

Dosage d'une eau de Javel commerciale

Objectifs

- Déterminer la concentration en ions hypochlorite d'une eau de Javel commerciale, afin de déterminer la quantité d'élément chlore à utiliser dans le traitement de chloration d'une eau de piscine pour assurer une désinfection conforme aux normes.
- Montrer qu'une eau de Javel ne se conserve pas.
- Déterminer le degré chlorométrique d'une eau de Javel commerciale par titrage indirect (iodométrique). Comparaison du résultat avec les indications portées par l'étiquette du produit.

Protocole

Degré chlorométrique et pourcentage

1 degré chlorométrique correspond au volume de dichlore libéré dans les conditions normales de température et de pression par 1 litre d'eau de javel.

Notre réserve, S_0 sera à 12° chlorométriques. Quelle est sa concentration.

On utilise aussi le pourcentage en masse de chlore dans la solution. Attention aux masses volumiques. La solution à 12° chlorométriques a une densité $d=1,054$. Quelle est sa teneur en pourcentage ?

Mode opératoire

- ⊕ Préparer une solution S par dilution de la solution S_0 d'eau de Javel d'un facteur 5.
- ⊕ Placer dans un erlenmeyer, dans l'ordre :
 - 10,00 mL de cette solution diluée,
 - 20 mL de la solution d'iodure de potassium à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.
 - 10 mL d'acide éthanoïque à 1 mol.L^{-1} .
- ⊕ Agiter. Observer l'apparition du diiode.
- ⊕ Placer la solution de thiosulfate de sodium à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ dans la burette.
- ⊕ Verser lentement la solution d'ions thiosulfate. Observer la décoloration progressive de la solution. Vers la fin du titrage la solution prend une teinte jaune pâle.
- ⊕ Ajouter environ 2 mL d'empois d'amidon et continuer « à la goutte » l'addition de la solution d'ions thiosulfate jusqu'à la disparition de la coloration bleue (décoloration de la solution).
- ⊕ Noter le volume V_E de la solution d'ions thiosulfate versée.

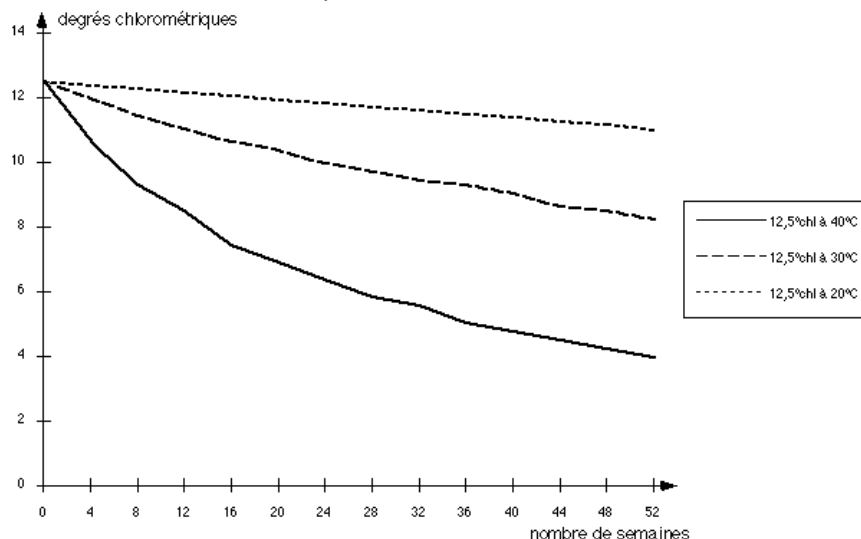
Application

Piscine

Pour une piscine de 12m x 5m x 2m, quelle quantité d'eau de Javel commerciale, exprimée en litres, doit-on introduire pour que la chloration soit conforme aux normes ("chlore libre actif" : 0,4 à 1,4 mg/l) ?

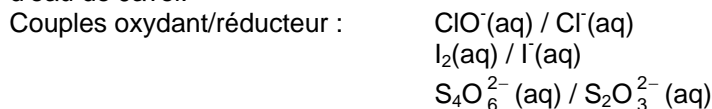
Cinétique

L'eau de Javel se décompose lentement à la lumière et à la chaleur. Quelle est la vitesse de décomposition de l'eau de javel à 20°C ?



Questions

1. Ecrire l'équation de la réaction des ions hypochlorite avec les ions iodure en milieu acide, puis celle du diiode avec les ions thiosulfate. En déduire la concentration molaire en ions hypochlorite de la solution commerciale d'eau de Javel.



