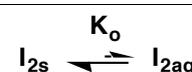


Mots-clefs : redox, pK_D , pK_S , solubilité, complexation, extraction, iodométrie, spectro, potentiométrie, médiamutation, Andrew, cinétique, ordre, catalyse.

But de la manipulation :

- **déterminer la constante de formation de I_3^- par deux méthodes iodométriques.**
- **évaluer les constantes de formation de I_2X^- ($X=I, Br, Cl$) par spectrophotométrie.**
- **doser le diiode et les ions iodure dans une solution de lugol.**
- **étudier la cinétique d'oxydation des ions iodure par O_2 et H_2O_2 .**
- **doser de faibles quantités d'eau oxygénée par iodométrie et spectrophotométrie.**

La solubilité du diiode dans l'eau est faible ($s_{25}=0,033$ g/100 mL), elle est plus élevée dans les solvants organiques.



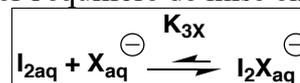
solvant	H ₂ O	EtOH	éther	cyclohexane	heptane
s_{25} (g/100 mL)	0,033	21	25	2,7	1,5

1) Pourquoi le diiode est-il si peu soluble dans l'eau? A 25°C, calculer la constante K_o de solubilisation du diiode solide dans l'eau.

En solution dans l'eau, le diiode se dismute rapidement en acide hypoiodeux et ions iodure.

2) Equilibrer la réaction de dismutation. Donner les concentrations des différentes espèces sachant que la constante de dismutation vaut $5,4 \cdot 10^{-13}$. Calculer le pH d'une solution saturée en diiode.

Un moyen d'augmenter la solubilité du diiode dans l'eau est de déplacer l'équilibre de mise en solution en complexant I_{2aq} avec des polymères organiques hydrosolubles (iodophores, voir thème 122) ou avec des ions halogénure X^- .



3) En supposant un enchaînement linéaire d'atomes d'iode, donner la forme de Lewis de l'ion triiodure I_3^- . Quelle géométrie peut-on proposer pour cet ion? Montrer que l'ion linéaire pentaiodure I_5^- est coudé et proposer une interprétation de l'angle mesuré à 86°. Toutes les liaisons I-I ont-elles même longueur?

4) Donner l'expression littérale de la constante K_{3X} de complexation du diiode avec un ion halogénure. Rappeler la loi de Debye-Hückel simplifiée et les conditions de force ionique pour lesquelles elle est valide. Fait-on une grosse erreur en utilisant dans la constante d'équilibre les concentrations à la place des activités?

Dans ce thème, la constante de complexation du diiode par les ions iodure est déterminée par trois méthodes : iodométrie directe, étude du coefficient de partage entre deux solvants et enfin spectrophotométrie. Les constantes K_{3Br} et K_{3Cl} sont de même estimées par spectrophotométrie. Les cinétiques d'oxydation des ions iodure par le dioxygène puis par l'eau oxygénée sont ensuite étudiées en suivant par spectrophotométrie la formation de l'ion triiodure. Deux applications faisant intervenir l'ion triiodure sont mises en oeuvre : le dosage du diiode et des ions iodure dans une solution commerciale de **lugol**, puis celui de l'eau oxygénée réduite par un excès d'ions I^- .

MODE OPERATOIRE

I) Etude de l'équilibre de complexation par iodométrie directe. (1h30)*©

Produits (codes R et S)	Solutions/Solvants	Matériel
- diiode (R20/21 50) (S23 25 61) - iodure de potassium (S24/25)	$Na_2S_2O_3$ 0,100 M empois d'amidon	erlenmeyers rodés de 50 (5) mL + bouchons pipettes jaugées de 5 (5), 20 mL burette de 25 mL agitateurs magnétiques non-chauffants (5)

Le dosage classique du diiode par le thiosulfate de sodium permet de déterminer la concentration totale en diiode en solution et donc suivre l'équilibre de complexation.

Mise en évidence de la complexation. Dans un erlenmeyer de 50 mL contenant 5 mL d'eau, peser 0,1 g de diiode, agiter. Que se passe-t-il? Ajouter une spatule de KI. Qu'observe-t-on?

