



Fiche :

Détermination de la constante de partage du diiode entre deux solvants, H_2O et cyclohexane (*Daumarie p.125 + Daumarie concours p.23*)

Table des matières

1	Introduction	1
2	Matériel	1
3	Protocole expérimental	1
3.1	Préparation des solutions	1
3.2	Visualisation du partage du diiode entre H_2O et cyclohexane	2
3.3	Dosage du diiode	2
3.3.1	Phase organique	2
3.3.2	Phase aqueuse	2
4	Autour de la manipulation	3
4.1	Constante thermodynamique K de partage entre deux solvants	3
4.2	Dosage du diiode par le thiosulfate de sodium et détermination de K	3

1 Introduction

Cette manipulation est intéressante car elle permet de remonter à une grandeur thermodynamique : le coefficient de partage d'une espèce qu'est le diiode. C'est donc une manipulation qui s'intègre parfaitement au MC6. C'est une manipulation de chimie générale mais attention, il faut se mettre sous hôte.

Gestes manipulateurs : Titration, étalonnage de solution, extraction liquide-liquide, préparation de solution, spectroscopie UV-Vis.

2 Matériel

Nous n'avons pas besoin de matériel spécifique pour cette manipulation : seulement de la verrerie classique.

3 Protocole expérimental

3.1 Préparation des solutions

— Dissoudre **1.0 g** de I_2 dans une fiole jaugée de **100 mL** avec du C_6H_{12} . *Bien le faire sous hôte*

Nom	Formule brute	Masse molaire	quantité	Remarque
Diode	I_2	254	1.0 g	H302 + H312 + H332 - H315 - H319 - H335 - H372 - H400
Cyclohexane	C_6H_{12}	84		
iodure de potassium (2 M)	KI	166		
thiosulfate de sodium	$Na_2S_2O_3$	158	0.375	
empois d'amidon				

TABLE 1 – Liste des réactifs

Remarque – Il faut bien faire attention à ce que le I_2 ne se dépose pas au fond, auquel cas on perdrait beaucoup de matière.

- Dissoudre **0.375 g** de thiosulfate de sodium anhydre dans une fiole de **250 mL** avec de l'eau distillée. *Ici bien faire attention, on n'a à priori pas de produit anhydre, il faut refaire le calcul avec le thiosulfate hydraté. Ça change le volume à l'équivalence.*
- Dissoudre **6.7 g** d'iodure de potassium dans une fiole de **20 mL** avec de l'eau distillée.

3.2 Visualisation du partage du diode entre H_2O et cyclohexane

Dans des erlenmeyers de **250 mL** numérotés 1,2 ou 3, préparer les mélanges décrits dans Tab. 2.

Erlenmeyer	I_2 dans C_6H_{12}	C_6H_{12} pur	H_2O
1	20.0 mL	0 mL	200 mL
2	15.0 mL	5.0 mL	200 mL
3	10.0 mL	10 mL	200 mL

TABLE 2 – Solutions à préparer

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

3.3 Dosage du diode

Attention, bien faire les titrages sous la hôte.

3.3.1 Phase organique

- Prélever **5.0 mL** de phase organique avec une pipette jaugée et introduire dans un bécher de **150 mL**.
- Ajouter **2 mL** de solution aqueuse de KI à 2.0 mol.L^{-1} .
- Effectuer le dosage par la solution de thiosulfate de sodium à $1.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
- Bien agiter entre chaque ajout.
- A l'approche de l'équivalence, on peut rajouter un peu d'empois d'amidon pour bien marquer l'équivalence.
- Le faire pour les trois phases aqueuses.
- Noter les volumes équivalents.

Remarque – Il est possible d'utiliser la spectroscopie UV-Vis pour doser la concentration de I_2 dans la phase organique. On utilise une droite étalon et on prend l'absorbance de notre échantillon. Voir Daumarie concours p.23

3.3.2 Phase aqueuse

- Transvaser une grande partie de la phase aqueuse dans un bécher.
- A la pipette jaugée, prélever **50 mL** et le placer dans un bécher de **150 mL**.
- Doser par la solution de thiosulfate de sodium.

- A l'équivalence, la solution vire au jaune pâle donc il est possible d'ajouter de l'empois d'amidon pour mieux noter cette équivalence.
- Noter les V_{eq}

4 Autour de la manipulation

4.1 Constante thermodynamique K de partage entre deux solvants

Soit C un corps soluble dans deux solvants A et B non miscibles. Un mélange de A et B se présente sous la forme de deux phases. Lorsque l'on ajoute C à ce mélange, il se répartit entre les deux phases. On a l'équilibre suivant :



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 dans les deux solvants on note K :

$$K = \frac{[C]_A}{[C]_B} \quad (2)$$

On détermine les deux concentrations en dosant l'espèce pour chaque phase.

Remarque — Il faut que les interactions soient les mêmes dans les deux phases

4.2 Dosage du diiode par le thiosulfate de sodium et détermination de K

On peut déterminer la concentration en diiode avec un titrage colorimétrique. On titre par le thiosulfate de sodium. La réaction de dosage est la suivante :



Les couples rédox mis en jeu sont :

- $I_{2(aq)}/I_{(aq)}^- = 0.62 \text{ V}$
- $I_3^-/I_{(aq)}^- = 0.54 \text{ V}$
- $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-} = 0.08 \text{ V}$

La constante d'équilibre de la réaction K^0 est :

$$K^0 = 10^{18} \quad (4)$$

Ce qui est bien plus important que 1. C'est donc une bonne réaction de titrage. (2 électrons sont échangés).

La détermination du volume à l'équivalence permet de remonter à la concentration en $[I_2]$ dans la phase. Pour la phase organique, l'ajout de KI concentré permet l'extraction complète du diiode de la phase organique dans la phase aqueuse qui est titrée.

A l'équivalence on a :

$$n_{Na_2S_2O_3} = 2n_{I_2} \Rightarrow [I_2] = \frac{Ve[Na_2S_2O_3]}{2V_{I_2}} \quad (5)$$

Les résultats du Daumarie tendent à montrer que le diiode est 66 fois plus soluble dans C_6H_{12} que dans H_2O . En effet, le cyclohexane est apolaire comme I_2

Remarque — On parle ici de I_2 , si on rajoute des ions I^- on forme du I_3^- qui lui est très soluble dans l'eau.