

Objectifs :

- Déterminer le pourcentage de chlore actif d'une eau de Javel commerciale.
- Interpréter le procédé industriel de production de cette eau de Javel.

Capacités mises en œuvre :

- Prévoir qualitativement ou quantitativement le caractère thermodynamiquement favorisé ou défavorisé d'une réaction d'oxydo-réduction à partir des potentiels standard des couples.
- Mettre en œuvre une réaction d'oxydo-réduction pour réaliser une analyse quantitative en solution aqueuse.
- Mettre en œuvre des réactions d'oxydoréduction en s'appuyant sur l'utilisation de diagrammes potentiel-pH.
- Réaliser un dosage indirect
- Indicateurs colorés de fin de titrage.

Matériel :

- solution diluée d'eau de Javel commerciale
- solutions titrantes de iodure potassium $K^+ + I^-$ à $c_I = 1,00(5) \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, de thiosulfate de sodium $Na^+ + S_2O_3^{2-}$ à $c_S = 1,000(5) \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
- solution d'acide acétique pur (« glacial ») CH_3CO_2H à $c_{\text{gl}} = 17,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- thiodène®, empois d'amidon dans une solution d'urée ($CO(NH_2)_2$), utilisé comme indicateur coloré (bleu) de la présence de I_2 ; il est incolore en présence de I^- ,
- burette, pipette jaugée de 5mL, erlenmeyer ou bécher, agitateur magnétique, papier pH

On précisera les nombres d'oxydation de toutes les espèces rencontrées. On calculera les constantes de toutes les réactions entrant en jeu.

I Principe du dosage**I.1 Eau de Javel**

L'eau de Javel est un mélange équimolaire d'hypochlorite de sodium $NaClO$ et de chlorure de sodium $NaCl$ en solution aqueuse. Elle est produite par dismutation du dichlore Cl_2 en ions hypochlorite ClO^- et chlorure Cl^- dans une solution de $NaOH$.

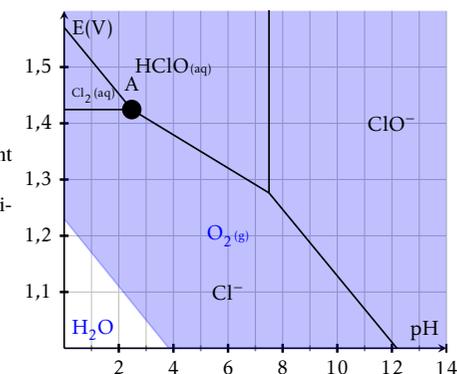
Sa concentration est caractérisée par le « degré chlorométrique de Gay-Lussac » défini comme le volume maximal de $Cl_{2(g)}$ qui peut être dégagé par un litre d'eau de Javel dans les conditions normales de température et de pression ($\theta = 0^\circ\text{C}$; $P = 1,013 \text{ bar}$). On utilise également le « pourcentage de chlore actif », masse de dichlore $Cl_{2(g)}$ formé dans les mêmes conditions pour 100g d'eau de Javel.

I.2 Propriétés redox

On donne ci-contre le diagramme de Pourbaix de l'élément chlore Cl, superposé à celui des formes redox de l'eau.

On donne également les potentiels standard des couples utilisés dans le dosage :

couple	$E^\circ(\text{Ox}/\text{Red})$
$S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$	0,080V
I_2/I^-	0,536V



Le diagramme est tracé pour une concentration totale en élément Cl de $c_0 = 1 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et équirépartition de l'élément Cl sur la frontière entre deux domaines.

Questions :

- Déterminer les potentiels standard des couples ($HClO_{(aq)}/Cl_{2(aq)}$) et ($Cl_{2(aq)}/Cl^-$)
- Le potentiel standard du couple ($Cl_{2(g)}/Cl^-$) est de 1,360V. En déduire la constante de l'équilibre :



- Déduire de ces grandeurs la solubilité de $Cl_{2(g)}$ dans une eau à $pH = 12$
- Pourquoi l'eau de Javel est-elle instable à long terme ? Quels sont les produits de sa décomposition ? En quoi cette décomposition est-elle un avantage pour son utilisation comme désinfectant ?
- Déterminer le pK_a du couple $HClO_{(aq)}/ClO^-$. Pourquoi n'utilise-t-on pas un dosage acidobasique ?

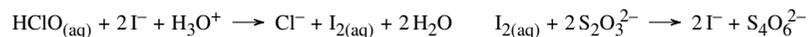
II Dosage**II.1 Dosage indirect**

Pour titrer la solution en ions hypochlorite ClO^- , on utilise un dosage dit *indirect*. Dans ces dosages, l'espèce à doser X est d'abord transformée, par une réaction *rapide et totale* avec une espèce Y en une autre espèce Z qu'on dose ensuite. Il existe deux méthodes :

- On peut transformer X en Z par un excès de Y et doser ensuite les Z formés.
- On peut transformer X en Z par une quantité mesurée précisément de Y en excès et doser ensuite les Y restant. On parle alors de dosage en retour.