Sécurité : Attention, le diiode se sublime à température ambiante, les vapeurs sont toxiques pour les muqueuses, les yeux et la peau. Peser et manipuler sous la hotte, prélever la quantité juste nécessaire, la verrerie et le matériel en contact avec le diiode seront lavés avec une solution 1 M de thiosulfate de sodium.

Le diiode solide se solubilise lentement dans des solutions diluées de KI, il est donc indispensable d'utiliser des solutions concentrées.

Constante de formation K_{31} . Dans quatre erlenmeyers rodés de 50 mL contenant 5 mL d'eau distillée (prélevés à la pipette jaugée), peser une masse de diiode en perles voisine de 0,9 g. Introduire ensuite des masses respectives de KI (MM=166,00 g/mol, s_{25} =149 g/100 mL) de 0,25; 0,5; 0,75 et 1 g pesées précisément (m_1 à m_4). Boucher et agiter (barreaux identiques et même vitesse) pendant 40 min. Ajouter ensuite dans chaque erlenmeyer 20 mL d'eau (pipette jaugée) et laisser sous agitation pendant encore 10 min. (*J. Chem. Educ.*, **53**, 1976, 326).

5) Montrer que pour des masses de KI et de I_2 données, si la solution à l'équilibre est saturée en I_2 , le nombre de moles de diiode dissoutes est indépendant du volume d'eau ajouté.

Stopper l'agitation, I_2 en excès (plus dense) se dépose sur le fond de l'erlenmeyer. Pour chaque erlenmeyer, prélever 5 mL de la solution surnageante et doser le diiode en solution par $Na_2S_2O_3$ 0,100 M (burette de 25 mL, v_1 à v_4). Poursuivre l'agitation des solutions pendant 5 min, puis recommencer les dosages (v'_1 à v'_4). Les valeurs des volumes équivalents doivent être concordantes sinon recommencer les dosages après avoir attendu 5 min. Tracer le graphe $s = f(c)$ où s est la concentration totale des espèces contenant I_2 et c la concentration totale des espèces contenant I. Ne pas oublier de relever la température d'équilibre des solutions.

Sécurité : Détruire l'excès de diiode par ajout de thiosulfate de sodium en cristaux avant tout rejet à l'évier des solutions.

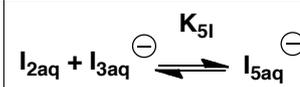
6) Montrer que la constante de formation K_{31} s'exprime simplement en fonction de s , c et K_0 .

$$K_{31} = \frac{s - K_0}{K_0 (c - s + K_0)}$$

Dans quelles conditions, le rapport s/c est-il une constante? Déterminer la valeur de K_{31} .

7) Donner alors l'expression littérale de la solubilité du diiode en fonction de c . En utilisant la valeur tabulée de K_{31} (824 à 20°C), tracer la courbe théorique $s = f(c)$.

Influence des ions I_5^- . Lorsque la concentration en I_3^- augmente, ces ions peuvent aussi complexer I_2 et former l'ion pentaiodure I_5^- .



8) Montrer que la constante de formation K_{3I} s'exprime comme précédemment en incluant un terme correctif a contenant la constante K_{5I} .

$$K_{3I} = \frac{s - K_o}{K_o (c - s + K_o)} \frac{1}{1 + a}$$

La littérature donne l'évolution suivante de K_{3I} en fonction de la température. (*Gazz. Chim. Ital.*, **90**, 1960, 1068).

t (°C)	15	20	25	30	35	40
K_{3I}	935	824	723	626	547	476

9) Quelles grandeurs thermodynamiques peut-on extraire de ces résultats?

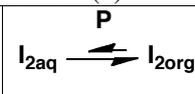
Données thermodynamiques : $E^\circ(I_{2aq}/I_{aq}) = 0,62$ V; $E^\circ(I_3^-/I_{aq}) = 0,54$ V.

10) La valeur du potentiel standard du couple I_3^-/I_{aq} est-elle compatible avec la constante de formation du complexe I_3^- ?

II) Utilisation du coefficient de partage. (1h)**©

Produits (codes R et S)	Solutions/Solvants	Matériel
- diiode (R20/21 50) (S23 25 61) - iodure de potassium (S24/25)	$Na_2S_2O_3$ 0,100 M empois d'amidon cyclohexane	erlenmeyers rodés de 100 (5), 500 mL + bouchon fioles jaugées de 100, 200 mL pipettes jaugées de 5, 20, 25 mL ampoules à décanner de 100, 500 mL éprouvettes de 100, 500 mL burettes de 25 (3) mL agitateurs magnétiques non-chauffants (5)

Dans cette manipulation, pour déterminer la constante de formation K_{3I} , on utilise le coefficient de partage P du diiode entre deux phases non miscibles : l'eau et le cyclohexane. (*J. Chem. Educ.*, **55**, 1978, 795).



