

## Iodométrie

### Matériel

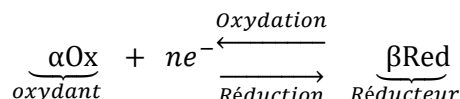
- Bêchers
- Burette
- Pipette et poire propipette
- Agitateur magnétique
- Solutions diverses

### Objectifs du TP

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

## I. Quelques notions théoriques

### 1.1. Rappels



On définit un couple **redox** : **Ox/Red**

D'où par définition

Oxydation = perte d'électrons

Réduction = gain d'électrons

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

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

### 1.2. 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 :  $\text{SO}_4^{2-} / \text{SO}_3^{2-}$  en milieu acide,  $E^\circ (\text{SO}_4^{2-} / \text{SO}_3^{2-}) = 0.17\text{V}$

### 1.3. 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 halogène, 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 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  $\text{I}_2/\text{I}^-$

### 1.4. Normalité d'une solution

**Normalité** : c'est le nombre de moles d'électrons que peut capter (ou libérer) un litre de solution.

Une solution N/10 est une solution de normalité  $1/10^{\text{ie m}}$  donc une solution pour laquelle 0,1 mole d'électrons peuvent être captés (ou cédés) par litre.

Ainsi les demi-réactions redox permettent de mettre en relation la concentration du composé et sa normalité

### Application

- ☞ Calculer la normalité d'une solution de thiosulfate à 0,1 mol/l.
- ☞ Cette solution est-elle oxydante ou réductrice ?

## II. Préparation de la solution de diiode $I_2$

### 2.1. Problème expérimental

**Problème** : le diiode est très peu soluble dans l'eau

**Solution** : Le diiode forme un complexe  $I_3^-$  très stable dans l'eau. Il a les mêmes propriétés oxydantes que le diiode. On fabrique donc une solution de KI +  $I_2$ . En effet par complexation le diiode est très soluble dans une solution concentrée en iodure de potassium.

- ☞ Combien y-a-t-il de mole de KI dans 10 g de cristaux d'iodure de potassium ?
- ☞ Quelle est la concentration en KI d'une solution formée en dissolvant 10 g d'iodure de potassium dans 25 cm<sup>3</sup> d'eau distillée ?
- ☞ Monter qu'il faut dissoudre  $m = 1,27$  g de diiode solide dans 100 ml de solution d'iodure de potassium pour avoir une solution N/ 10.

### 2.2. Réalisation pratique de la solution de $I_2$ dans KI

→ Peser environ 10g de KI sur un morceau de papier filtre.

☞ Pourquoi environ ?

→ Dans un bécher de 250 cm<sup>3</sup> dissoudre complètement les 10g d'iodure de potassium dans environ 25 cm<sup>3</sup> d'eau distillée.

→ Utiliser une baguette en verre pour écraser les cristaux.

→ Mettre de côté environ 5 cm<sup>3</sup> de cette solution, elle servira à divers rinçage.

→ Peser avec précision  $m = 1,27$ g de diiode, dans un verre de montre.

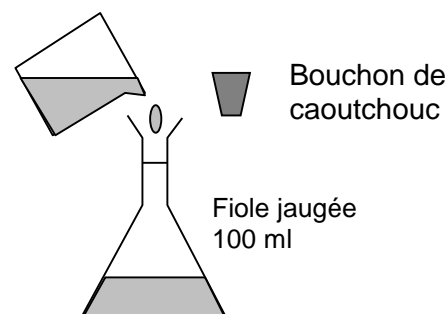
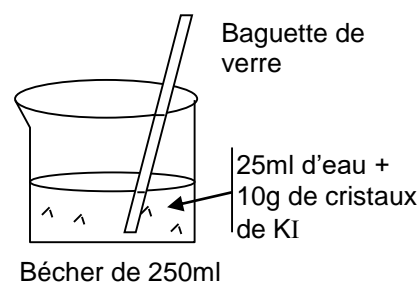
☞ Pourquoi avec précision ?

→ Dissoudre totalement ce diiode dans la solution d'iodure de potassium précédente, sans perdre le moindre cristal de  $I_2$ , on rincera la coupelle avec les 5 cm<sup>3</sup> mis de côté.

→ Verser la solution obtenue dans une fiole jaugée de 100 ml. La fermer 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  $I_2$  dans KI de normalité N/10.



