

IV.6 Détermination de la constante de partage du diode entre deux solvants, H_2O et cyclohexane

Temps de manipulation : 2 h

Matériel :

- 3 erlenmeyers 250 mL + bouchons
- 3 burettes 50 mL
- 2 béchers 150 mL
- 2 erlenmeyers 150 mL
- 1 pipette jaugée 5 mL
- 1 pipette jaugée 50 mL
- 1 pipette graduée 20 mL
- 3 ampoules à décanter 250 mL (ou plus) + supports
- 3 agitateurs magnétiques + barreaux
- 1 fiole jaugée 20 mL
- 1 fiole jaugée 100 mL
- 2 fioles jaugées 250 mL
- 1 fiole jaugée 200 mL

Produits :

- I_2 Δ
- C_6H_{12} Δ (cyclohexane)
- KI (sol. aqueuse à 2,0 mol.L⁻¹)
- $Na_2S_2O_3$
- empois d'amidon
- eau permutée

IV.6.1 Objectifs

Illustrer de manière colorée la solubilité du diiode dans deux solvants non miscibles (eau et cyclohexane C_6H_{12}) et calculer la constante thermodynamique K de cet équilibre de partage (*NB : dans la première édition de cet ouvrage, les solvants étaient l'eau et le tétrachlorure de carbone CCl_4 dont la toxicité est telle que nous avons choisi de le remplacer par le cyclohexane*).

IV.6.2 Manipulation¹⁰

IV.6.2.1 PRÉPARATION DES SOLUTIONS

- Solution de I_2 dans C_6H_{12} à 0,040 mol.L⁻¹ : dissoudre 1,0 g de diiode Δ (L+G+H) dans une fiole jaugée de 100 mL avec du C_6H_{12} Δ (L+G+H).
- Solution aqueuse de $Na_2S_2O_3$ à 1,0.10⁻² mol.L⁻¹ : dissoudre 0,375 g de thiosulfate de sodium anhydre dans une fiole de 250 mL avec de l'eau permutée.
- Solution aqueuse de KI à 2,0 mol.L⁻¹ : dissoudre 6,7 g d'iodure de potassium dans une fiole de 20 mL avec de l'eau permutée.

IV.6.2.2 VISUALISATION DU PARTAGE DU DIODE ENTRE H_2O ET CYCLOHEXANE

Dans des erlenmeyers de 250 mL numérotés 1, 2 ou 3, préparer les trois mélanges décrits tableau IV.6-I.

¹⁰ Département de chimie, Université de Cergy-Pontoise.

Tableau IV.6-I : Volumes à prélever pour réaliser les mélanges 1, 2 ou 3.

Erlenmeyer	I ₂ dans C ₆ H ₁₂	C ₆ H ₁₂ pur	H ₂ O
1	20,0 mL	0 mL	200 mL
2	15,0 mL	5,0 mL	200 mL
3	10,0 mL	10,0 mL	200 mL

Placer les erlenmeyers munis de bouchons sur les agitateurs magnétiques et agiter pendant 30 min. Transvaser dans des ampoules à décanter et laisser décanter 15 min (sans bouchon)^Δ (H).

IV.6.2.3 DOSAGE DU DIODE

a) Phase organique

Prélever 5,0 mL de la phase organique à l'aide d'une pipette et les mettre dans un erlenmeyer de 150 mL. Ajouter environ 2 mL de solution aqueuse de KI de concentration 2,0 mol.L⁻¹ pour provoquer une extraction complète du diiode. Effectuer le dosage par la solution de thiosulfate de sodium à 1,0.10⁻² mol.L⁻¹. Agiter fortement après chaque addition de thiosulfate de sodium. À l'équivalence, la solution devient incolore. Noter les volumes équivalents V_{e1}, V_{e2} et V_{e3} de thiosulfate de sodium ajoutés aux solutions organiques 1, 2 et 3.

Remarque : KI ne passe pas dans la phase organique.

b) Phase aqueuse

Transvaser une grande partie de la phase aqueuse dans un bécher. Prélever, à la pipette, 50,0 mL et les placer dans un erlenmeyer de 150 mL. Doser par la solution de thiosulfate de sodium à 1,0.10⁻² mol.L⁻¹. À l'équivalence, la solution vire au jaune pâle : ajouter alors 5 gouttes d'empois d'amidon et la solution devient bleue. Verser 1 goutte de solution de thiosulfate de sodium : la solution se décolore. Noter les trois volumes équivalents V'_{e1}, V'_{e2} et V'_{e3} de thiosulfate de sodium ajoutés aux solutions aqueuses 1, 2 et 3.

Tableau IV.6-II : Résultats du dosage du diiode par le thiosulfate de sodium à 1,0.10⁻² mol.L⁻¹ (19 °C).

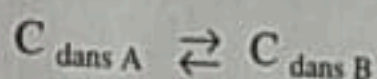
$\bar{K} = 66 \pm 3$ à 19 °C.

