

■ EXPERIENCE 2.2/2

Couples As(V) / As(III) et I₂ / I⁻

Produits et matériel

- solutions 0,1 mol.l⁻¹ d'acide arsénieux et d'acide arsénique (POISON !); solution d'iode 0,1 mol.l⁻¹ dans l'iodure de potassium; empois d'amidon fraîchement préparé; acide sulfurique 6 mol.l⁻¹.
- hydrogénocarbonate de sodium.
- papier pH.

Mode opératoire

Mélanger quelques cm³ d'acide arsénieux et d'acide arsénique. Amener à pH = 8 environ avec un excès d'hydrogénocarbonate de sodium. Ajouter un peu d'empois d'amidon. Verser quelques gouttes de solution d'iode : l'iode est réduit, la solution reste incolore.

Ajouter de l'acide sulfurique pour que le pH diminue jusqu'à une valeur voisine de zéro : l'iode se forme et la solution devient bleue (complexe iode-empois d'amidon).

Elimination des dérivés de l'arsenic : dans un flacon spécial prévu à cet effet et s'adresser à un service spécialisé (5).

■ EXPERIENCE 2.2/3

Couples Fe(III) / Fe(II) et I₂ / I⁻

Produits et matériel

- solutions d'iodure de potassium et de chlorure ferrique 0,1 mol.l⁻¹; soude concentrée 10 mol.l⁻¹.
- toluène.
- tubes à essai.

Mode opératoire

Dans un tube à essai, placer quelques cm³ de solution ferrique puis ajouter un léger excès d'iodure de potassium : la coloration brune de l'iode apparaît. L'ion ferrique a oxydé l'iodure.

Prélever une partie de la solution et la placer dans un autre tube à essai. Ajouter quelques cm³ de toluène. Agiter pour extraire l'iode qui se dissout dans le toluène : cette phase prend une coloration violette et la phase aqueuse se décolore. En évitant d'agiter les deux phases, ajouter, avec précaution, le long du tube, de la soude concentrée : il se forme un précipité vert d'hydroxyde ferreux dans la phase aqueuse.

Agiter l'ensemble : un précipité rouille apparaît et la phase organique se décolore. L'iode a oxydé l'hydroxyde ferreux.

□ DISCUSSION

Le potentiel du couple I₂ / I⁻ vaut 0,62V. Les potentiels des couples As(V) / As(III) et Fe(III) / Fe(II) décroissent lorsque le pH augmente comme cela est indiqué sur les figures E2.9 et E2.10.

Ainsi, en milieu basique, vers pH = 8, l'iode est réduit par l'arsénite selon :



■ Remarque : il convient de ne pas opérer en milieu de pH supérieur à 8, car l'iode est alors dismuté en iodure et iodate (cf. expérience 2.2/6). L'hydrogénocarbonate permet d'obtenir un pH convenable.

En milieu acide, l'acide arsénique oxyde les iodures en iode :

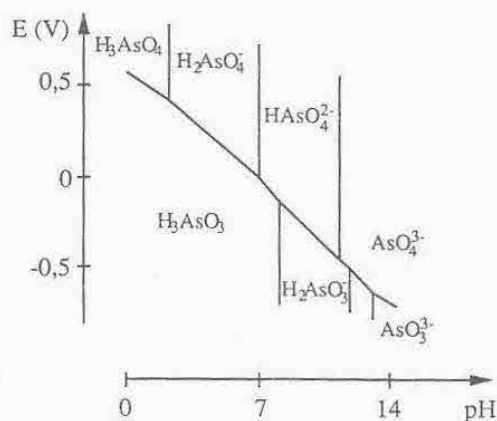


Figure E2.9

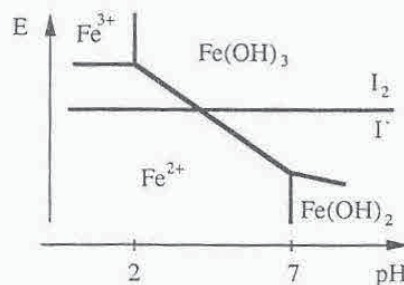


Figure E2.10

De même, les iodures sont oxydables par Fe^{3+} en milieu acide selon :



L'extraction de l'iode par le toluène permet la caractérisation de Fe^{2+} si l'on a pris la précaution d'ajouter un excès d'iodure pour qu'il ne reste pas de Fe^{3+} .

En milieu basique, l'iode peut oxyder le fer (II) selon :



2.3. VARIATION DE PH PROVOQUEE PAR UNE REACTION D'OXYDOREDUCTION

De même que l'on peut déplacer un équilibre d'oxydoréduction par modification du pH, il est possible de faire varier le pH d'une solution en effectuant une réaction d'oxydoréduction.

■ EXPERIENCE 2.2/4

Produits et matériel

– solution $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ d'arsénite de sodium (POISON !); solution d'iode $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ dans l'iodure de potassium; acide sulfurique 6 mol.l^{-1} ; empois d'amidon fraîchement préparé; phénolphtaléine.

– hydrogénocarbonate de sodium.

– tubes à essai.

Mode opératoire

A quelques cm^3 d'arsénite, ajouter quelques gouttes de phénolphtaléine puis de l'acide sulfurique jusqu'à ce que la teinte de l'indicateur soit moins intense mais encore visible. Ajouter de l'iode; celui-ci est réduit et la phénolphtaléine est décolorée; le milieu est devenu plus acide.

Elimination des dérivés de l'arsenic : cf. expérience 2.2/2

■ EXPERIENCE 2.2/5

Produits et matériel

– solutions $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ d'iodate de potassium et de thiosulfate de sodium.

– hélianthine.

– tubes à essai.