Préparation des solutions. Dans une fiole jaugée de 200 mL, préparer une solution de diiode 0,04 M dans le cyclohexane (sol. **IH**, agitation magnétique, 10 min). Dans une fiole jaugée de 100 mL, préparer une solution 0,100 M de **KI**.

Mesure du coefficient de partage. Dans un erlenmeyer rodé de 500 mL contenant un large barreau aimanté, introduire 500 mL d'eau distillée (à l'éprouvette) et 25 mL de la solution **IH**. Boucher, puis agiter pendant 10 min. Dans une ampoule à décanner de 500 mL, séparer les phases. Prélever 400 mL de la solution aqueuse (à l'éprouvette) et doser par $Na_2S_2O_3$ 0,100 M (ajouter de l'empois d'amidon vers la fin du dosage, **v5**). Sous la hotte, prélever 20 mL de la phase organique et doser de la même manière. Pour faciliter le dosage de la solution organique, ajouter 5 mL d'eau et une spatule de **KI** solide (favorise le passage dans l'eau du diiode solubilisé dans le cyclohexane). Agiter énergiquement entre deux ajouts de réducteur (**v6**).

11) Calculer le coefficient de partage P .

Constante de formation K_{3I} . Dans cinq erlenmeyers rodés de 100 mL contenant de larges barreaux aimantés, introduire, à l'aide de deux burettes de 25 mL, les volumes donnés ci-dessous. Puis, ajouter 25 mL de la solution **IH** et agiter pendant 10 min.

mélange	A	B	C	D	E
sol. d'iodure (mL)	25	20	15	10	5
eau distillée (mL)	0	5	10	15	20

Séparer les phases et doser 20 mL de la solution aqueuse par le thiosulfate de sodium 0,100 M (burette de 25 mL, **v7** à **v11**).

Sécurité : Détruire l'excès de diiode avant tout rejet des phases aqueuses à l'évier ou des phases organiques dans le contenant adéquat.

Analyse du problème. Soit K_d la constante apparente de distribution du diiode entre les deux phases, c la concentration initiale de la phase aqueuse en ions iodure et s_2 la concentration totale des espèces contenant du diiode. Tracer la courbe $1/K_d = f(c - s_2)$.

$$K_d = \frac{[I_2]_{org}}{[I_2]_{aq} + [I_2X^-]_{aq}} = \frac{s_1}{s_2}$$

12) A quelle condition le tracé $1/K_d = f(c - s_2)$ est-il une droite? Déterminer la constante de complexation K_{3I} , la comparer à la valeur précédente. Donner l'expression littérale de K_{3I} sans approximation. Calculer la constante associée à chaque mesure.

III) Etude spectrophotométrique de l'équilibre. (1h)**©

Produits (codes R et S)	Solutions/Solvants	Matériel
- diiode (R20/21 50) (S23 25 61) - iodure de potassium (S24/25) - bromure de potassium (S24/25) - chlorure de potassium (R36) (S26 39)	tampon acétique (10^{-2} M, sol. T) empois d'amidon éthanol absolu	erlenmeyers de 50 (24) mL fioles jaugées de 50 (6), 500 mL pipettes de 5 (2), 10 mL burettes de 10 (2) mL spectrophotomètre + cuves en quartz

Les trois complexes halogénés du diiode $I_2X^-_{aq}$ ainsi que les espèces I_2 et X^- possèdent des spectres UV-vis différents, on peut donc utiliser la spectrophotométrie pour déterminer la constante de formation de ces complexes. (*J. Solution Chem.*, **32**, 2003, 385).

Préparation des solutions. Dans une fiole jaugée de 500 mL, peser précisément une masse de diiode voisine de 15 mg, dissoudre dans 5 mL d'éthanol absolu. Ajouter ensuite lentement la solution tampon acétique (sol. T, $c_0=10^{-2}M$) jusqu'au trait de jauge (sol. I). Dans une fiole jaugée de 50 mL, préparer une solution 0,100 M de KI en utilisant la solution tampon comme solvant (sol. H). Dans une seconde fiole jaugée de 50 mL, diluer, à l'aide du tampon, la solution H d'un facteur 10 (sol. H'). Mélanger 5 mL des solutions I et H (sol. M).