2. Confronter les résultats des différents groupes et discuter de l'influence de la date de fabrication et de la lumière sur l'évolution de la décomposition de l'eau de Javel faisant intervenir, en milieu basique, les couples $\text{ClO}^-(\text{aq})/\text{Cl}^-(\text{aq})$ et $\text{O}_2(\text{aq})/\text{H}_2\text{O}$.

- Que se passe-t-il si l'on fait réagir de l'acide chlorhydrique sur l'eau de javel ? Justifier l'emploi de l'acide éthanoïque
- Écrire l'équation de la réaction de l'acide chlorhydrique avec les ions hypochlorite conduisant à la formation de dichlore aqueux.

Les couples oxydant/réducteur mis en jeu sont : $\text{ClO}^-(\text{aq})/\text{Cl}_2(\text{aq})$ et $\text{Cl}_2(\text{aq})/\text{Cl}^-(\text{aq})$.

Sachant que le dichlore aqueux peut donner lieu à : $\text{Cl}_2(\text{aq}) = \text{Cl}_2(\text{g})$, montrer que le dégagement de dichlore gazeux permet de modifier l'état d'équilibre du système ainsi constitué.

- En envisageant la transformation comme totale, déterminer, dans les conditions normales de température et de pression (1013 hPa et 0°C), le volume de dichlore gazeux susceptible d'être libéré par un litre d'eau de Javel mis en présence d'un excès d'acide.
3. Le degré chlorométrique (°chl), utilisé essentiellement dans les pays francophones, est défini comme le volume de dichlore gazeux susceptible d'être libéré dans les conditions normales de température et de pression par un litre d'eau de Javel mis en présence d'un excès d'acide.
- D'après cette définition, déterminer le degré chlorométrique de la solution commerciale dosée.
 - Comparer le résultat expérimental avec l'indication portée par l'étiquette du flacon.
4. Connaissant les dimensions d'une piscine et la qualité de l'eau avec laquelle elle est alimentée, quelle quantité d'eau de Javel commerciale (en litre) doit-on introduire dans cette piscine pour que la chloration soit conforme aux normes ?
- Dimensions de la piscine : longueur 50 m, largeur 24 m, profondeur 4 m,
Alimentée par une eau contenant 50 mg.L^{-1} d'élément azote sous forme ammoniac, eau étudiée dans « Chlore » dans une eau de piscine
- Normes : le traitement de l'eau doit amener à une teneur en « chlore libre » comprise entre 1 et 2 mg.L^{-1} dans la piscine

Evaluation du TP

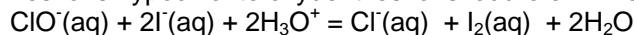
Définition degré chloro

| | | | | |
|-----------------------------------|--------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|------------------------------|
| 1° chlorométrique correspond à | 1 litre de chlore dégagé | 1 mole de chlore par litre | 1 g de chlore actif par litre | 1 mL de chlore par litre |
| 1% de chlore correspond à | 1 g de chlore par litre | 1 g de chlore pour 100 g de solution | | 1 mL de chlore par litre |
| 12° chloro correspondent à | 9,6% | 12,5% | 3,6% | 2,74% |
| Le dosage | | | | |
| C'est un dosage | | | | |
| Direct | indirect | | acido basique | rédox |
| La solution titrante est | | | | |
| Le permanganate | le diiode | | l'iodure de potassium | le thiosulfate |
| Vers la fin du dosage on doit | | | | |
| Ajouter quelques gouttes d'amidon | | | ajouter de l'acide chlorhydrique | verser de la soude |
| Dans le mélange | | | | |
| Les ions iodure sont en défaut | | | l'hypochlorite est en défaut | le diiode est versé en excès |

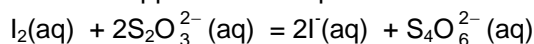
Éléments de réponse

1. Détermination de la concentration molaire en ions hypochlorite, ClO^- , après dilution

- Les ions hypochlorite oxydent les ions iodure en milieu acide :



- Le diiode apparu est titré par les ions thiosulfate :



Pour déterminer la quantité de matière $n(\text{ClO}^-)$, initial) dans l'eau de Javel il faut considérer successivement les deux transformations totales mises en œuvre :

1^{ère} transformation : formation de diiode

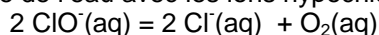
$$n(\text{ClO}^-)$$
, initial) = $n(\text{I}_2)$, final₁)

