

## Expériences sur l'eau de Javel\*

par Guy DURLIAT, Sophie LOGNON

Département de biochimie

ENS de Cachan - 61, avenue du Président Wilson - 94235 Cachan Cedex

et Jean-Louis VIGNES

Département de chimie

ENS de Cachan et CECM-CNRS - 94400 Vitry-sur-Seine



Nous présentons dans cet article quatre expériences sur l'eau de Javel. La première, qualitative, est destinée à montrer qu'une expérience classique réalisée en tube à essai - l'oxydation des ions  $\text{Fe}^{2+}$  en  $\text{Fe}^{3+}$  par les ions  $\text{ClO}^-$  - peut donner lieu, dans certaines conditions expérimentales, à un échec car, à cette réaction, se superposent simultanément diverses autres réactions.

Les seconde et troisième, quantitatives, permettent de suivre, au cours du temps, la décomposition d'une eau de Javel en mesurant le dégagement de dioxygène à l'aide d'un outil employé couramment par les enseignants des sciences de la vie et de la terre : l'électrode à oxygène.

La dernière, permet de montrer par spectrophotométrie, la nature des divers constituants de la liqueur de Dakin, antiseptique à base d'eau de Javel, et éventuellement d'effectuer leur dosage.

### 1. OXYDATION DES IONS $\text{Fe}^{2+}$

Les valeurs des potentiels standard des couples  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{ClO}^-/\text{Cl}^-$  [1] montrent que l'ion  $\text{ClO}^-$  oxyde  $\text{Fe}^{2+}$  en  $\text{Fe}^{3+}$ . Du fait du pH basique de l'eau de Javel simultanément à l'oxydation, l'hydroxyde  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  précipite (son pH de début de précipitation est d'environ 2). Nous allons montrer que cette expérience présente, lors de sa réalisation, divers écueils faciles à éviter.

---

\* Une partie de ces expériences a été publiée dans le dossier «Eaux de Javel» de «l'Opéron», XXI n° 2.

Matériel et produits

- Tubes à essai.
- Tubes à dégagement munis d'un bouchon à un trou s'adaptant sur les tubes à essai.
- Extrait de Javel à 12,5 % de chlore actif (48°chl.).
- Extrait de Javel dilué dix fois.
- Solution aqueuse d'indigo très diluée ou solution de KI environ  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  et empois d'amidon.
- Solution de sel de Mohr à  $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$  préparée de façon classique avec 1 mL d'acide sulfurique concentré pour un litre de solution.
- Sel de Mohr :  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Expériences

Pour chacune des expériences, immédiatement après avoir mis les réactifs en présence, placer le tube à dégagement contenant soit la solution d'indigo soit celle de KI amidonné.

- *Expérience n° 1* : placer dans un tube à essai 10 mL de solution de sel de Mohr puis 10 mL d'extrait de Javel dilué.
- *Expérience n° 2* : placer dans un tube à essai 0,07 g de sel de Mohr, 10 mL d'eau distillée (soit une solution  $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ ) puis 10 mL d'extrait de Javel dilué.
- *Expérience n° 3* : placer dans un tube à essai 10 mL de solution de sel de Mohr puis 10 mL d'extrait de Javel.
- *Expérience n° 4* : placer dans un tube à essai 0,07 g de sel de Mohr, 10 mL d'eau distillée puis 10 mL d'extrait de Javel.

Observations

Expérience	Dégagement gazeux	Décoloration indigo	Précipité rouille
1	faible	en quelques minutes	non
2	très faible	non	oui
3	oui	oui	oui
4	faible	non	oui

Tableau 1

### Interprétation

L'expérience n° 1 ne permet pas de mettre en évidence la formation de Fe (III) car l'acidité d'une solution de sel de Mohr (on ajoute souvent de l'acide sulfurique pour la stabiliser) est telle que, après ajout d'eau de Javel, le pH n'est pas suffisant pour précipiter l'hydroxyde de fer (III). Pour éviter cela il faut utiliser une solution de sel de Mohr fraîchement préparée sans ajout acide (expérience n° 2).

Les dégagements gazeux sont de nature différentes selon les expériences.