13) Pourquoi se place-t-on en milieu tamponné dans cette manipulation?

Mise en évidence de la complexation. Enregistrer les spectres UV-vis entre 200 et 600 nm des solutions I, H et M (cuves en quartz, blanc : sol. T). Qu'observe-t-on? Relever les longueurs d'onde correspondantes aux maxima d'absorbance. (*Indian J. Chem.*, **19A**, 1980, 815).

14) Ces spectres mettent-ils en évidence l'existence des ions I_3^- ? A quelle longueur d'onde (λ_T) doit-on se placer pour étudier la complexation?

Constante de formation K_{3I} . A l'aide de 2 burettes de 10 mL, préparer dans 9 erlenmeyers de 50 mL les mélanges ci-dessous.

Solution	0	1	2	3	4	5	6	7	8
v_H (mL)	10	5	4	3	2	1,5	1	0,5	0
v_T (mL)	0	5	6	7	8	8,5	9	9,5	10

Dans chaque erlenmeyer, ajouter 10 mL de la solution I. Homogénéiser. Enregistrer l'absorbance des neuf solutions à la longueur d'onde de travail.

On suppose que I_2 et I_3^- sont les seules espèces qui absorbent à λ_T . On appelle :

- A_0 , l'absorbance de la solution 8 (diiode non complexé).
- A_∞ , l'absorbance d'une solution pour laquelle tout I_2 serait complexé sous forme d'ions I_3^- .
- c , la concentration initiale des ions iodure.

15) En supposant que les ions iodure sont en large excès, montrer que l'absorbance A de la solution est reliée à c par l'expression ci-contre.

$$\frac{1}{A - A_0} = \frac{1}{A_\infty - A_0} \left(\frac{1}{cK_{3I}} + 1 \right)$$

Tracer $1/(A - A_0) = f(1/c)$. Calculer K_{3I} et A_∞ .

16) Comparer la valeur de la constante de complexation à celles déterminées en I et II. Calculer le coefficient d'extinction molaire de l'ion triiodure ($\epsilon_{I_3^-}$). A-t-on $A = A_\infty$ pour la solution M?

Constante de formation K_{3Br} . Dans une fiole jaugée de 50 mL, préparer une solution de **KBr** (MM=119,00 g/mol, s_{25} =70 g/100 mL) à 1 M dans le tampon **T** (sol. **B**). Dans une seconde fiole jaugée de 50 mL, diluer à l'aide du tampon cette solution d'un facteur 10 (sol. **B'**). Enregistrer le spectre du mélange équimolaire de **I** et **B**. Superposer aux spectres des solutions **I** et **B**. Choisir la longueur d'onde de travail et recommencer la manipulation précédente en utilisant les volumes des solutions d'ions bromure et de tampon ci-dessous à mélanger aux 10 mL de la solution **I**.

Solution	0	1		2	3	4	5	6	7
v_B (mL)	10	5	$v_{B'}$ (mL)	10	7	5	3	1	0
v_T (mL)	0	5	v_T (mL)	0	3	5	7	9	10

Tracer $1/(A - A_0) = f(1/c)$. Calculer K_{3Br} et $\epsilon_{I_2Br^-}$.

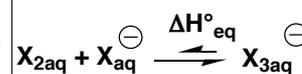
Constante de formation K_{3Cl} . Dans une fiole jaugée de 50 mL, préparer une solution de **KCl** (MM=74,54 g/mol, s_{25} =36 g/100 mL) à 2 M dans le tampon **T** (sol. **C**). Enregistrer le spectre du mélange équimolaire de **I** et **C**. Puis, recommencer l'expérience ci-dessus en utilisant les volumes ci-dessous.

Solution	0	1	2	3	4	5	6
v_C (mL)	9	7	5	3	2	1	0
v_T (mL)	1	3	5	7	8	9	10

Tracer $1/(A - A_0) = f(1/c)$. Calculer K_{3Cl} et $\epsilon_{I_2Cl^-}$.