2^{ème} transformation : dosage du diiode formé

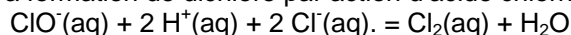
$$\text{à l'équivalence du titrage du diiode : } n(\text{I}_2)$$
, initial₂) = $n(\text{I}_2)$, final₁) = $\frac{1}{2} n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$, ajouté à l'équivalence)

d'où $n(\text{ClO}^-)$, initial) = $\frac{1}{2} n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$, ajouté à l'équivalence) soit $[\text{ClO}^-] = \frac{2,82 \cdot 10^{-2} \cdot V_E}{2 \cdot 10,00}$ expression dans laquelle V_E est le volume versé à l'équivalence, exprimé en mL.

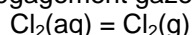
2. Plus la solution est ancienne et plus elle a été exposée à la lumière, plus la concentration en ions hypochlorite est faible car il y a une oxydation lente de l'eau avec les ions hypochlorite selon :



3. Il y a formation de dichlore par action d'acide chlorhydrique sur la solution d'eau de Javel selon :



Il y a dégagement gazeux de dichlore selon :



Le récipient étant ouvert, le dichlore gazeux se dégage, entraînant un déplacement de l'état d'équilibre vers la formation du dichlore aqueux.

Si la transformation peut être considérée comme totale, en présence d'un excès d'acide, tous les ions hypochlorite réagissent : $n(\text{ClO}^-)$, initial) = $n(\text{Cl}_2)$, final)

Dans les conditions normales de température et de pression, le volume V de dichlore gazeux susceptible d'être libéré est $V = n(\text{ClO}^-)$, initial) $\cdot V_m$

où V_m , volume molaire, vaut, dans ces conditions $22,4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$

4. Le degré chlorométrique ($^\circ\text{chl}$) vaut $V = n(\text{ClO}^-)$, initial) $\cdot V_m$

L'étiquette porte souvent la mention : $12 \text{ }^\circ\text{chl}$

Commentaires, compléments

Historique

L'eau de Javel, préparée depuis plus de deux siècles, reste l'un des produits désinfectants les plus efficaces contre les contaminations bactériennes et virales, en particulier celle du SIDA. Par ailleurs, dans le corps humain, son implication dans la cascade d'intermédiaires réactifs fabriqués par les phagocytes pour détruire les agents pathogènes (micro-organismes, parasites, etc.) et défendre l'organisme a été démontrée récemment.

C'est dans les années 1770 que le suédois Scheele découvre un gaz verdâtre par action de l'acide chlorhydrique sur le dioxyde de manganèse. Quarante ans plus tard les travaux de Gay-Lussac en France et de Davy en Angleterre montrent qu'il s'agit d'une nouvelle molécule : le dichlore (du grec chloros : vert). L'observation par Berthollet dans les années 1790 des propriétés décolorantes de ce gaz le conduit à préconiser son emploi en solution (c'est-à-dire sous forme d'eau de chlore) pour le blanchiment des textiles en remplacement de l'étendage sur pré, trop long et trop dépendant des conditions climatiques. Mais l'eau de chlore qui libère facilement du dichlore toxique est d'un emploi délicat et sa concentration en chlore est limitée par la solubilité réduite du dichlore dans l'eau

(2,2 litres de dichlore par litre de solution à 25°C , sous 1,013 bar).

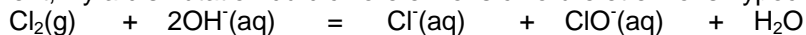
Pour remédier à ces inconvénients, le dichlore a d'abord été dissous dans une solution alcaline d'hydroxyde de potassium. Cette solution de « chlorure décolorant », contenant des ions hypochlorite, reçut le nom d'eau de Javel. Cette réaction chimique (l'hydroxyde de sodium, meilleur marché, remplaçant l'hydroxyde de potassium) reste à la base de la fabrication industrielle des extraits et eaux de Javel.

Synthèse de l'eau de Javel

Industriellement l'eau de Javel est essentiellement obtenue en dissolvant du dichlore gazeux, provenant d'une électrolyse dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium résultant de cette même électrolyse.

