

Le degré chlorométrique

Un particularisme bien français

Mise à jour juillet 2021

LE DEGRÉ chlorométrique ($^{\circ}\text{chl}$) est une unité de mesure, utilisée pour connaître la concentration de l'eau de Javel, qui tire sa signification du sens du mot degré comme « intensité d'un phénomène au sein d'un ensemble », le phénomène étant ici le chlore et l'ensemble étant l'eau de Javel. Cette grandeur en usage dans les pays francophones d'Europe jusqu'en 2001 est aussi connue sous le nom : degré chlorométrique de Gay-Lussac.



1. DÉFINITION

1.1. Extrait de l'arrêté du 23 juillet 1968

«Le titre ou degré chlorométrique français exprime en litres de (di)chlore sec, à 0 °C et sous une pression de 1 bar le pouvoir oxydant d'un litre d'eau ou extrait de Javel à 20 °C. Un litre de (di)chlore gazeux à 0 °C et sous une pression de 1 bar pèse 3,17 g».

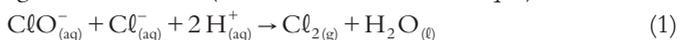
1.2. Extrait du décret n° 69-100 du 10 janvier 1969

«Le nombre de degrés chlorométrique est le nombre de litres de (di)chlore susceptible d'être dégagé par un litre de solution sous l'action d'un acide à une température de 0 °C^{ent} et à une pression de 1013,25 mbar».

Note : ces définitions s'appliquaient aussi à 1 kg d'hypochlorite de calcium ($\text{Ca}(\text{OCl})_2$ - chlorure de chaux) ; pour la définition du décret de 1969, utiliser l'acide chlorhydrique.

Mais concrètement, qu'est ce que cela représente ?

Pour le degré chlorométrique, il s'agit d'une « rétro dismutation » de la réaction de dissolution du dichlore gazeux dans l'eau (ou dans une solution basique) :



Cette définition bien française du pouvoir oxydant des ions hypochlorite n'était pas partagée par les pays anglo-saxons. Ceux-ci utilisent le pourcentage de chlore actif.

2. POUVOIR OXYDANT DES EAUX ET EXTRAITS DE JAVEL : LES NORMES EUROPÉENNES

Pour respecter la directive européenne EN 862, le décret n° 2001-881 du 25 sep-

tembre 2001 abroge la dénomination « degré chlorométrique ».

Aujourd'hui, nous devons donc exprimer le pouvoir oxydant des eaux et extraits de Javel en « concentration pondérale en chlore actif » (pourcentage de chlore actif (% c.a.)). Outre la grandeur exprimant le pouvoir oxydant des eaux et extraits de Javel, la norme européenne fixe les concentrations pondérales maximales pour ces dénominations.

L'arrêté du 23 juillet 1968 attribue l'appellation « eau de Javel » aux solutions de titre inférieur à 40 °chl et « extrait de Javel » lorsque le titre est supérieur à 40 °chl. Depuis 2001⁽¹⁾, les eaux de Javel doivent présenter une concentration pondérale en chlore actif supérieure ou égale à 2,5 % et les extraits de Javel (appelés aussi « eau de Javel concentrée » ou « eau de Javel forte ») une concentration pondérale en chlore actif supérieure ou égale à 8,5 %.

Pratiquement, la norme européenne impose que les extraits de Javel qui titraient 48 °chl (environ 12 % de chlore actif) soient maintenant commercialisés à une concentration comprise de 8,5 à 10 % de chlore actif (soit un peu plus de 36 °chl) et que les eaux de Javel qui titraient 12° chlorométrique (environ 3,6 % de chlore actif) passent dorénavant à 2,6 % chlore actif (soit 9 °chl). Ainsi, on trouve dans le commerce :

- ◆ un extrait de Javel à 9,6 % de chlore actif (soit 36 °chl) ;
- ◆ une eau de Javel à 2,6 % de chlore actif (soit 9 °chl).