17) Sachant que dans un solvant organique les valeurs des constantes K_{3X} sont beaucoup plus grandes et que leur ordre est inversé, proposer une interprétation de la différence des constantes dans l'eau.

On donne ci-dessous certaines grandeurs thermodynamiques des espèces intervenant dans la réaction ci-contre. **EL** représente l'enthalpie de cette réaction à l'état gazeux. (Can. J. Chem., **84**, 2006, 1607).



atome (X)	EL	$\Delta H^\circ_f(x_{2g})$	$\Delta H^\circ_{sol}(x_{2g})$	$\Delta H^\circ_{hyd}(x-g)$	ΔH°_{eq}
Cl	- 164	0	23,3	- 368	- 8,1
Br	- 166	29,6	2,6	- 335	- 12,8
I	- 180	57,5	22,7	- 293	- 19,9

18) A l'aide d'un cycle thermochimique, calculer pour chaque halogène $\Delta H^\circ_{hyd}(x_{3-g})$, puis comparer cette valeur à $\Delta H^\circ_{hyd}(x-g)$, conclure.

19) Calculer les potentiels standard des couples I_2Br^-/I^- et I_2Cl^-/I^- .

Donnée thermodynamique : $E^\circ(I_2/I^-) = 0,62$ V.

IV) Dosage de la solution de lugol. (1h)©**

Produits (codes R et S)	Solutions/Solvants	Matériel
- thiosulfate de sodium (S24/25)	HCl 6 M Na₂S₂O₃ 0,100 M KIO₃ 0,0500 M solution de lugol empois d'amidon	béchers de 150 (3) mL pipette jaugée de 2 mL burettes de 10, 25 mL éprouvettes de 50, 100 mL mV-mètre + électrodes (Pt + ECS) agitateur magnétique non-chauffant

La solution de **lugol** a été utilisée pour la première fois en 1829 par le médecin français **J.G.A. Lugol** dans le traitement de la tuberculose. C'est en général une solution aqueuse contenant 50 g de diiode et 100 g de **KI** par litre.

20) Par le calcul, montrer que tout le diiode est complexé.

Donnée thermodynamique : $K_{31} = 824$ à 20°C.

Solubilité du diiode dans l'eau à 25°C : $s_{25} = 1,3$ mM.

Dans cette manipulation, les deux constituants de la solution de **lugol** sont dosés : le diiode par colorimétrie et les ions iodure par la méthode d'**Andrew** en suivant le potentiel de la solution (voir thèmes 23, 132).

Dosage du diiode. Dans un bécher de 150 mL, introduire 2 mL de la solution de **lugol** commerciale, ajouter 20 mL d'eau et doser par la solution de thiosulfate de sodium 0,100 M jusqu'à décoloration complète (burette de 10 mL, ajout d'empois d'amidon, v_{11}).

Recommencer le dosage (v_{12}) et prendre comme volume équivalent la moyenne des deux volumes équivalents.

21) Quel est le nombre de moles de diiode (n_{12}) contenu dans le prélèvement? Quelle est la concentration massique en diiode de la solution commerciale?

Dosage des ions iodure. Dans la méthode d'**Andrew**, le titrant est l'ion iodate et l'on se place en milieu **HCl**. Lors d'un dosage des ions I^- seuls, on voit la coloration rouge-violette du diiode apparaître dès que l'on a versé la première goutte du titrant (IO_3^-). La décoloration de la solution (marron) indique la fin du dosage et l'apparition d'une nouvelle espèce iodée (jaune) dont le **n.o.** est compris entre 0 et +5 : l'ion ICl_2^- .

22) En se limitant aux $pH < 3$, tracer le diagramme des espèces IO_3^- , ICl_2^- , I_2 et I^- . Equilibrer les réactions redox successives impliquées dans la méthode d'**Andrew**.

Potentiels standard : $E^\circ(IO_3^-/ICl_2^-) = 1,23$ V ; $E^\circ(ICl_2^-/I_2) = 1,06$ V ; $E^\circ(I_2/I^-) = 0,62$ V.