Il y a dissolution selon : $\text{Cl}_2(\text{g}) = \text{Cl}_2(\text{aq})$

Chimiquement, il y a dismutation du dichlore en ions chlorure et en ions hypochlorite en milieu basique selon :



Les définitions de la concentration d'une eau de Javel

Degré chlorométrique

Le degré chlorométrique (°chl) indique 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. Il correspond au dichlore gazeux utilisé pour fabriquer l'eau de Javel. Cette définition est utilisée essentiellement dans les pays francophones. Un litre d'eau de Javel de dilution courante (12°chl) peut, en milieu acide libérer 12 litres de dichlore gazeux ou, en milieu acide, possède sensiblement la même action décolorante que douze litres de dichlore.

Pourcentage de chlore actif - Chlore actif

C'est cette définition qui a été retenue au niveau européen. Il rend compte, comme le degré chlorométrique, de la quantité totale de dichlore utilisé lors de sa fabrication. Toutefois, le pourcentage de chlore actif, pour une même qualité d'eau de Javel dépend de sa masse volumique qui, elle-même, varie avec le mode de préparation. En effet, la solution préparée par dilution d'eau de Javel à 25 % de chlore actif est moins dense (une partie des ions Na^+ et Cl^- a été retirée) qu'une eau de Javel préparée directement.

Par ailleurs, l'expression *chlore actif* désigne le chlore de l'hypochlorite, qui est effectivement actif, mais aussi le chlore, inactif comme oxydant, présent sous forme d'ions chlorure Cl^- . L'expression chlore actif est donc, malgré son utilisation généralisée en Europe, impropre.

Les concentrations obtenues industriellement sont généralement de 12,5 à 13% de chlore actif et ces solutions sont dénommées *extraits*. Le terme extrait est réservé aux solutions titrant au moins 10,7 % de chlore actif, les solutions de titre inférieur étant appelées eaux de Javel. La concentration des extraits peut atteindre 25 % de chlore actif : dans ce cas le chlorure de sodium contenu précipite en partie et est retiré de la solution. L'hypochlorite de sodium se présente toujours sous forme d'une solution, bien que le sel hydraté ait été isolé, mais c'est un solide instable qui ne peut être commercialisé sous cette forme.

Le tableau ci-dessous donne pour une eau de Javel et pour un extrait les correspondances entre les définitions.

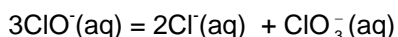
Correspondance entre degré chlorométrique et pourcentage de chlore actif

| | Extrait de Javel | Eau de Javel |
|-----------------------------|------------------|---------------|
| Degré chlorométrique | 48 | 12 |
| Pourcentage de chlore actif | 12,51 à 12,97 | 3,61 à 3,65 |
| Chlore actif | 152,16 g/L | 38,04 g/L |
| Densité moyenne | 1,216 à 1,173 | 1,054 à 1,043 |
| pH | 12,5 | 11,5 |

Précautions à prendre pour l'utilisation de l'eau de Javel

Compte-tenu de ses propriétés chimiques, des précautions doivent être prises pour conserver l'eau de Javel : durée d'utilisation réduite, température peu élevée.

Une élévation de température au-dessus de 40 °C se traduit par une dismutation des ions hypochlorite en ions chlorure et chlorate selon la réaction :



En conséquence, l'eau de Javel doit être conservée à l'abri de la chaleur et utilisée à froid. L'eau de Javel oxyde son solvant, l'eau, mais la réaction est lente.

Deux risques peuvent se présenter lors de l'emploi de l'eau de Javel :

- le contact avec la peau et les muqueuses : le pH basique de l'eau de Javel, compris entre 11,5 et 12,5 et donc son action caustique sur la peau et dans les yeux impose un rinçage immédiat et abondant. Quant aux allergies de contact, elles sont devenues rares depuis l'élimination du dichromate ;
- la production de dichlore lors d'une diminution de pH de l'eau de Javel. Cette baisse de pH peut, dans la vie courante se produire lorsque l'eau de Javel est en contact avec des acides (détartrants ménagers pour toilettes).

Action désinfectante et bactéricide de l'eau de Javel

On attribue, en grande partie, le pouvoir bactéricide d'un réactif à son pouvoir oxydant. Or, il n'y a pas en solution aqueuse de corrélation entre les deux : les ions iodate, de fort pouvoir oxydant, ne sont pas bactéricides alors que le bleu de méthylène, de faible pouvoir oxydant, l'est. En fait le pouvoir oxydant ne suffit pas, il faut aussi que le

réactif puisse traverser les membranes biologiques pour agir. En conséquence les espèces neutres (ClOH) sont plus efficaces que les espèces chargées (ClO^-).

