

L'ÉLÉMENT IODE

I. Expériences en tube à essais sur le diiode

Question 1 - Calculer le nombre d'oxydation de l'élément iode dans l'ion triiodure IO_3^- , le diiode $\text{I}_{2(aq)}$ ainsi que l'ion iodure I^- . Vérifier la cohérence avec l'attribution des domaines du diagramme E-pH.

espèce chimique	nombre d'oxydation de I
I_3^-	+V
$\text{I}_{2(aq)}$	0
I^-	-I

L'attribution est donc cohérente puisque dans un diagramme E-pH, les espèces sont classées verticalement de bas en haut par nombre d'oxydation croissant.

Question 2 - Noter les observations. Interpréter.

Le diiode solide est peu soluble dans l'eau : on remarque qu'il ne se dissout pas et que des cristaux restent au fond du tube à essai.

Question 3 - Noter les observations. Interpréter.

Après l'ajout d'iodure de potassium et agitation on remarque que les cristaux de diiode ont disparu.

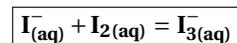
Question 4 - Noter les observations. Interpréter.

Après l'ajout de cyclohexane, deux phases se forment : une phase aqueuse incolore et une phase organique violette.

Le diiode solide ne se dissout pas dans l'eau pure mais se dissout après ajout de cyclohexane. Il semble donc soluble dans le cyclohexane.

Question 5 - Expliquer comment rendre le diiode soluble dans l'eau. Argumenter par l'écriture d'une équation de réaction ainsi que par un raisonnement sur les interactions intermoléculaires.

Le diiode est une molécule apolaire. L'eau est une molécule polaire. Il est donc plutôt logique que la solubilité du diiode en solution aqueuse soit très faible. Ainsi, en ajoutant de l'iodure de potassium (ie. des ions iodures I^-), la réaction suivante se produit :



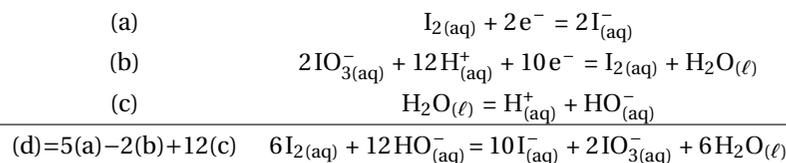
L'ion I_3^- , lui, est polaire. Par ailleurs, il est ionique et l'eau dissout particulièrement bien les ions de par sa forte permittivité diélectrique ϵ .

II. Influence du pH sur les espèces chimiques de l'élément iode

II.1 Expérience n° 1

Question 6 - Noter les observations. Interpréter.

La solution **se décolore**. Lors de l'ajout de soude, le pH augmente : le diiode se **dismute** à partir d'un pH de 7,4 d'après le diagramme E-pH, selon la réaction d'équation :



■ **Remarque** : puisque le pH est basique, il faut équilibrer cette équation en milieu basique.

II.2 Expérience n° 2

Question 7 - En utilisant le document ??, expliquer la raison pour laquelle l'ajout d'empois d'amidon (ou thiodène ou iodex) est nécessaire.

L'empois d'amidon permet de former un complexe avec les ions triiodures I_3^- (ie. avec le diiode en solution aqueuse).

Ainsi, ce complexe étant de couleur noire, il est facile de repérer la présence de cette espèce chimique.

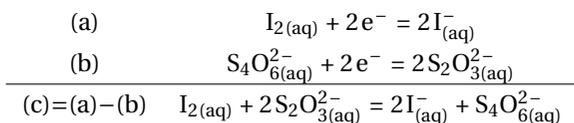
Question 8 - Noter les observations. Interpréter.

Lorsque de l'acide sulfurique est ajouté, le pH diminue. Dès que celui-ci atteint une valeur inférieure à 7,4 (cf. diagramme E-pH), il y a **médiamutation** selon la réaction d'équation suivante :



III. Un grand classique : le titrage du diiode par les ions thiosulfates

Question 9 - Écrire et ajuster l'équation de la réaction. Calculer sa constante thermodynamique d'équilibre.



Sa constante d'équilibre se calcule grâce à la relation suivante :

$$K^\circ = 10^{\frac{2}{0,06} |E_{\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}_{(\text{aq})}^-}^\circ - E_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})}^\circ|}$$

Application numérique : $K^\circ = 10^{\frac{2}{0,06} |0,62 - 0,08|} = 1,0 \cdot 10^{18}$

Puisque $K^\circ \gg 10^3$, cette réaction est thermodynamiquement favorable. Elle est donc adaptée pour être une réaction support de titrage du point de vue de la thermodynamique.

Question 10 - Par exploitation de l'équivalence du titrage, déterminer avec précision la concentration en diiode de la solution titrée.

À l'équivalence, les réactifs **ont été** introduits dans les proportions stœchiométriques. Il vient alors :

$$\frac{n_{\text{I}_2, \text{à titrer}}}{1} = \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{versées}}^{0 \rightarrow V_{\text{éq}}}}{2}$$

$$c_{\text{I}_2} V_0 = \frac{c_{\text{thio}} V_{\text{éq}}}{2} \quad \text{donc} \quad c_{\text{I}_2} = \frac{c_{\text{thio}} V_{\text{éq}}}{2V_0}$$

Avec un volume équivalent de 19,8 mL, l'application numérique donne :

$$c_{\text{I}_2} = \frac{0,01 \times 19,8}{2 \times 10,0} = 9,90 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Question 11 - Calculer l'incertitude-type associée à la concentration en diiode. Comparer à la valeur annoncée à l'aide d'un calcul d'écart normalisé (« z-score »). Conclure.

Il s'agit d'un titrage colorimétrique. Les sources d'incertitudes sont donc :

grandeur X	x	matériel/instrument	(x) ou Δx	u(x)
$c_{\text{thio}} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0,01	solution titrante		10^{-4}
V_0 / mL	pipette jaugée	10,0	0,02	0,01
$V_{\text{éq}} / \text{mL}$	19,8	burette (matériel)	0,05	0,03
		burette (méthode)	0,05	0,03

L'incertitude-type associée à la concentration en diiode s'écrit donc :

$$u(c_{\text{I}_2}) = c_{\text{I}_2} \sqrt{\left(\frac{u(V_0)}{V_0}\right)^2 + \left(\frac{u(c_{\text{thio}})}{c_{\text{thio}}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{éq,mat}})}{V_{\text{éq}}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{éq,méth}})}{V_{\text{éq}}}\right)^2}$$

Application numérique :

$$u(c_{\text{I}_2}) = 9,90 \cdot 10^{-3} \sqrt{\left(\frac{0,01}{10}\right)^2 + \left(\frac{10^{-4}}{10^{-2}}\right)^2 + \left(\frac{0,03}{19,8}\right)^2 + \left(\frac{0,03}{19,8}\right)^2} = 2,54 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La concentration en diiode vaut donc :

$$c_{\text{I}_2} = (9,90 \pm 0,03) \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Calcul de l'écart normalisé :

$$E_{\text{N}} = \frac{|c_{\text{thio}} - c_{\text{thio,réf}}|}{\sqrt{u(c_{\text{thio}})^2 + u(c_{\text{thio,réf}})^2}}$$

Application numérique : $E_{\text{N}} = \frac{|9,90 \cdot 10^{-3} - 0,010|}{\sqrt{(2,54 \cdot 10^{-5})^2 + (10^{-4})^2}} = 0,96 \leq 2$

Les valeurs sont donc **compatibles**.