Dans un bécher de 150 mL, introduire 2 mL de la solution commerciale de **lugol**, ajouter 70 mL d'**HCl** 6 M et doser ce mélange par la solution d'iodate 0,0500 M en suivant l'évolution du potentiel de la solution (électrodes **Pt + ECS**, burette de 25 mL, pas de 0,25 mL près des équivalences v_{13} et v_{14}). On peut arrêter le dosage après le premier saut de potentiel. Mais, si l'on veut tracer la courbe jusqu'à $v = 20$ mL, il est impératif de laisser le potentiel se stabiliser près de v_{14} (réaction lente).

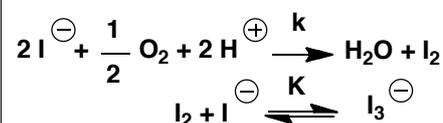
En fin de dosage détruire l'oxydant par ajout de **Na₂S₂O₃** solide. Que se passe-t-il?

23) Déterminer le titre en ions iodure à l'aide du premier saut. En supposant connue la concentration en diiode, le second volume équivalent confirme-t-il le titre en iodure?

V) Oxydation des ions iodure par le dioxygène dissous. (1h)*©

Produits (codes R et S)	Solutions/Solvants	Matériel
- iodure de potassium (S24/25) - soude (R35) (S26 37/39 45)	HNO_3 0,10 M HNO_3 1,0 M	erlenmeyers de 50 (2) mL fiolle jaugée de 100 mL pipettes jaugées de 5 (3) mL spectrophotomètre + cuves agitateur magnétique non-chauffant

Des solutions concentrées d'ions iodure sont instables, elles deviennent jaunes à cause de l'oxydation de ces ions par le dioxygène dissous. Le diiode formé se complexe ensuite rapidement pour donner l'ion triiodure I_3^- .



24) A partir des données ci-dessous, déterminer les potentiels standard des couples IO_3^-/I_3^- et I_3^-/I^- . Superposer les diagrammes pot-pH apparents des espèces iodées et oxygénées et calculer la constante de la réaction redox à pH = 0.

25) La concentration maximale de dioxygène dans l'eau sous une pression partielle de 0,2 bar vaut à 298 K 0,258 mM, la réaction redox peut-elle perturber les dosages iodométriques?

Données : $E^\circ(O_2/H_2O) = 1,23$ V; $E^\circ(IO_3^-/I_2) = 1,19$ V; $E^\circ(I_2/I^-) = 0,62$ V; $K_{fI_3^-} = 723$.

Bien que la vitesse de cette réaction soit faible, elle augmente avec les concentrations d'ions hydronium, d'ions iodure et de dioxygène.

Le but de cette manipulation est d'étudier l'avancement de la réaction par spectrophotométrie.

26) Montrer qu'en présence d'un large excès d'ions iodure la concentration d'ions triiodure est proportionnelle à la concentration totale en diiode. Peut-on étudier la cinétique de la réaction en se plaçant à 350 nm (où seul l'ion triiodure absorbe notablement)?

Préparation des solutions. Dans une fiolle jaugée de 100 mL contenant une pastille de soude (0,1 g), préparer une solution de KI voisine de 1 M (sol. I).

Ordre vis-à-vis du dioxygène. Dans un erlenmeyer de 50 mL contenant un barreau aimanté, introduire 5 mL de la solution I. Ajouter 5 mL de la solution d'acide nitrique à 1,0 M. Démarrer le chronomètre et remplir rapidement une cuve. Enregistrer la variation de l'absorbance à 350 nm pendant 15 min (pas 20 s). Tracer $A_{350} = f(t)$.

27) Calculer le bilan de matière dans l'état initial. Donner l'expression de l'équation cinétique différentielle. Quelles approximations peut-on faire?

28) Intégrer l'équation différentielle lorsque l'ordre vaut 0, 1 ou 2 par rapport au dioxygène. Que peut-on conclure de la courbe $A_{350} = f(t)$?

29) Montrer que si l'ordre vaut 1 et pour des mesures prises à des intervalles de temps égaux, la relation ci-contre est vérifiée. Comment déterminer la constante de vitesse ainsi que la valeur de l'absorbance infinie? Quel est l'avantage de cette méthode?

$$\ln \frac{\Delta A}{\Delta t} = a - b t$$

Influence du pH. Recommencer l'expérience précédente en utilisant HNO_3 0,10 M. Superposer les deux évolutions $A_{350} = f(t)$.

30) Peut-on utiliser la méthode précédente pour déterminer la constante cinétique? Proposer une autre méthode basée sur la faible valeur de l'absorbance. A partir de l'ordre de grandeur de la constante cinétique, déterminer l'ordre vis-à-vis de H_3O^+ .