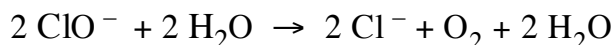
Pour les expériences n°s 1 et 3, la décoloration de l'indigo (ou la coloration d'une solution de KI amidonné) montre qu'il se dégage principalement du dichlore (la présence simultanée de dioxygène n'est pas à exclure). Ce dégagement est à relier à l'acidité du milieu [1].

Pour les expériences n°s 2 et 4, le dégagement gazeux est principalement du dioxygène provenant de l'oxydation de l'eau catalysée par la présence des ions du fer (voir ci-après). Le dégagement obtenu peut être plus facilement observé en utilisant 0,7 g de sel de Mohr. Pour ces expériences il est préférable d'employer une solution d'indigo plutôt qu'une solution de KI amidonné car la présence de traces de dichlore entraîne une légère coloration de cette dernière.

En conclusion, lors d'une expérience simple - oxydation de Fe (II) en Fe (III) par  $\text{ClO}^-$  - la présence simultanée d'autres réactions (précipitation, déplacement d'équilibre acido-basique, oxydation de l'eau catalysée par un produit formé) peut compliquer l'interprétation.

## **2. ÉTUDE À L'AIDE D'UNE ÉLECTRODE À OXYGÈNE DE LA DÉCOMPOSITION DE L'EAU DE JAVEL**

Les ions hypochlorites de l'eau de Javel sont susceptibles d'oxyder l'eau de cette dernière en donnant un dégagement de dioxygène, le bilan de la réaction étant le suivant [1] :



Cette réaction est lente ce qui permet de conserver l'eau de Javel pendant une durée raisonnable - quelques mois. Toutefois, la vitesse d'oxydation peut être considérablement augmentée par action d'un rayonnement UV ou par ajout d'un catalyseur [1].

### Matériel

#### Capteurs :

- électrode de Clark. Nous employons le module oxymétrique, l'interface ORPHY (GTS ou GTI), le logiciel RÉGRESSI [2], décrits, par exemple dans [3 et 4], voir annexe en fin d'article ;
- éventuellement une sonde de température 0-100°C [2] ;
- éventuellement un luxmètre 0-5000 lux [2].

#### Matériel de laboratoire :

- erlenmeyer à col étroit de 100 mL,
- seringue de 1 mL,
- lampe de 100 W,
- appareillage nécessaire aux montages de la figure 1.

