

sence d'une partie organique (le cycle aromatique) explique sa solubilité moindre que celle des alcools à chaînes courtes.

BIBLIOGRAPHIE

SOUCHAY P., 1968, *Thermodynamique chimique*. Masson.

3.2.2. Solubilité et coefficient de partage du diiode dans le dichlorométhane et l'eau

OBJECTIFS

Le dosage du diiode dissous dans des solutions saturées dans deux solvants différents permet d'accéder aux constantes des équilibres de dissolution correspondants. On peut alors également estimer la constante de partage du diiode entre les deux solvants.



MATÉRIEL	PRODUITS
■ 1 thermomètre	■ diiode 
■ 1 ampoule à décanter de 250 ml	■ iodure de potassium 
■ 1 fiole jaugée de 100 ml	■ empois d'amidon, thiodène ou iodex
■ 1 fiole jaugée de 50 ml	■ dichlorométhane
■ 2 pipettes jaugées de 5 ml	■ solution titrée de thiosulfate de sodium, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de concentration $10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$
■ 1 burette graduée de 25 ml	■ solution titrée de thiosulfate de sodium, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de concentration $10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$
■ 1 éprouvette graduée de 100 ml	
■ 1 éprouvette graduée de 250 ml	
■ 2 erlenmeyers de 200 ml	
■ 2 béchers de 200 ml	
■ 3 béchers de 100 ml	
■ 1 bécher de 50 ml	

 Le diiode et l'iodure de potassium sont des composés toxiques. Éviter l'inhalation et le contact avec la peau.

MODE OPÉRATOIRE

1. Dans un erlenmeyer de 200 ml contenant un barreau aimanté, introduire environ 70 ml d'eau et des cristaux de diiode. Agiter fortement la solution et ajouter du diiode si nécessaire : des cristaux de diiode doivent être toujours en équilibre avec le diiode dissous. Lorsque la solution est saturée, prélever à l'aide d'une fiole jaugée 50 ml de la solution en prenant garde à ne pas entraîner d'éven-

tuels cristaux surnageants, et les introduire dans un bécher de 100 ml. Mesurer la température de la solution et doser celle-ci avec une solution de concentration $10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ en thiosulfate de sodium. On ajoutera un indicateur du diiode (empois d'amidon, thiodène ou iodex) juste avant l'équivalence afin de mieux la repérer.

2. Procéder de la même façon en remplaçant l'eau par le dichlorométhane. La solution est très foncée et il n'est pas aisé d'observer les cristaux non dissous. Prélever avec précaution 5 ml de cette solution et les verser dans un bécher de 100 ml contenant environ 40 ml d'eau et quelques cristaux d'iodure de potassium. Doser ce milieu biphasique par une solution de concentration $10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$ de thiosulfate de sodium. La réaction de dosage du diiode a lieu en phase aqueuse et les molécules de diiode doivent donc passer de la phase organique dans la phase aqueuse. Ce processus n'est pas instantané et il est donc nécessaire d'attendre que l'équilibre s'établisse au voisinage de l'équivalence.

3. Prélever 20 ml de la solution saturée de diiode dans le dichlorométhane. Verser cette solution dans une ampoule à décanter de 250 ml et ajouter environ 130 ml d'eau. Agiter vigoureusement. Récupérer la phase aqueuse d'une part dans un bécher de 200 ml, la phase organique d'autre part. Prélever 5 ml de la phase organique, les introduire dans un bécher de 100 ml, ajouter environ 40 ml d'eau et des cristaux d'iodure de potassium, et doser par la solution de thiosulfate de sodium de concentration $10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$. Prélever à l'aide d'une fiole jaugée, 100 ml de la phase aqueuse, les introduire dans un bécher de 200 ml, et doser par la solution de thiosulfate de sodium de concentration $10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$.