Erlenmeyer	V _e (organique)	V' _e (aqueuse)	[I ₂] (mol.L ⁻¹)	[I ₂]' (mol.L ⁻¹)	K
1	31,85	4,85	0,0318	0,485.10 ⁻³	66 ± 2
2	23,40	3,65	0,0234	0,365.10 ⁻³	64 ± 2
3	15,55	2,30	0,0156	0,230.10 ⁻³	68 ± 3

IV.6.3 Discussion

IV.6.3.1 CONSTANCE THERMODYNAMIQUE K DE PARTAGE ENTRE DEUX SOLVANTS

Soit un corps C soluble dans deux solvants A et B non miscibles ou très partiellement miscibles entre eux. Un mélange de A et B se présente sous la forme de deux phases (deux couches de liquide). Lorsqu'on ajoute C à ce mélange de A et B, il se répartit (se "partage") entre les deux phases. L'équilibre hétérogène suivant est réalisé :



La constante K de cet équilibre dépend de la température et de l'état d'association moléculaire de C dans chaque solvant. Lorsque C est dans le même état d'association moléculaire dans les deux solvants, cette constante est égale au rapport des concentrations de C dans les deux solvants :

$$K = \frac{[C]_A}{[C]_B}$$

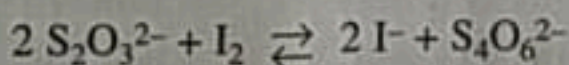
La constante K est appelée *coefficient de partage* de C entre A et B. On le détermine en dosant C dans chacun des deux solvants.

Dans cette expérience, C représente I₂, B le solvant eau et A le solvant cyclohexane.

Remarque : Lorsque l'état d'association moléculaire de C n'est pas le même dans les deux phases, l'expression du coefficient de partage est plus compliquée.

IV.6.3.2 DOSAGE DU DIODE PAR LE THIOSULFATE DE SODIUM ET DÉTERMINATION DE K

On peut déterminer la concentration en diiode [I₂] en effectuant un dosage par le thiosulfate de sodium Na₂S₂O₃. La réaction du dosage est la suivante :



La détermination du volume équivalent V_e (ou V'_e) permet de calculer la concentration de diiode initialement présente dans C₆H₁₂ (ou dans l'eau). À l'équivalence, on a :

$$n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 2 n_{\text{I}_2} \Rightarrow [\text{I}_2] = \frac{V_e \cdot [\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]}{2 V_{\text{I}_2}}$$

Si V_e = 31,85 mL, alors [I₂] = 0,0318 mol.L⁻¹.

L'incertitude sur le résultat se calcule de la manière suivante :

$$\frac{\Delta[\text{I}_2]}{[\text{I}_2]} = \frac{\Delta V_e}{V_e} + \frac{\Delta[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]}{[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]} + \frac{\Delta V_{\text{I}_2}}{V_{\text{I}_2}} = \frac{2 \times 0,03}{31,85} + \frac{0,04 \cdot 10^{-3}}{1,0 \cdot 10^{-2}} + \frac{0,045}{5,0} = 0,015$$

$$\Delta[\text{I}_2] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}, \text{ d'où } [\text{I}_2] = 0,0318 \pm 0,0005 \text{ mol.L}^{-1}$$

On trouve les résultats rassemblés dans le tableau IV.6-II. La détermination de la constante de partage K du diiode entre H_2O et C_6H_{12} est simple :

$$K = \frac{[\text{I}_2]_{\text{C}_6\text{H}_{12}}}{[\text{I}_2]_{\text{H}_2\text{O}}} \approx 66$$

L'incertitude sur K est déterminée de la façon suivante :

$$\frac{\Delta K}{K} = \frac{\Delta[\text{I}_2]_{\text{C}_6\text{H}_{12}}}{[\text{I}_2]_{\text{C}_6\text{H}_{12}}} + \frac{\Delta[\text{I}_2]_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{I}_2]_{\text{H}_2\text{O}}} \approx 0,015 \times 2$$

$$\Rightarrow K = 66 \pm 2$$

Le diiode est donc 66 fois plus soluble dans C_6H_{12} que dans H_2O . I_2 et C_6H_{12} sont deux molécules apolaires ($\mu = 0$ D), tandis que H_2O est polaire ($\mu = 1,86$ D). I_2 est donc plus soluble dans C_6H_{12} que dans H_2O .

Remarque : Pour dissoudre I_2 dans l'eau, on ajoute des ions I^- . Le complexe I_3^- , très soluble dans H_2O , se forme.

IV.6.4 Données relatives à l'expérience¹¹

Produit	M (g.mol ⁻¹)	Solvant	M (g.mol ⁻¹)	d (20 °C)	ϵ_r	μ (D)
I_2	254	H_2O	18,0	1,000	80	1,86
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	158	CCl_4	84,16	0,779	≈ 0	0,00
KI	167					