Remarque : si le degré chlorométrique ne dépendait pas de la masse volumique des solutions étudiées, la concentration pondérale en chlore actif dépend de cette grandeur. Les amateurs de calculs apprécieront !

3. MAIS QUE FAUT-IL COMPRENDRE PAR « CONCENTRATION PONDÉRALE EN CHLORE ACTIF » ?

Ici aussi, les choses sont loin d'être aussi simples qu'il n'y paraît. Les textes officiels distinguent : le « chlore actif », le « chlore actif libre » et le « chlore total » :

- ◆ **Le chlore actif** : « available chlorine » correspond à la quantité d'ions $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ et aux gaz HOCl et Cl_2 dissous dans la solution. Pour une solution suffisamment concentrée et basique, le chlore actif peut être assimilé à la quantité d'ions $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ en solution. D'après l'équation (1) on a : un $\text{Cl}_{2\text{actif}}$ donne un $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$.
- ◆ **Le chlore actif libre** correspond à la quantité de gaz HOCl et Cl_2 dissous dans la solution (solution neutre ou acide et de surcroît très diluée).
- ◆ **Le chlore total** : comptabilise l'élément chlore présent en solution et cela, quel qu'en soit le degré d'oxydation ; Cl^- , Cl_2 , ClO^- , ClO_2^- , ClO_3^- .

3.1. Relation entre les diverses expressions du titre des eaux et extraits de Javel

(1) Décret n° 2001-881 du 25 septembre 2001 (article 2).

Les solutions de Javel sont des solutions basiques préparées par dissolution de gaz dichlore dans une solution de soude. Ce que l'on appelle « chlore actif » correspond donc à la masse en gramme de Cl_2 utilisé pour préparer 100 g de solution.

Cette masse de Cl_2 sera dégagée par la solution lors de la réaction avec un acide. Sachant qu'une mole de dichlore a une masse de 71 g et que le volume molaire à une température de 0 °C et à une pression de 1013,25 mbar est de 22,4 L, un litre de solution de Javel titrant 22,4 °chl contient 71 g de dichlore actif.

Il nous faut maintenant déterminer la masse volumique de la solution pour calculer la concentration pondérale en chlore actif. La masse volumique de cette solution est environ $1,1 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$. La solution étudiée titre $\sim 6,45 \%$ c.a.

Remarque : pour l'Amérique du Nord, le titre des solutions et extraits de Javel s'exprime en % de masse de NaOCl dissous. Une mole de $\text{Cl}_{2(g)}$ dissous dans la solution de soude donne une mole de Na^+ , ClO^- dissous soit 74,5 g ce qui donne pour notre solution : 6,77 % de NaOCl .

4. DE LA NÉCESSITÉ DE MESURER LA TENEUR EN CHLORE ACTIF

La loi française rend les fabricants responsables des produits qu'ils commercialisent. Les préparateurs et conditionneurs d'eaux, de concentrés et d'extraits de Javel doivent contrôler la teneur en produits actifs de leur production, d'autant plus qu'il s'agit de produits instables sujets à une rétrogradation⁽²⁾ qui s'accélère s'ils sont mal conservés (chaleur, soleil).

Différentes méthodes d'analyses sont préconisées. Les méthodes officielles publiées dans l'arrêté du 23 juillet 1968⁽³⁾ sont :

- ◆ mesure de la densité ;
- ◆ dosage du chlore actif ;
- ◆ dosage du chlore total.

À ces mesures, peut s'ajouter le dosage de l'alcalinité libre et de l'alcalinité totale (cf. annexe 3). D'autres techniques de dosage sont possibles (cf. annexe 4).

4.1. Mesure de la densité

Elle se pratique avec un aéromètre (densimètre normalisé à immersion) à la température de 20 °C. La procédure est décrite dans l'arrêté du 23 juillet 1968 (cf. note 1).

Remarque importante : si la mesure de la densité est nécessaire pour calculer la teneur en chlore actif de la solution, il n'est pas permis d'en déduire la teneur en chlore actif.

(2) cf. annexe 5 : stabilité des solutions d'hypochlorite.

(3) *Journal Officiel* du 8 octobre 1968, p. 9491.

