_{ClO^-} =$$

$$\text{Degré chlorométrique} =$$

$$\% \text{ de chlore actif} =$$

**2 - Dosage de l'eau oxygénée par iodométrie (précision à 1,2 %)**

Essai 1	$V_2 =$	$C_{H_2O_2} =$
Essai 2	$V_2' =$	$C_{H_2O_2}' =$
Essai 3 (si nécessaire)	$V_2'' =$	$C_{H_2O_2}'' =$

$$C_{H_2O_2} =$$

$$\text{Titre} =$$