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

### 3.1. Réaction de dosage

Deux couples redox interviennent : couple  $I_2 / I^-$   $E^\circ = 0,62$  V  
Couple  $S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}$   $E^\circ = 0,09$  V

☞ Ecrire la réaction entre  $I_2$  et  $S_2O_3^{2-}$

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

→ Conclusion.

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

☞ Ecrire la relation qui lie, à l'équivalence, la normalité connue de la solution de diiode  $N_i$  et la normalité inconnue de la solution de thiosulfate  $N_t$ .

### **3.2. Dosage expérimental** (on ne réalisera ce dosage qu'en fin de TP s'il reste du temps)

➔ **ATTENTION** il y a deux solutions de thiosulfate :

- l'une diluée à 1% pour rincer ou nettoyer
- l'autre de normalité  $N_t$  pour le dosage.

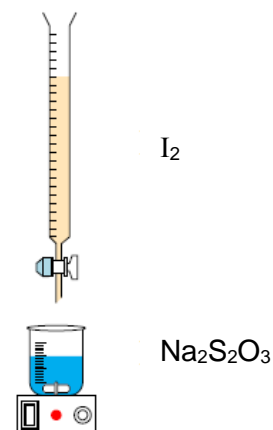
→ Prélever 20 cm<sup>3</sup> de solution de thiosulfate de sodium  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  de normalité  $N_t$ , et les verser dans un bécher.

→ Remplir la burette de solution de diiode.

→ Réaliser le dosage.

☞ A l'équivalence il y a apparition d'une couleur jaune. A quoi est-elle due ?

☞ Déduire de ce dosage la normalité du thiosulfate.



### **3.3. Autre méthode de dosage plus précise.**

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, qui se colore en bleu violacé en présence de diiode.

→ Mettre dans la burette le thiosulfate de sodium à doser.

→ Prélever 20 cm<sup>3</sup> de diiode, et les verser dans un bécher. Ajouter environ 50 cm<sup>3</sup> d'eau.

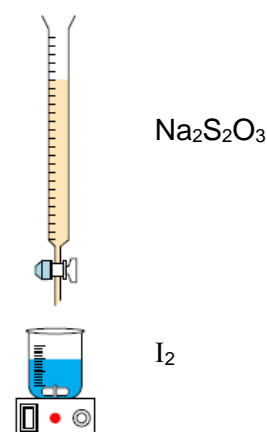
→ Verser  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  de façon à décolorer sensiblement la solution de diiode. Celle-ci devient jaune pâle.

→ Mettre quelques gouttes seulement d'empois d'amidon, la solution se colore en bleu ou brunâtre.

→ On peut alors verser précisément la quantité de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  qui permet de décolorer la solution.

☞ Noter le volume de thiosulfate versé.

☞ Déduire de ce dosage la normalité du thiosulfate.



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

### **4.1. Principe du dosage en retour**

Le but de ce dosage est de déterminer la normalité d'une solution de sulfite disodique grâce à un dosage par une solution de diiode.

Dans un vase à réaction, on met une quantité connue de sulfite disodique ( $2\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ) soit  $n_1$  moles

#### **Principe du dosage en retour :**

→ On oxyde tous les ions sulfite  $\text{SO}_3^{2-}$  en ions sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$  grâce à un excès de diiode  $\text{I}_2$  soit  $n_2$  moles. La quantité de diiode qui n'a pas été versée est parfaitement connue.

☞ La solution prend une teinte jaune pourquoi ?

☞ Ecrire la réaction qui a lieu et faire un bilan de matière après réaction (réactifs :  $\text{I}_2$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ )

→ On dose alors la quantité de diiode en excès par du thiosulfate.

☞ Ecrire la réaction qui a lieu et donner un tableau d'avancement. (réactifs :  $\text{I}_2$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ )

☞ En déduire la composition de la solution à l'équivalence.

→ Par différence, on connaît donc la quantité de diiode qui a été nécessaire pour oxyder les ions sulfite.

☞ En déduire l'expression qui donne la normalité de la solution initiale de sulfite disodique  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .

#### **4.2. Dosage expérimental**

→ Mettre dans un bécher 10 cm<sup>3</sup> de sulfite Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> et 20 cm<sup>3</sup> de la solution de diiode I<sub>2</sub> N/10.

➔ **ATTENTION** Ne pas confondre la solution de sulfite Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> avec celle de thiosulfate Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

→ Doser l'excès de diiode par le thiosulfate. On utilisera de l'empois d'amidon pour colorer I<sub>2</sub> au voisinage de l'équivalence.

☞ Indiquer le volume de thiosulfate versé :

☞ Déduire de ce dosage la normalité du sulfite.