Possibilité de compléter cette manipulation par une activité (expérimentale ou sous forme d'exercice) sur la dilution

Diluer la solution commerciale d'eau de Javel au 1/100.

On dispose pour cela d'une fiole jaugée de 500 mL, de pipettes de 5, 10 et 20 mL.

Préparer 100 mL de solution de thiosulfate de sodium $2,82 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ à partir d'une solution de concentration molaire $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ de thiosulfate de sodium.

On dispose pour cela d'une fiole jaugée de 100 mL et d'une burette graduée de 50 mL.

Références bibliographiques

De larges extraits de la première publication citée ci-dessous sont reproduits ou adaptés dans la rédaction de ce document.

DURLIAT G., VIGNES J.-L., JOFFIN J.-N., L'eau de Javel : sa chimie et son action biochimique. BUP n°792, Vol. 91, mars 1997, p. 451-471.

DURLIAT G., LOGNON S., VIGNES J.-L., Expériences sur l'eau de Javel. BUP n°792, Vol. 91, mars 1997, p. 473-484.

Matériel et produits

Fiole jaugée de 500 mL

Erlenmeyer de 100 mL

Pipettes de 5 mL, 10 mL et 20 mL

Pipette graduée de 1 mL

Burette de 25 mL

Solution commerciale d'eau de Javel (à 12°chl) diluée au 1/100

Solution d'iodure de potassium de concentration massique 100 g.L^{-1}

Acide acétique¹ pur (dans un flacon compte-gouttes)

Solution de thiosulfate de sodium de concentration molaire $2,82 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ($1/35,5 \text{ mol.L}^{-1}$)²

Empois d'amidon

Répartir parmi les binômes les eaux de Javel d'âge et de conservation différents..

¹L'acide acétique doit être employé de préférence à l'acide chlorhydrique car l'eau de Javel contient toujours des ions chlorate, ClO_3^- , résultant de la dismutation des ions hypochlorite ; en milieu fortement acide, ces ions oxydent les ions iodure.

² La concentration molaire est celle de la solution utilisée pour déterminer la teneur en chlore (exprimée en g) dans le cadre d'un contrôle qualité.

Le tableau nous permet de déterminer approximativement la masse volumique des solutions d'eau de Javel (préparées à partir de la solution à 50°chl.) en supposant la masse volumique égale à la densité à 20°C :

- 12,5 % = 48°chl. : masse volumique = 1,216 kg·dm⁻³
- 9,82 % = 36°chl. : masse volumique = 1,162 kg·dm⁻³ (nouvelle forme de commercialisation)
- 3,61 % = 12°chl. : masse volumique = 1,054 kg·dm⁻³
- 2,74 % = 9°chl. : masse volumique = 1,040 kg·dm⁻³ (nouvelle forme de commercialisation)

On en déduit, à partir des données précédentes,

que la solution d'eau de Javel à 36° chlorométriques libère 114,1 g de dichlore par dm³ donc pour 1,162 kg. 100 g libèrent 9,8 g de dichlore, donc que le % de chlore actif est de 9,8 valeur égale aux 9,8 % annoncés.

De la même façon, la solution d'eau de Javel à 12° chlorométriques est à 3,61 % soit 3,6 %.

Le tableau ci-dessous rassemble les différentes données pour la conversion entre unités et permet d'effectuer facilement les calculs nécessaires POUR DES SOLUTIONS DILUÉES :

| °chlorométriques | mmol·dm ⁻³ de ClO ⁻ | g·dm ⁻³ en Cl ₂ (M = 70,9 g·mol ⁻¹) | g·dm ⁻³ en ClO ⁻ (M = 51,5 g·mol ⁻¹) | g·dm ⁻³ en Na ⁺ ,ClO ⁻ (M = 74,4 g·mol ⁻¹) | % de chlore actif (SOLUTION DILUÉE) |
|------------------|---|---|--|---|-------------------------------------|
| 1,00 | 44,6 | 3,17 | 2,30 | 3,32 | 0,316 |
| 3,16 | 141,0 | 10,00 | 7,26 | 10,50 | 1,00 |
| 0,30 | 13,4 | 0,95 | 0,69 | 1,00 | 0,10 |
| 0,44 | 19,4 | 1,38 | 1,00 | 1,45 | 0,14 |
| 0,32 | 14,1 | 1,00 | 0,73 | 1,05 | 0,10 |
| 0,022 | 1,00 | 0,071 | 0,051 | 0,074 | 0,007 |