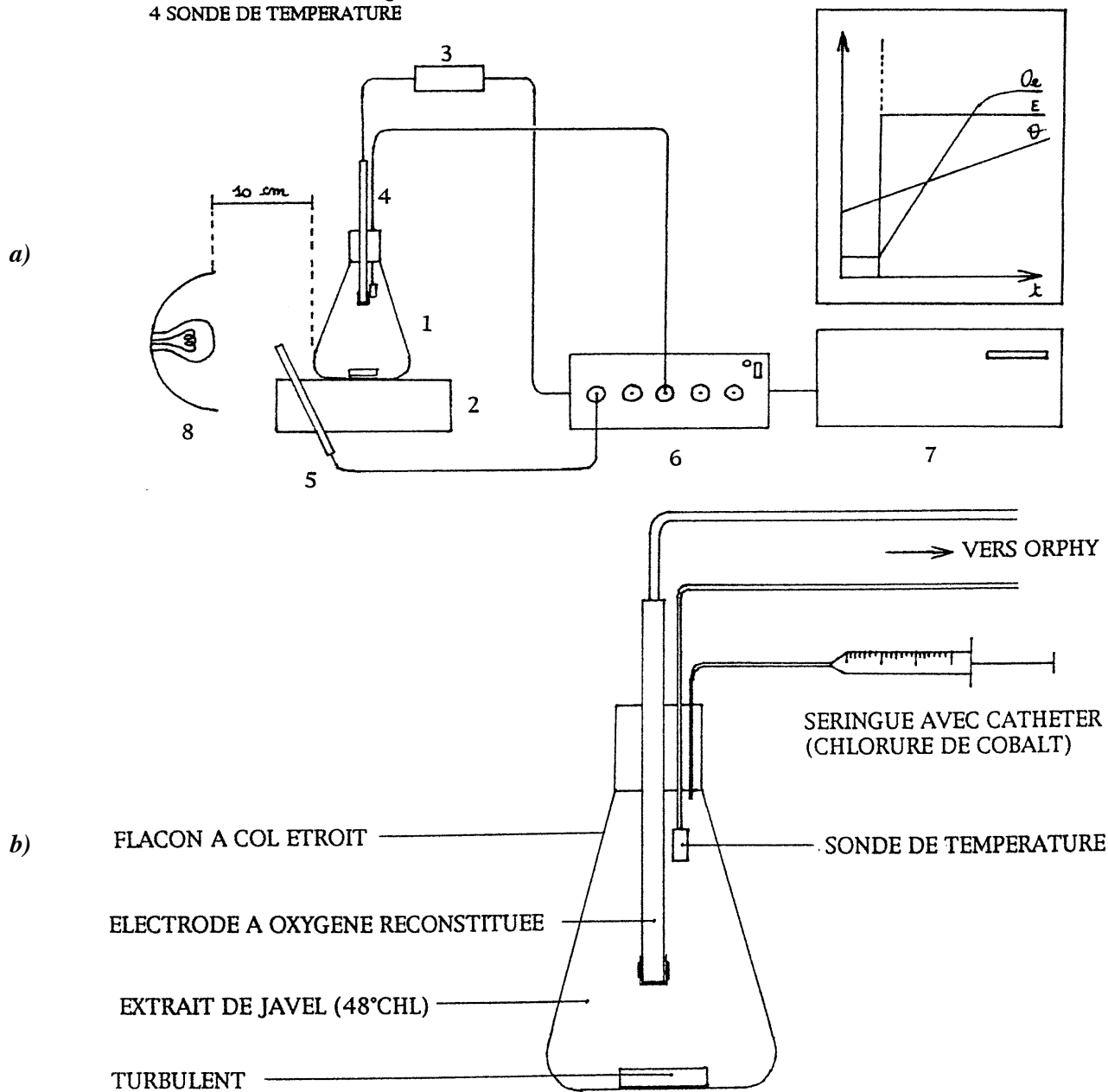
#### Remarques :

- Dans le cas de l'emploi du module «agiréacteur» de Micrélec (agitateur magnétique, pompe pour thermostatisation et source de lumière avec un petit réacteur en verre sur lequel est ajusté l'oxymètre), on adaptera les volumes à la capacité du réacteur.
- L'électrode à oxygène est employée ici non pas pour mesurer des consommations de dioxygène, comme c'est le plus souvent le cas en sciences de la vie et de la terre, mais au contraire pour détecter et suivre une production du gaz. Avant de réaliser les expériences il est préférable d'éliminer, à l'aide d'un barbotage de diazote, le dioxygène initialement dissous dans l'eau de Javel. Toutefois, afin de ne pas alourdir les expériences, on se contente de la réponse de l'électrode à une production de dioxygène dans un milieu naturellement oxygéné.

### Montage et réglages

Pour le matériel préconisé, les branchements et étalonnages sont rappelés sur la figure 1a et dans le tableau 2. L'électrode est reconstituée, réglée et testée dans l'eau agitée à l'air [3 et 4]. Elle est ensuite mise en place dans la solution d'hypochlorite en éliminant toute bulle et tout contact avec l'air (en ajustant le bouchon percé prendre garde au débordement inévitable). On agite (vitesse moyenne, bien régulière qu'on ne modifiera plus) et amène le pointeur à l'écran sur une graduation minimale à l'aide du gain (bouton «pente» qu'on baisse sans toutefois le bloquer à zéro). On teste la stabilité de la tension de base ainsi fixée.

- |   |   |
|---|---|
| 1 FLACON A COL ETROIT CONTENANT<br>L'EXTRAIT DE JAVEL | 5 LUXMETRE (0-5000 LUX)                 |
| 2 AGITATEUR MAGNETIQUE                                | 6 INTERFACE ORPHY GTS OU GTI            |
| 3 ELECTRODE A OXYGENE<br>ET MODULE OXYMETRIQUE        | 7 ORDINATEUR AVEC REGORPHY<br>OU REGGTI |
| 4 SONDE DE TEMPERATURE                                | 8 LAMPE DE 100 WATTS                    |



**Figure 1 :** Schémas des montages.

a) Ensemble du dispositif pour l'étude de l'effet de la lumière.

b) Détails du flacon pour les expériences avec additions de réactifs.