4.2. Dosage du chlore actif

Méthode officielle décrite dans l'arrêté du 23 juillet 1968 (cf. note 1).

- ◆ Principe : « Oxydation de l'iodure de potassium en milieu acétique et titration de l'iode libéré par une solution décimale⁽⁴⁾⁽⁵⁾ de thiosulfate de sodium » ;
- ◆ Mode opératoire et expression des résultats (cf. annexe 1).

4.3. Dosage du chlore total

Méthode officielle décrite dans l'arrêté du 23 juillet 1968 (cf. note 1).

- ◆ Principe : « Minéralisation à chaud en milieu ammoniacal par de l'eau oxygénée concentrée et dosage du chlore minéralisé sous forme de NaCl par la méthode de Charpentier - Volhard ».
- ◆ Mode opératoire et expression des résultats (cf. annexe 2).

BIBLIOGRAPHIE

En ce qui concerne l'eau de Javel, les références sont nombreuses et variées. Aussi ne sont citées que quelques-unes des sources qui ont contribué à l'élaboration de ce document. Pour plus de détail sur les textes administratifs cités, connectez vous au site [Légifrance](#), vous pourrez y consulter les documents officiels. On trouve un ensemble de documents très complets et bien faits sur le site de la chambre syndicale nationale de l'eau de Javel.

- [1] Dans l'ouvrage *Chimie à la maison*, édité par Cultures et techniques, Nantes, 1996 ; Dominique Crouzet-Deprot, Karine Déprés-Homo, Sophie Sadou et Josette Fournier, proposent un chapitre sur l'eau de Javel (p. 411-414) ainsi qu'un dosage de l'eau de Javel (p. 298-303).
- [2] Le dosage de l'eau de Javel est aussi proposé dans l'ouvrage de Jean-François Le Maréchal et Bénédicte Nowack-Leclercq, *La chimie expérimentale – Tome 1 : chimie générale*, Dunod, 1999/
- [3] On va trouver les procédures de dosage des ions hypochlorite par iodométrie et par le métaarsénite de sodium (méthode de Pénot) dans le *Vogel's Textbook of quantitative inorganic analysis*, 4th édition, Longman 1981.
L'édition française de cet ouvrage, éditée par De Boeck Université en 2005, propose le dosage du chlore libérable (p. 474) et le dosage des ions chlorures par la méthode de Charpentier Volhard (p. 439).

(4) Une solution décimale de thiosulfate de sodium contient $24,82 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ par litre de solution.

(5) Solution normale, voir document *La normalité : une expression de la concentration en voie de disparition*.

Annexe 1

Dosage du chlore actif

Méthode officielle décrite dans l'arrêté du 23 juillet 1968 (cf. note 1)

Principe

Oxydation de l'iodure de potassium en milieu acétique et titration de l'iode libéré par une solution décimale (cf. notes 4 et 5) de thiosulfate de sodium.

Mode opératoire

Pour les différentes concentrations des eaux et extraits de Javel, effectuer les dilutions pour obtenir finalement une teneur en chlore actif voisine de un degré chlorométrique (par exemple au 1/20 pour les eaux de Javel à 18° et au 1/50 pour les extraits à 47-50°).

Introduire dans l'erlenmeyer : 100 mL d'eau ♦ 5 mL d'acide acétique pur cristallisable ♦ 1,0 g d'iodure de potassium pur (exempt d'iodate) ♦ 10,0 mL de la dilution. Attendre deux minutes et titrer par une solution de thiosulfate de sodium N/10 ; en fin de dosage, ajouter 2 à 3 mL d'une solution d'amidon soluble à $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$: continuer le dosage jusqu'à disparition de la coloration bleue.

