

## TP de Chimie. Iodométrie

Masses molaires :  $M_K=39,1 \text{ g.mol}^{-1}$ .  $M_I = 126,9 \text{ g.mol}^{-1}$ .

### Objectifs

- Savoir préparer une solution aqueuse de diiode avec de l'iodure de potassium.
- Connaître la technique du dosage en retour.

## I. Quelques notions théoriques

### I.1. Rappels

On définit un couple **redox Ox/Red** :  $\underbrace{\alpha \text{Ox}}_{\text{oxydant}} + ne^- \begin{array}{c} \xleftarrow{\text{Oxydation}} \\ \xrightarrow{\text{Réduction}} \end{array} \underbrace{\beta \text{Red}}_{\text{Réducteur}}$

Oxydation = perte d'électrons

Réduction = gain d'électrons

⇒ Un **oxydant** capte des électrons et est **réduit**.

⇒ Un **réducteur** cède des électrons et est **oxydé**.

### I.2. Espèces redox du soufre

Le soufre intervient avec divers degrés d'oxydation dans les espèces suivantes, et donne lieu à des couples différents.

☞ Ecrire les demi-réactions redox des couples suivants :

tétrathionate / thiosulfate :  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$   $E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,09 \text{ V}$

sulfate / sulfite :  $\text{SO}_4^{2-} / \text{SO}_3^{2-}$   $E^\circ(\text{SO}_4^{2-} / \text{SO}_3^{2-}) = 0,17 \text{ V}$  en milieu acide.

### I.3. Principe de l'iodométrie

**Iodométrie** : technique de dosage d'oxydoréduction pour lequel le diiode  $\text{I}_2$  est l'oxydant.

En effet, le diiode est un dihalogène, il est très réactif (capte facilement un électron) C'est donc un puissant oxydant.

Le diiode est solide à température ambiante (solide gris foncé-noir), il se sublime en un gaz violet si on le chauffe un peu (sans passer par une phase liquide !).

Attention, le diiode réagit avec la peau et les muqueuses : **EVITER TOUT CONTACT AVEC LA PEAU.**

En cas de contact, mettre un peu de solution de thiosulfate diluée à 1% puis rincer à l'eau.

☞ Ecrire la demi-réaction redox du couple  $\text{I}_2/\text{I}^-$

## II. Préparation de la solution de diiode $\text{I}_2$

### II.1. Problème expérimental

Le diiode est très peu soluble dans l'eau. Par contre, il peut former un complexe  $\text{I}_3^-$  très soluble dans l'eau, qui a les mêmes propriétés oxydantes que le diiode.

On fabrique donc une solution d'iodure de potassium et de diiode  $\text{KI} + \text{I}_2$ . Par complexation, le diiode forme l'ion complexe  $\text{I}_3^-$  dans une solution concentrée en iodure de potassium  $\text{K}^+$ ,  $\text{I}^-$ .

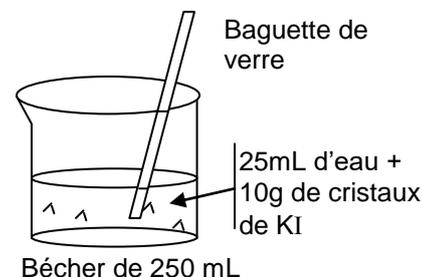
☞ Combien y-a-t-il de moles d'iodure de potassium  $\text{KI}$  dans 10 g de cristaux?

☞ Quelle est la concentration en  $\text{KI}$  d'une solution formée en dissolvant 10 g d'iodure de potassium dans 25 mL d'eau distillée ?

☞ Montrer qu'il faut dissoudre  $m = 1,27 \text{ g}$  de diiode solide dans 100 mL de solution d'iodure de potassium pour avoir une solution de concentration  $C_1=0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ .

## II.2. Réalisation pratique de la solution de $I_2$ dans KI

- Peser environ 10g d'iodure de potassium KI dans le bécher.
- Dissoudre complètement les 10g d'iodure de potassium en ajoutant environ 25 mL d'eau distillée. Utiliser une baguette en verre pour écraser les cristaux.
- Mettre de côté environ 5 mL de cette solution.

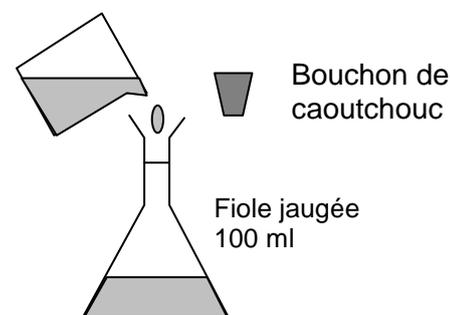


- Peser avec précision  $m = 1,27g$  de diiode  $I_{2(s)}$  dans un bécher.
- Verser dans ce bécher la solution d'iodure de potassium précédente, et dissoudre le diiode en utilisant la baguette en verre.
- Verser la solution obtenue dans une fiole jaugée de 100 mL sans perdre le moindre cristal de  $I_2$ . On rincera le bécher avec les 5 mL mis de côté.