<b>Interface</b>	<b>ORPHY GTS</b>	<b>ORPHY GTI</b>		
Capteur	– Commutateur Ref sur 0.	– Entrées analogiques EA des prises DIN. – Reggti : tension > 0.	Étalonnage	«Manuel»
			Tension V	Grandeur
Module oxymétrique	EA2 0-5 V (prise latérale F)	Prise latérale EA2 qu'on affecte $\pm 5$ V.	0 5	0 100
Sonde de température 0-100°C	EA6 0-1 V	Une EA correspondant au câblage EA6 qu'on affecte $\pm 1$ V.	0 1	0 100
Luxmètre 0-5 000 lux	EA0 0-5 V	Une EA correspondant au câblage EA0 qu'on affecte $\pm 5$ V.	0 5	5 000 0

Tableau 2

**Remarque :** Avec le modèle GTI, les entrées sont indépendantes et le calibre fixé par l'utilisateur.

### 2.1. Mise en évidence de l'action de la lumière

#### Produit

Extrait de Javel à 12,5 % de chlore actif (48°chl.).

#### Expérience

Le montage est celui de la figure 1a. On enregistre pendant un temps de l'ordre de vingt à trente minutes la réponse des capteurs après l'allumage de la lampe. Des bulles apparaissent assez rapidement dans le flacon. La figure 2 montre clairement la libération progressive du dioxygène sous l'action de la lumière vive (4 000 lux).

Si l'on dispose d'une sonde à température on peut constater que lors de son éclaircissement la température de la solution s'élève. On sait que celle-ci accélère également l'oxydation de l'eau par les ions hypochlorites avec production de dioxygène [1]. Toutefois, on peut vérifier expérimentalement (expérience réalisée dans un bain thermostaté, sans éclaircissement) que, par exemple à 40°C, la décomposition de l'eau de Javel est négligeable pendant la durée de l'expérience. Cet effet limité de la température peut également être constaté sur les courbes 3 de la référence 1.

Des expériences complémentaires peuvent être réalisées avec des éclaircissements plus ou moins intenses, par exemple, la lumière solaire pendant deux jours.