Expression des résultats :

Soit N le nombre de millilitres de solution de thiosulfate utilisé pour le dosage. La teneur, en grammes par litre, en chlore actif est donnée par l'expression : $0,335 \times N \times k$, k est égal au rapport V/v dans lequel V est le volume de la fiole jaugée servant à la dilution et v celui de la prise d'essai de l'échantillon. Pour obtenir le titre en degré chlorométrique, il faut diviser l'expression ci-dessus par 3,17 soit :

$$0,112 \times N \times k \text{ } ^\circ\text{chl.}$$

Annexe 2

Dosage du chlore total

Méthode officielle décrite dans l'arrêté du 23 juillet 1968 (cf. note 1)

Principe

Minéralisation à chaud en milieu ammoniacal par de l'eau oxygénée concentrée et dosage du chlore minéralisé sous forme de NaCl par la méthode de Charpentier - Volhard.

Mode opératoire

Tous les réactifs utilisés doivent être exempts de chlorure.

- ◆ Introduire dans un ballon de 250 mL à col rodé 10 mL de la dilution préparée pour le dosage du chlore actif.
- ◆ Ajouter 1,0 mL de solution de H₂O₂⁽⁶⁾ à 30 % (110 volume).
- ◆ Agiter.
- ◆ Puis ajouter 1,0 mL de solution de NH₃ à 20 % (densité 0,92).
- ◆ Adapter un réfrigérant à boules au ballon et porter à ébullition pendant quinze minutes.
- ◆ Refroidir.
- ◆ Ajouter 1,0 g de FeSO₄, 7 H₂O.
- ◆ Porter à nouveau à ébullition pendant trois à quatre minutes.
- ◆ Refroidir puis ajouter 10 mL d'acide nitrique à 52,5 % (densité 1,33).
- ◆ Chauffer ensuite jusqu'à disparition complète des vapeurs nitreuses.
- ◆ Refroidir et ajouter 100 mL d'eau distillée et 20 mL d'une solution de AgNO₃ décimale⁽⁷⁾.
- ◆ Titrer en retour (dosage indirect) avec une solution décimale de thiocyanate d'ammonium⁽⁸⁾. L'équivalence est marquée par l'apparition de la teinte rosée (formation d'ion [Fe(SCN)]²⁺). Pour ce dosage, il est nécessaire de réaliser un essai à blanc pour contrôler la pureté des réactifs (absence de chlorure).

Expression des résultats

Soit N le nombre de millilitres de solution de nitrate d'argent utilisé. Soit n le

-
- (6) Le titre de l'eau oxygénée à 30 % doit être régulièrement vérifié.
 - (7) Une solution décimale de nitrate d'argent contient 16,98 g · L⁻¹ de AgNO₃ pur par litre de solution.
 - (8) Une solution décimale de thiocyanate d'ammonium contient 7,60 g · L⁻¹ de NH₄SCN pur par litre de solution.

nombre de millilitres de solution de thiocyanate utilisé lors du dosage. La teneur, en grammes par litre, en chlore total est donnée par l'expression : $0,335 \times (N-n) \times k \cdot L^{-1}$. k est égal au rapport V/v dans lequel V est le volume de la fiole jaugée servant à la dilution et v celui de la prise d'essai de l'échantillon. Pour obtenir le titre en degré chlorométrique, il faut diviser l'expression ci-dessus par 3,17, soit :

$$0,112 \times (N-n) \times k \text{ } ^\circ\text{chl.}$$

Annexe 3

Dosage de l'alcalinité libre et totale⁽⁹⁾

Principe

Dosage colorimétrique à deux indicateurs colorés réalisé après réaction de l'hypochlorite avec le peroxyde d'hydrogène. Le titrant est une solution de HCl.

Mode opératoire

- ◆ Placer la prise d'essai (volume V mL) dans un erlenmeyer (250 mL).
- ◆ Pour un extrait de Javel à 9,6 % c.a. $V = 10,0$ mL ; pour une eau de Javel à 2,6 % c.a. $V = 25$ mL.
- ◆ Diluer avec 100 mL d'eau déminéralisée fraîchement bouillie.
- ◆ Ajouter lentement 25 mL de solution de H_2O_2 à 6 % neutralisée à $pH = 7$ par la soude décinormale.
- ◆ Attendre la fin du dégagement de O_2 pour commencer le dosage.
- ◆ Ajouter trois gouttes de solution de phénolphtaléine et doser avec la solution de HCl décinormale jusqu'à disparition de la coloration rose. Noter le volume V_1 mL.
- ◆ Ajouter cinq à six gouttes de solution d'hélianthine et continuer le dosage jusqu'à l'apparition de la couleur jaune orangé. Noter le volume V_2 mL.

