

DÉTERMINATION D'UNE CONSTANTE D'ÉQUILIBRE

I. But et principe du TP

Le diiode I_2 , peu soluble dans l'eau, est très soluble dans une solution d'iodure de potassium (K^+ , I^-).

Il s'établit l'équilibre $I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$ avec $K_c = \frac{[I_3^-]}{[I_2][I^-]}$

Le diiode libre se dose facilement à l'aide d'une solution d'ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ de concentration $c_1 = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ mais, ce faisant, l'équilibre se déplace entièrement vers la gauche au cours du dosage et on dose en réalité la somme $[I_2] + [I_3^-]$ que l'on avait à l'équilibre. Il faut donc utiliser un artifice pour accéder à $[I_2]$.

Le diiode se dissout très inégalement dans un solvant organique (cyclohexane C_6H_{12} par exemple) et l'eau ou une solution aqueuse. Si on a en expérience une solution organique de diiode et une solution aqueuse de diiode, le diiode se partage entre les deux phases tel que

$$\frac{[I_2] \text{ dans la solution organique}}{[I_2] \text{ dans la solution aqueuse}} = k \text{ où } k \text{ est la constante de partage.}$$

Le TP s'effectue en deux parties :

- 1^{re} partie : on détermine k à l'aide d'une solution organique de diiode et d'une solution de diiode dans l'eau.
- 2^e partie : connaissant k et $[I_2]$ dans la solution organique, on en déduit $[I_2]$ de la solution iodo-iodurée d'où K_c .

Données des couples redox :

$$E_1^\circ(I_2 / I^-) = 0,62 \text{ V} \quad E_2^\circ(S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}) = 0,08 \text{ V}$$

II. Mode opératoire

1^{re} partie :

Dans une ampoule à décanter, mettre :

20 cm³ de solution saturée de diiode dans C_6H_{12} , prélevés à l'aide de l'ensemble pipette + propipette.

200 cm³ d'eau. Bien agiter pendant 5 minutes. Le plus grande partie du diiode reste dans C_6H_{12} , une faible proportion passe en solution dans l'eau (ouvrir de temps en temps l'ampoule).

Laisser reposer puis faire écouler la presque totalité de la phase aqueuse dans un verre ; faire couler le reste » de la phase aqueuse et le début de la phase organique dans un récipient annexe et enfin, recueillir la phase organique dans un autre verre.

Dosage de la phase aqueuse

Prélever $V'_1 = 100 \text{ cm}^3$ (fiole jaugée) de la phase aqueuse dans un bécher. Doser avec la solution d'ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ $c_1 = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On note V_1 le volume de thiosulfate versé à l'équivalence.

Comment l'équivalence est-elle déterminée ?

Exprimer la concentration en diiode dans la phase aqueuse $[I_2]_{aq}$ en fonction de c_1, V_1 et V'_1 .

Dosage de la phase organique

Prélever $V'_2 = 5,0 \text{ cm}^3$ de la phase organique à la propipette. Les verser dans un bécher. Ajouter quelques cristaux d'iodure de potassium (K^+I^-) et 20 cm^3 d'eau. Agiter 5 minutes avec l'agitateur magnétique. Doser le diiode dans l'eau avec la solution d'ions thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ $c_1 = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. L'équilibre se déplace, le diiode passant progressivement dans l'eau et à la fin, la phase organique doit être décolorée. À l'équivalence, on a versé un volume V_2 de thiosulfate.

Exprimer la concentration en diiode dans la phase organique $[\text{I}_2]_{\text{org}}$ en fonction de c_1, V_2 et V'_2 et en déduire la valeur de la constante de partage k .

2^e partie :

Dans la 2^e ampoule à décanter, mettre :

20 cm^3 de solution saturée de diiode dans C_6H_{12} , prélevés à l'aide de l'ensemble pipette + propipette.

100 cm^3 de solution aqueuse d'iodure de potassium $c_3 = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Bien agiter pendant 5 minutes. Une partie du diiode passe de la phase organique dans la solution d'iodure de potassium. Séparer les phases comme précédemment.

Dosage de la phase organique

Même méthode que dans la 1^{re} partie. Prélever $V'_4 = 10,0 \text{ cm}^3$ de la phase organique à la propipette. Les verser dans un bécher. Ajouter quelques cristaux d'iodure de potassium (K^+I^-) et 20 cm^3 d'eau. Agiter 5 minutes avec l'agitateur magnétique. Doser le diiode dans l'eau avec la solution d'ions thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ $c_1 = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. À l'équivalence, on a versé un volume V_4 de thiosulfate (Attention ! V_4 très faible !).

En déduire la concentration en diiode dans la phase organique $[\text{I}_2]_{\text{org}}$ puis celle en diiode dans la phase aqueuse $[\text{I}_2]_{\text{aq}} = [\text{I}_2]_{\text{org}} / k$.

Dosage de $[\text{I}_3^-]_{\text{aq}}$ dans la phase aqueuse

C'est le diiode I_2 que l'on dose mais comme il a été vu, on mesure en réalité $[\text{I}_2]_{\text{aq}} + [\text{I}_3^-]_{\text{aq}}$.

Prélever $V'_5 = 50 \text{ cm}^3$ de solution aqueuse dans un bécher. Doser avec le thiosulfate. On en verse un volume V_5 à l'équivalence.

En déduire $[\text{I}_2]_{\text{aq}} + [\text{I}_3^-]_{\text{aq}}$ et donc $[\text{I}_3^-]_{\text{aq}}$.

En déduire la concentration en ions iodure à l'équilibre $[\text{I}^-]$ (on connaît $[\text{I}^-]_0$!).

Donner finalement la valeur de la constante d'équilibre K_c et évaluer son incertitude.