VI) Cinétique de l'oxydation des ions iodure par l'eau oxygénée. (1h)*©

Produits (codes R et S)	Solutions/Solvants	Matériel
- hydrogénophthalate de potassium (S24/25)	eau oxygénée à 35% KMnO₄ 0,0200 M dans H₂SO₄ 0,10 M H₂SO₄ 1 M sol. I (voir V)	erlenmeyers de 50 (5) mL fioles jaugées de 100, 500, 1000 mL pipettes jaugées de 1, 5 (4), 10 mL pipettes graduées de 5 (2) mL éprouvette de 50 mL burette de 25 mL spectrophotomètre + cuves agitateur magnétique non-chauffant
L'eau oxygénée comme le dioxygène oxyde les ions iodure en diiode. Si les ions iodure sont en excès, l'espèce majoritaire en solution est l'ion triiodure I_3^- .		$2 I^- + H_2O_2 + 2 H^+ \xrightarrow{k} 2 H_2O + I_2$ $I_2 + I^- \xrightleftharpoons{K} I_3^-$

31) Superposer les diagrammes pot-pH apparents des espèces iodées et oxygénées et proposer une zone de pH permettant de réaliser thermodynamiquement la réaction redox.

Données : $pK_a(H_2O_2/HO_2^-) = 11,6$; $E^\circ(H_2O_2/H_2O) = 1,78$ V; $E^\circ(O_2/H_2O_2) = 0,68$ V; $E^\circ(IO_3^-/I_2) = 1,19$ V; $E^\circ(I_2/I^-) = 0,62$ V; $K_{fI_3^-} = 723$.

La première étude cinétique de cette réaction date de 1866. (*Phil. Trans. Roy. Soc.*, **157**, 1867, 117). Elle a été menée en dosant par les ions thiosulfate le diiode apparu en cours de la réaction. Il a été montré que la vitesse de la réaction est proportionnelle aux concentrations des ions I^- , de l'eau oxygénée et des ions H_3O^+ . (*J. Chem. Ed.*, **44**, 1967, 577).

Une méthode plus simple pour étudier l'avancement de la réaction est d'utiliser un spectrophotomètre, puisqu'à 350 nm, seul l'ion triiodure absorbe et que la concentration en ions triiodure est quasiment égale à celle en diiode (voir V). (*Bull. Union Phys.*, **88**, 1994, 895).

Comme des quantités d'acide importantes favorisent aussi l'oxydation des ions I^- par O_2 dissous, on travaille en milieu peu acide pour ne pas être gêné par cette réaction parasite.

Préparation des solutions. On prépare une solution diluée S d'eau oxygénée en prélevant 5 mL de la solution commerciale (MM=34,00 g/mol, d=1,135, 35%) et en l'étendant à 1 litre. Diluer cette solution d'un facteur 100 dans une fiole jaugée de 500 mL (sol. S').

Sécurité : Attention les solutions concentrées d'eau oxygénée sont toxiques et corrosives. En particulier, des projections sur la peau occasionnent de graves brûlures. Ce composé sera manipulé sous la hotte avec les précautions d'usage. Les pipettes ayant servi à son prélèvement seront disposées dans une éprouvette contenant une solution de métabisulfite de sodium à 5%.

On utilise la solution d'ions iodure I préparée en V). Dans une fiole jaugée de 100 mL, dissoudre 2 g d'hydrogénophthalate de potassium (AH^-, K^+ ; MM=204,22 g/mol) dans 80 mL d'eau. Compléter au trait de jauge, homogénéiser (sol. HP).

32) Quel est le pH de la solution HP d'hydrogénophthalate de potassium?

Données thermodynamiques : H_2A : $pK_1 = 2,89$; $pK_2 = 5,51$.

Contrôle colorimétrique du titre en H_2O_2 . Le titre de la solution d'eau oxygénée commerciale est vérifié par manganimétrie (voir thème 55). Prélever 10 mL de S, ajouter 50 mL d'eau distillée et 5 mL d'acide sulfurique molaire. Doser le mélange par la solution de $KMnO_4$ 0,0200 mol/L dans H_2SO_4 0,10 mol/L (burette de 25 mL) jusqu'à coloration