Expression des résultats

L'alcalinité s'exprime en grammes de NaOH par litre de solution. V_1 mL est le volume d'acide ayant neutralisé l'alcalinité libre et la première basicité de l'ion carbonate. V_2 mL est le volume d'acide ayant neutralisé l'alcalinité libre et les deux basicités de l'ion carbonate.

Soit C_{HCl} la concentration de la solution de HCl en $mol \cdot L^{-1}$:

- ◆ l'alcalinité libre est donnée par la relation : $40 \times \frac{(2V_1 - V_2)}{V} \times C_{HCl} g_{(NaOH)} \cdot L^{-1}$;
- ◆ l'alcalinité totale est donnée par la relation : $40 \times \frac{V_2}{V} \times C_{HCl} g_{(NaOH)} \cdot L^{-1}$.

Ce dosage peut être suivi par potentiométrie.

(9) Cette méthode ne peut s'appliquer qu'aux solutions aqueuses d'hypochlorite de sodium. Pour les autres formulations (additifs, parfums...) il convient de la valider par des essais.

Annexe 4

Autres dosages

Dosages de la teneur en chlore actif

◆ Méthode de Gay-Lussac

Cette méthode utilise le trioxyde de diarsenic As_2O_3 (anhydride arsénieux). Cette méthode n'est pas fiable, car l'alcalinité libre de l'eau de Javel fausse le résultat.

◆ Méthode dite de Penot

C'est une variante de la méthode de Gay-Lussac, elle utilise une solution de mé-tarsenite de sodium $NaAsO_2$ (solution basique arsénieuse). La solution d'arsenic est utilisée en excès, l'excès est dosé avec une solution titrée de diiode.

Ces deux méthodes sont déconseillées du fait de la grande toxicité des sels d'arsenic ([fiche toxicologique de l'INRS](#)).

Mesure du pH des solutions

Compte tenu de la basicité des solutions, il est nécessaire d'utiliser une électrode de verre convenant aux solutions très basiques et très salines. Le pH-mètre sera étalonné avec au moins deux solutions tampons encadrant la valeur à mesurer et dont la différence de pH n'excède pas quatre unités pH.

Annexe 5

Stabilité des solutions d'hypochlorite

L'ion hypochlorite ClO^- en solution est instable. L'acide hypochloreux (HOCl) en solution est très instable. Les solutions de Javel, préparées en dissolvant le gaz Cl_2 dans une solution de soude présentent un excès d'ions HO^- ce qui a un rôle stabilisateur. Pas de HOCl libre et pas d'acidification de la solution par le CO_2 atmosphérique.

Rétrogradation des solutions de Javel

Plusieurs réactions entrent en jeu :

- ◆ La dismutation de l'ion hypochlorite :



en réalité, cette réaction est plus complexe qu'il n'y paraît, le mécanisme proposé est le suivant :

- première étape lente $2 \text{ClO}^-_{(\text{aq})} \rightarrow \text{ClO}^-_{2(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$;
- deuxième étape rapide $\text{ClO}^-_{(\text{aq})} + \text{ClO}^-_{2(\text{aq})} \rightarrow \text{ClO}^-_{3(\text{aq})} + 2 \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$.

La première étape peut être accélérée par des ions métalliques (catalyse redox). Il faut aussi noter qu'une teneur élevée en ion chlorure accroît la rétrogradation.

- ◆ La décomposition de l'ion hypochlorite :



La cinétique de ces réactions est accélérée par les facteurs cinétiques habituels : température, concentration élevée en réactif. Elle est aussi catalysée par la présence d'ions métalliques. La diminution du pH de la solution, par carbonatation, accélère la vitesse de dégradation en augmentant la concentration en HClO libre.