RÉSULTATS

Les trois équilibres étudiés sont



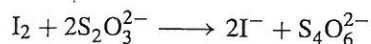
L'activité des phases solides corps purs est égale à l'unité et on assimile activité et concentration pour les composés (molécules neutres) en solution. Cela conduit à

$$K_1 = \frac{(\text{I}_{2\text{aq}})}{(\text{I}_2(\text{s}))} \simeq [\text{I}_{2\text{aq}}]$$

$$K_2 = \frac{(\text{I}_2\text{CH}_2\text{Cl}_2)}{(\text{I}_2(\text{s}))} \simeq [\text{I}_2\text{CH}_2\text{Cl}_2]$$

$$K_3 = \frac{(\text{I}_2\text{CH}_2\text{Cl}_2)}{(\text{I}_{2\text{aq}})} \simeq \frac{[\text{I}_2\text{CH}_2\text{Cl}_2]}{[\text{I}_{2\text{aq}}]}$$

Le dosage du diiode par le thiosulfate permet d'accéder aux concentrations en solution. La réaction de dosage est



Ainsi, soit c_0 la concentration (exprimée en mol l^{-1}) de thiosulfate de sodium utilisée pour réaliser le dosage, v_0 le volume de la solution de diiode dosée (exprimée en ml) et v_{eq} le volume de la solution de thiosulfate de sodium (exprimée en mol l^{-1}) versé à l'équivalence, on a la relation

$$[\text{I}_2] = c_0 \frac{v_{\text{eq}}}{2v_0}.$$

Une expérience conduite à 18 °C a donné $\text{p}K_1 = 3,0$, $\text{p}K_2 = -0,8$ et $\text{p}K_3 = -2,1$.

DISCUSSION

1. Les équilibres (1) et (2) reflètent les capacités des solvants eau et dichlorométhane à dissoudre le diiode. L'eau, solvant beaucoup plus polaire que le dichlorométhane, est moins susceptible que ce dernier de dissoudre le diiode dont la molécule ne possède pas de moment dipolaire permanent.

2. L'équilibre (3) n'est pas indépendant des deux autres équilibres. En effet l'activité de diiode solide corps pur étant indépendante du solvant avec lequel il est en contact, on obtient la relation $K_2/K_1 = K_3$, que l'on vérifie expérimentalement (compte tenu de la précision des mesures).

3. Les constantes K_1 et K_2 qui sont les solubilités (en mol l^{-1}) dépendent de la température : cela impose de travailler à température constante.

Les valeurs suivantes ont été relevées dans la littérature :

dans l'eau					
t (°C)	0	10	20	25	30
$10^4 K_1$	5,5	7,9	11,2	13,2	15,2
dans le dichlorométhane					
t (°C)	11	15	18	21	25
K_1	0,145	0,166	0,183	0,202	0,231

4. Si la solution a été insuffisamment agitée en présence du solide, l'équilibre peut ne pas être atteint et la valeur mesurée sera inférieure à celle de la littérature. Si, lors des prélèvements, une paille de diiode solide est emportée avec la solution à doser, la quantité de diiode dosée sera supérieure à la concentration de diiode en phase homogène.

5. Lorsqu'on dose la phase organique par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium, la réaction de dosage a lieu en phase aqueuse. Afin de faciliter le passage des molécules de diiode en phase aqueuse, tant sur le plan thermodynamique que sur le plan cinétique, on augmente le volume de la phase aqueuse et on ajoute des ions iodures qui forment avec le diiode l'ion complexe I_3^- en phase aqueuse.

3.2.3. Influence de la force ionique sur la solubilité de l'iodure de plomb (II)

OBJECTIFS

La solubilité d'un composé, mesurée ici par une méthode potentiométrique, est une grandeur qui dépend de la force ionique de la solution.



MATÉRIEL	PRODUITS
■ 1 millivoltmètre ■ 1 électrode d'argent (fil) ■ 1 électrode au calomel saturée avec manchon protecteur ■ 1 à 5 agitateurs magnétiques chauffants ■ 1 étuve (100 °C) ■ 1 entonnoir et filtres papier ■ 1 fiole jaugée de 500 ml ■ 5 fioles jaugées de 250 ml ■ 2 fioles jaugées de 100 ml ■ 1 pipette jaugée de 10 ml ■ 5 pipettes jaugées de 50 ml ■ 1 burette graduée de 10 ml ■ 6 erlenmeyers de 500 ml ■ 5 béchers de 100 ml	■ nitrate d'argent (I), $AgNO_3$ ■ nitrate de potassium, KNO_3 ■ iodure de plomb (II), PbI_2 ■ solution saturée de nitrate de potassium, KNO_3

MODE OPÉRATOIRE

1. *Préparation des solutions.* — Les solutions saturées en iodure de plomb doivent être, si possible, préparées au moins 24 h avant la manipulation décrite ci-dessous.

Préparer cinq solutions de nitrate de potassium à différentes concentrations en complétant les fioles jaugées avec de l'eau :