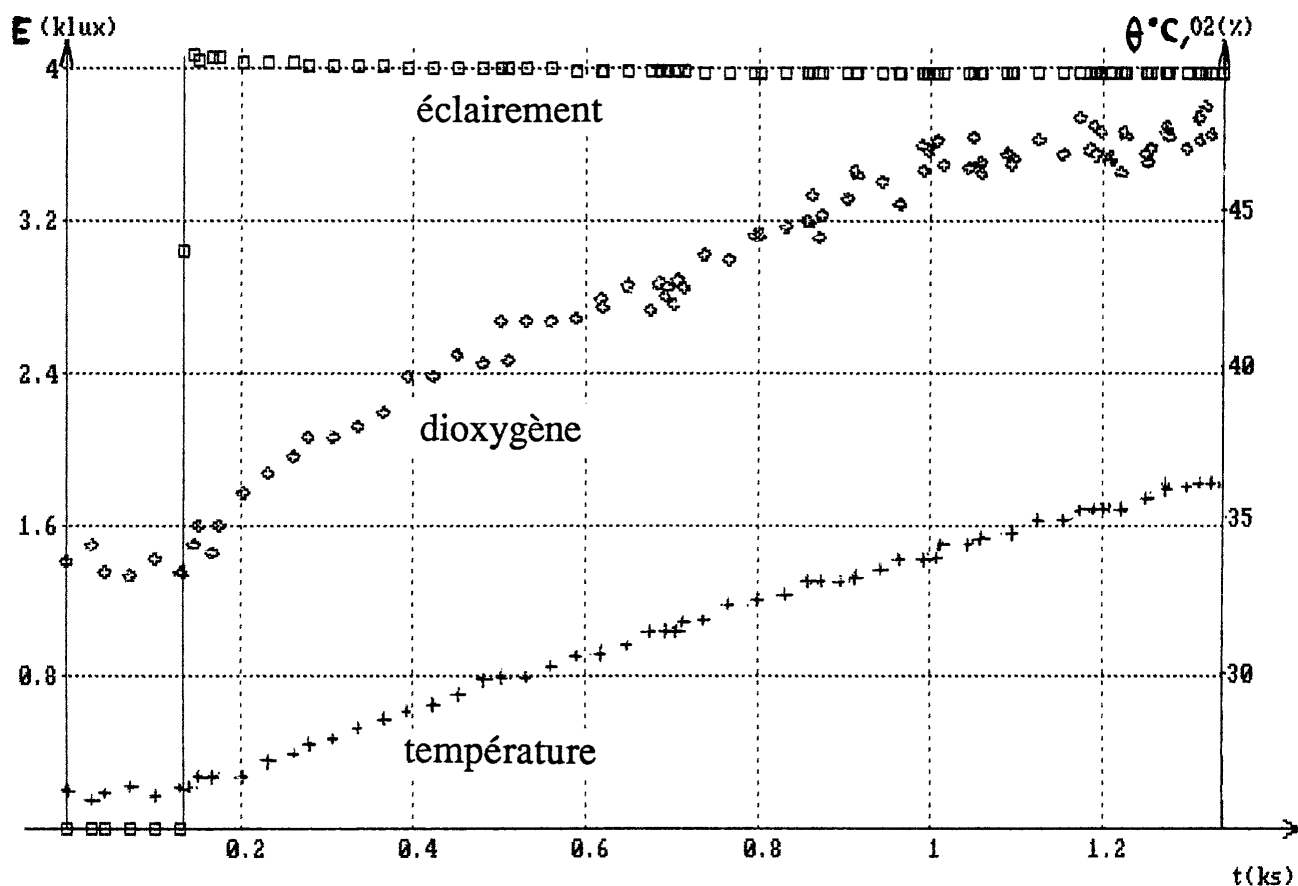


Figure 2 : Effet de la lumière sur un extrait de Javel.

## 2.2. Mise en évidence de la catalyse par les ions métalliques

### Produits

- Extrait de Javel à 12,5 % de chlore actif (48°chl.).
- Chlorure de cobalt  $\text{CoCl}_2$ . Pour éviter une oxydation trop rapide de l'eau, il faut utiliser de faibles additions d'ion métallique. On emploie des solutions de quelques cristaux dans 1 mL d'eau de façon à obtenir des concentrations de l'ordre de 10 à 25  $\text{mg.mL}^{-1}$ .

### Expérience

Dès l'ajout, à l'aide de la seringue, d'une quantité donnée de solution de  $\text{CoCl}_2$ , donnant une concentration finale de 30 à 80  $\text{mg.L}^{-1}$ , une production de dioxygène a lieu, une partie de celui-ci donnant de l'oxyde de cobalt  $\text{CoO}$  noir, l'autre partie, dissoute, étant détectée par l'électrode (figure 3). L'expérience peut se poursuivre pendant une dizaine de minutes (des bulles de plus en plus longues à se dissoudre perturbent vite la réponse du capteur).