- Fermer la fiole avec un bouchon de caoutchouc. Agiter, ajuster avec l'eau distillée jusqu'au trait de jauge et agiter à nouveau.

On a alors une solution de diiode  $I_2$  dans KI de concentration  $C_1 = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

⇒ Evaluer la précision sur cette concentration  $\Delta C_1$ .



## III. Dosage du diiode $I_2$ par du thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$

### III.1. Réaction de dosage

Deux couples redox interviennent :

Couple $I_2 / I^-$	$E^\circ = 0,62 \text{ V}$
Couple $S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}$	$E^\circ = 0,09 \text{ V}$

⇒ Ecrire la réaction entre le diiode  $I_2$  et le thiosulfate  $S_2O_3^{2-}$ .

⇒ On montre que la constante de cet équilibre est  $K \approx 10^{17}$ . Conclure.

- A l'équivalence le nombre d'électrons cédés par le réducteur correspond au nombre d'électrons captés par l'oxydant.

⇒ En effectuant un bilan de matière à l'équivalence, établir la relation entre la concentration inconnue  $C_0$  de thiosulfate, la concentration connue  $C_1$  de diiode et les volumes respectifs  $V_{0eq1}$  et  $V_1$  de thiosulfate et de diiode.

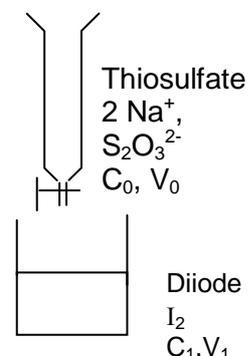
### III.2. Dosage expérimental.

ATTENTION il y a deux solutions de thiosulfate :

- l'une diluée à 1% pour rincer ou nettoyer
- l'autre de concentration  $C_0$  pour le dosage

La couleur jaune qui apparaît à l'équivalence est un peu trop pâle pour permettre de déterminer l'équivalence avec précision. On utilise donc de l'empois d'amidon ou du thiodène, qui se colore en bleu violacé en présence de diiode.

- Mettre dans la burette le thiosulfate de sodium à doser.
- Prélever 20 mL de solution de diiode, et les verser dans un bécher.
- Commencer le dosage en versant un peu de thiosulfate de sodium  $Na_2S_2O_3$  de façon à décolorer sensiblement la solution de diiode. Celle-ci devient jaune pâle.
- Mettre quelques gouttes d'empois d'amidon ou une pointe de spatule de thiodène, la solution se colore alors en bleu ou brunâtre.
- On finit alors de verser précisément la quantité de  $Na_2S_2O_3$  qui permet de décolorer la solution.
  - Déduire de ce dosage la concentration inconnue  $C_0$  de thiosulfate.
  - Déterminer la précision sur cette valeur  $\Delta C_0$ .



## IV. Dosage en retour du sulfite disodique $\text{Na}_2\text{SO}_3$

### IV.1. Principe du dosage en retour

Le but de ce dosage est de déterminer la concentration inconnue  $C_2$  d'une solution de sulfite disodique  $2\text{Na}^+, \text{SO}_3^{2-}$  grâce à un dosage par une solution de diiode  $\text{I}_2$ .

On met dans un bécher un volume  $V_2$  connu de la solution de sulfite disodique de concentration inconnue  $C_2$  et on rajoute un volume  $V_1$  d'une solution de diiode de concentration connue  $C_1$  suffisamment important pour que le diiode soit en excès.

- ☞ Comment peut-on être sûr que le diiode a bien été introduit en excès ?
- ☞ Ecrire l'équation bilan de cette réaction et effectuer un bilan de matière à l'état final. Quelle est alors en fonction de  $C_2$ ,  $V_2$ ,  $C_1$  et  $V_1$  le nombre de moles restant de diiode.

On dose ensuite le diiode restant dans la solution précédente par une solution de concentration connue  $C_0$  de thiosulfate. On note  $V_{\text{0eq2}}$  le volume de thiosulfate versé pour arriver à l'équivalence.

- ☞ Effectuer un bilan de matière à l'équivalence et en déduire la relation entre  $C_0$ ,  $V_1$ ,  $C_1$ ,  $V_{\text{0eq2}}$ ,  $C_2$  et  $V_2$ .

### IV.2. Dosage expérimental

- Mettre dans un bécher  $V_2 = 10$  mL de sulfite disodique  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  de concentration  $C_2$  et  $V_1 = 20$  mL de la solution de diiode  $\text{I}_2$  de concentration  $C_1 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ .

**ATTENTION :** Ne pas confondre la solution de sulfite disodique  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  avec celle de thiosulfate  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

- Doser l'excès de diiode par le thiosulfate. On utilisera de l'empois d'amidon ou du thiodène pour colorer  $\text{I}_2$  au voisinage de l'équivalence.
  - Déduire de ce dosage la concentration inconnue  $C_2$  de sulfite disodique.
  - Evaluer la précision sur cette valeur  $\Delta C_2$  en effectuant une étude statistique sur tous les résultats obtenus dans le groupe.