II.2 Protocole de dosage de l'eau de Javel

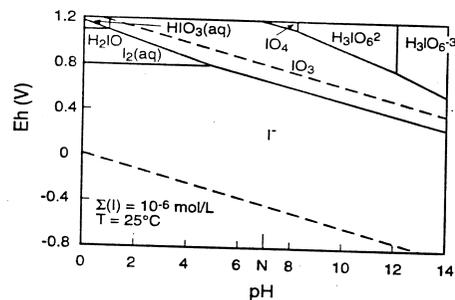
On utilise les réactions suivantes :



Questions :



- Proposer un protocole de dosage colorimétrique indirect de l'acide hypochloreux HClO . S'agit-il d'un dosage en retour ?
- Doit-on mesurer précisément la quantité d'iodure de potassium utilisée ?
- Pourquoi ne peut-on pas réaliser un dosage colorimétrique direct ?
- On a représenté sur la figure ci-contre le diagramme de Pourbaix de l'iode. Justifier qu'on doit travailler en milieu légèrement acide.



Remarque : En milieu trop acide, on peut observer la dismutation de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ en SO_2 et S

III Degré chlorométrique

Manipulations :

- Mesurer le pH de la solution d'eau de Javel diluée.
- Mettre en œuvre le protocole proposé. On utilisera les volumes suivants :
 - 5,00 mL de la solution d'eau de Javel diluée,
 - environ 15 mL de la solution d'iodure de potassium,
 - environ 2 mL d'acide acétique : on vérifiera que la solution est légèrement acide,
 - on agitera bien le mélange.

Exploitation :

- Calculer la concentration, notée c_0 de la solution d'eau de Javel diluée en ions hypochlorites ClO^- .
- En déduire le degré chlorométrique de l'eau de Javel commerciale. Comparer à la valeur indiquée par le fabricant.

IV Production de l'eau de Javel

Questions :

Utiliser le diagramme de Pourbaix de l'élément chlore Cl pour :

- Proposer une réaction de production de l'eau de Javel à partir de dichlore $\text{Cl}_{2(\text{g})}$. Pourquoi utilise-t-on une solution basique ? Le schéma de la figure 1 illustre le procédé utilisé industriellement pour cette synthèse.

- Proposer une méthode de production de $\text{Cl}_{2(\text{g})}$ par électrolyse d'une solution de NaCl . Quelle doit être la tension minimale à appliquer ?
- En déduire une méthode de production de l'eau de Javel à partir d'une solution de $\text{NaCl}_{(\text{s})}$. Comment suffit-il de modifier le procédé de la figure 1 ?

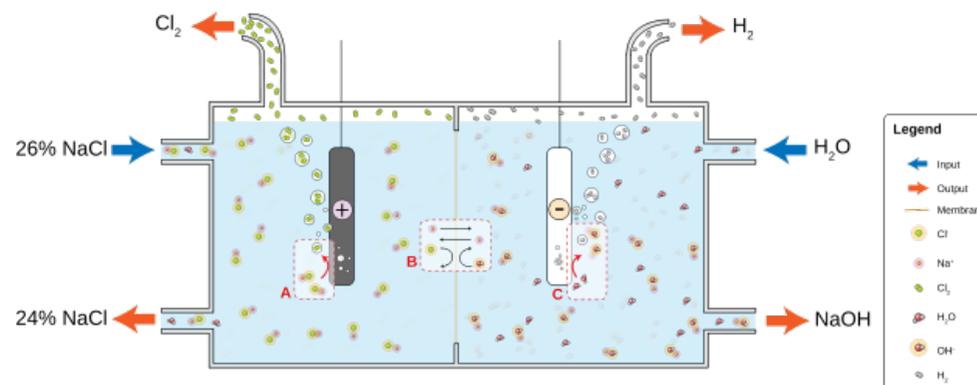


Fig. 1 : Procédé de synthèse[1] de $\text{Cl}_{2(\text{g})}$ et $\text{H}_{2(\text{g})}$ à partir d'une saumure de $\text{NaCl}_{(\text{s})}$ en utilisant une membrane ne laissant circuler que les cations Na^+ .

Références

- [1] "Chloralkali membrane" by Jkwchui - Based on * Bommaraju, Tilak V.; Orosz, Paul J.; Sokol, Elizabeth A.(2007). "Brine Electrolysis." Electrochemistry Encyclopedia. Cleveland : Case Western Reserve University.MSN Encarta. "Chloralkali Electrolysis." Archived 2009-10-31. Licensed under CC BY-SA 3.0 via Commons - https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Chloralkali_membrane.svg#/media/File:Chloralkali_membrane.svg