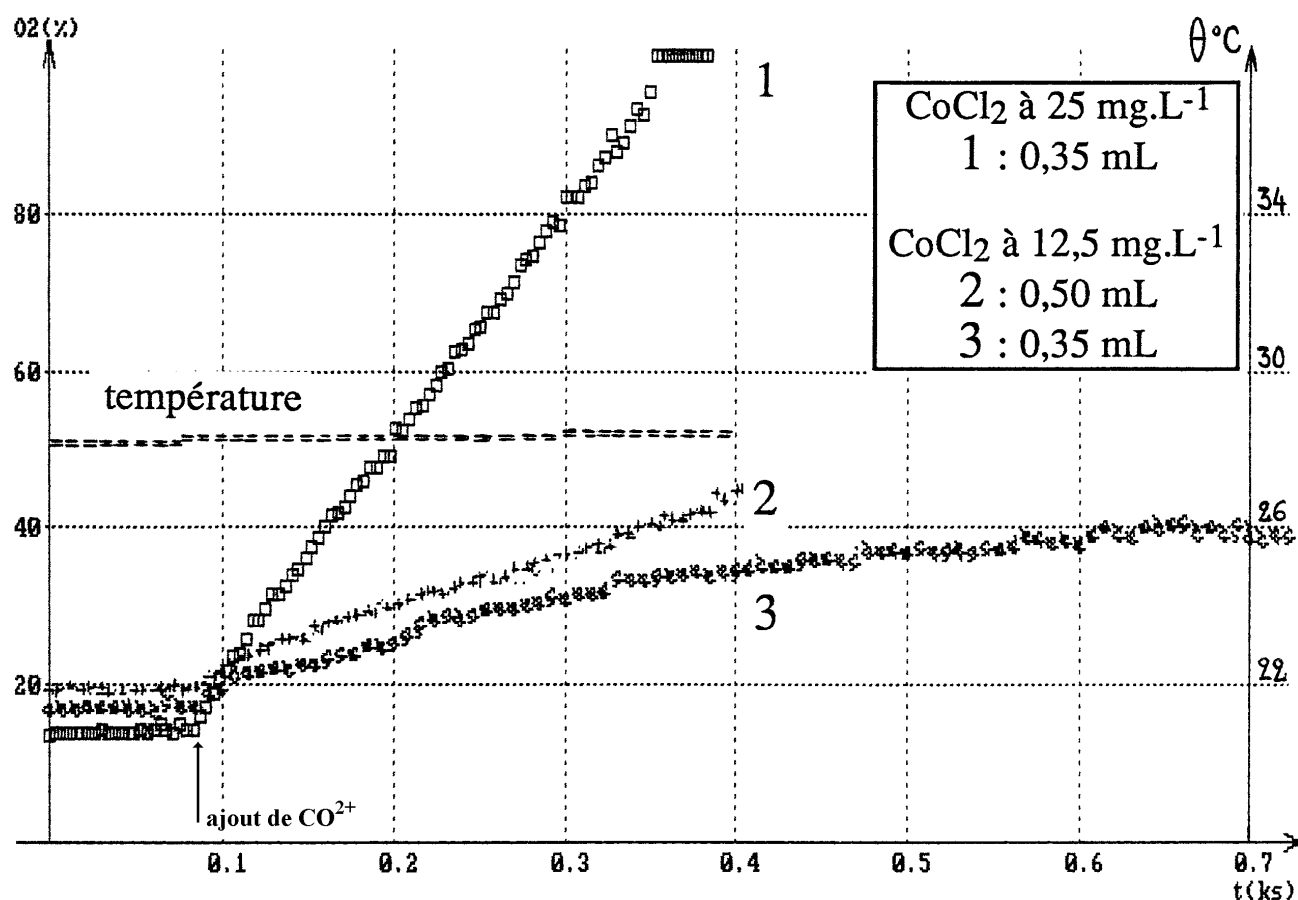


Figure 3 : Effet d'un ion métallique sur un extrait de Javel.

Lors de cette expérience la température ne varie pas. On peut également montrer que des doses différentes de chlorure de cobalt déclenchent la production de dioxygène à des vitesses différentes.

Après la fin de l'enregistrement, on peut arrêter l'agitation et, après quelques minutes, observer le contenu du flacon : l'extrait est complètement décoloré, saturé de bulles de dioxygène, avec un précipité noir rassemblé au fond.

### 3. ÉTUDE SPECTROPHOTOMÉTRIQUE DE LA LIQUEUR DE DAKIN

#### Matériel et produits

– Spectrophotomètre permettant le tracé de spectres d'absorption UV-visible avec un jeu de cuves en quartz de trajet optique 1 cm. Avec un spectrophotomètre limité au domaine visible et des cuves en plastique, l'étude, bien que plus restreinte, reste intéressante.



- Liqueur de Dakin achetée en pharmacie (par exemple Dakin Cooper stabilisé). C'est l'équivalent d'une eau de Javel à 0,5 % de chlore actif (environ 1,5°chl.) dont la soude est neutralisée par de l'hydrogénocarbonate de sodium. On obtient une solution de pH voisin de 9,4 qui a l'inconvénient de s'altérer ; elle est, en partie, stabilisée par  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  de permanganate de potassium qui la colorent en rose. Diluer une partie de la solution à 0,2°chl.
- Eau de Javel à 0,1 % de chlore actif (0,3°chl.).
- Solution aqueuse de  $\text{KMnO}_4$  à  $6,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ .

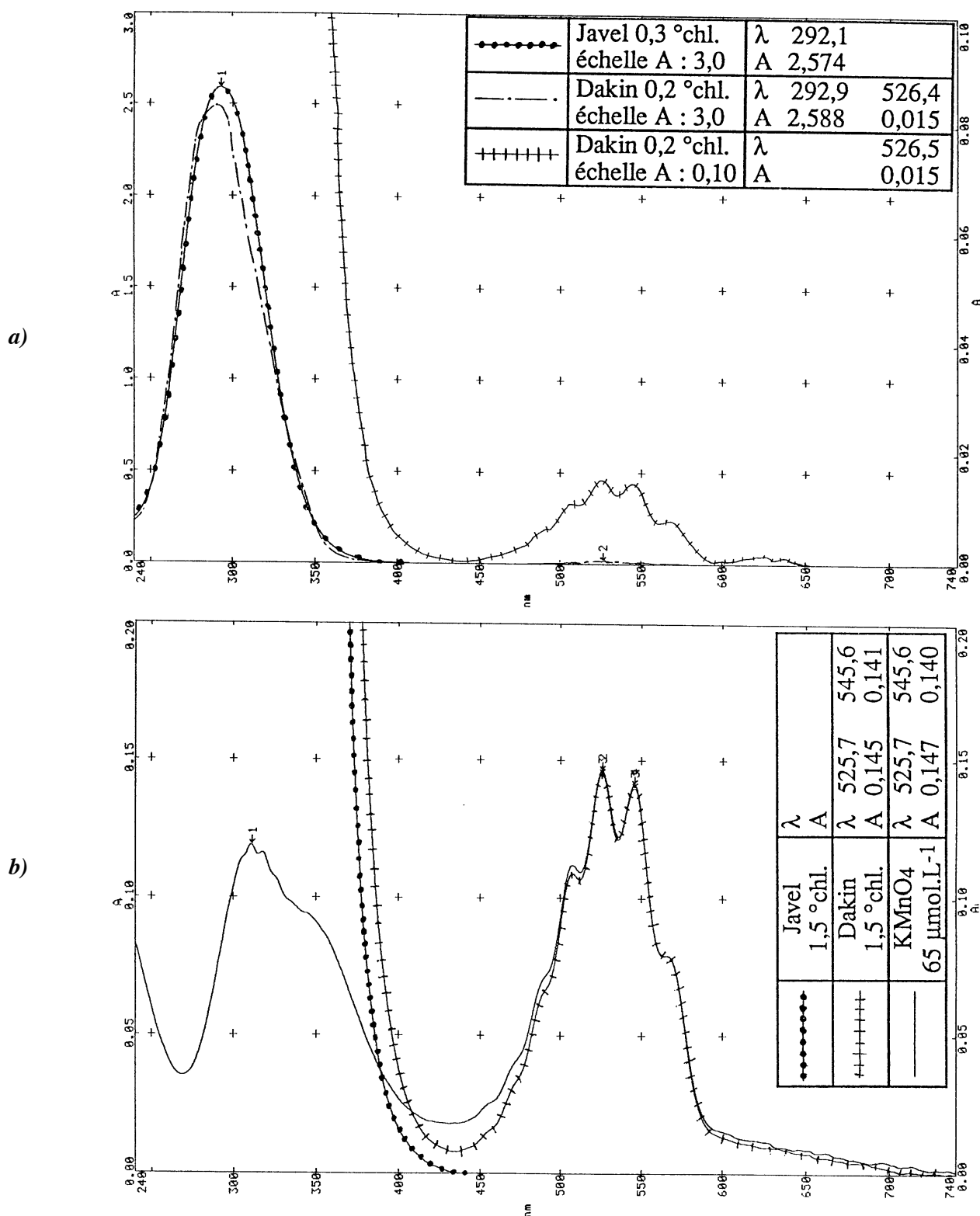
### Expérience

Le spectre d'absorption de la liqueur de Dakin diluée à 0,2°chl. est représenté sur la figure 4a. On constate une absorption intense dans l'UV qui par changement d'échelle donne un pic dont le maximum est situé à 293 nm et un massif d'absorption plus faible situé dans le domaine visible entre 450 et 600 nm avec deux maxima à 526 et 546 nm.

Sur la figure 4a est également reporté le spectre d'absorption de l'eau de Javel à 0,3°chl. On constate que celui-ci possède un maximum d'absorption dans l'UV à 292 nm, l'absorption dans le visible étant négligeable (non nulle vers 400 nm elle donne à l'eau de Javel sa légère teinte jaune).

Sur la figure 4b sont reportés les spectres d'absorption de la liqueur de Dakin non diluée et d'une solution  $0,065 \text{ mmol.L}^{-1}$  de permanganate de potassium. On constate que le massif d'absorption dans le visible correspond à celui des ions permanganates. Pour ces derniers on observe également un massif dans l'UV qui est masqué, dans la liqueur de Dakin, par le pic de forte intensité de l'eau de Javel.

Un dosage spectrophotométrique des ions permanganates effectué à 546 nm donne, dans la liqueur de Dakin, une concentration de  $6,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  soit  $9,5 \text{ mg.L}^{-1}$ , valeur proche de celle annoncée par le fabricant.



**Figure 4 :** Spectres d'absorption UV-visible de solutions de Dakin, d'eau de Javel et de permanganate de potassium (cuves en quartz, ligne de base sur l'eau).

a) Superposition des spectres de la liqueur de Dakin et de l'eau de Javel.

b) Superposition des spectres de solutions d'eau de Javel, de permanganate de potassium et de liqueur de Dakin.

**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] G. DURLIAT et J.-L. VIGNES : «*L'eau de Javel : sa chimie et son action biochimique*», dans ce numéro.
- [2] Le logiciel RÉGRESSI (J.-M. MILLET), les interfaces ORPHY (GTS et GTI), et les capteurs, conçus par le groupe Évariste (CNAM et DISTNB B2), sont fabriqués et distribués par la société MICRELEC - 4, place Abel Leblanc - 77120 Coulommiers.
- [3] Articles de l'Opéron (bulletin de l'UPBM, Union des Professeurs de Physiologie, Biochimie et Microbiologie, Lycée La Martinière - La Duchère - avenue A. Sakharov - 69338 Lyon Cedex 9) traitant du système ORPHY-RÉGRESSI et de l'électrode à oxygène :
  - XVI, 1990, n<sup>os</sup> 3-4 (spécial informatique),
  - XVIII, 1992, n° 3,
  - XIX, 1994, n° 4,
  - XX, 1994, n° 1.
- [4] Brochure du groupe Évariste, Physique-Chimie, CRDP Champagne-Ardenne - 47, rue Simon - 51100 Reims.

## *Annexe*

### *L'électrode à oxygène*

---

L'«électrode» de Clark est constituée de deux électrodes : une anode d'argent et une cathode de platine sur laquelle se produit la réduction du dioxygène dissous en eau. Ces électrodes sont immergées dans une solution de chlorure de potassium et isolées du milieu à analyser par une membrane (polymère) perméable au dioxygène.

Portées à une différence de potentiel constante, de l'ordre de 0,6 V, l'intensité du courant entre les électrodes est fonction linéaire de la concentration en dioxygène du milieu. On étalonne avec une pression d'oxygène connue : par exemple l'eau saturée par l'air dans des conditions thermobarométriques déterminées.

L'oxymètre Mirelec, constitué de l'«électrode» de Clark et de son boîtier d'alimentation-amplification, est adapté aux interfaces ORPHY (GTS, 8 bits ou GTI, 14 bits). Ce matériel est distribué par la société Mirelec aux prix T.T.C. de :

- Module oxymétrique : 2 782 F.,
- ORPHY GTS : 4 082 F.,
- ORPHY GTI : 6 915 F.