

Corrigé TP – Coefficient de partage

Principe de la détermination d'un coefficient de partage

Le diiode est initialement dissous dans une phase organique de cyclohexane. Le fait de placer une seconde phase, non miscible à la première (une phase aqueuse en l'occurrence ici) permet, par agitation, un transfert de phase du diiode vers la nouvelle phase : le diiode qui était initialement uniquement présent en phase organique, se trouve réparti à l'état final, entre les deux phases.

Le transfert de phase subi par le diiode est modélisé par l'équation de réaction : $I_2(org) = I_2(aq)$ avec K_1^o sa constante d'équilibre à la température de la pièce

Si on laisse le temps au système d'atteindre l'équilibre chimique, alors à l'état final, il est possible d'écrire l'égalité du quotient réactionnel et de la constante d'équilibre :

$$K_1^o = Q_{r,eq} = \frac{a_{I_2,aq}}{a_{I_2,org}} = \frac{\frac{[I_2]_{aq}}{C^o}}{\frac{[I_2]_{org}}{C^o}} = \frac{[I_2]_{aq}}{[I_2]_{org}}$$

Mesurer le coefficient de partage nécessite d'accéder aux concentrations finales du diiode en phase organique et en phase aqueuse.

Limites de la méthode :

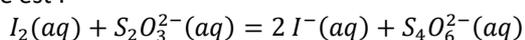
Outre les incertitudes liées à la mesure d'une concentration, la méthode présente repose sur le fait que les concentrations sont mesurées lorsque le système est à l'équilibre chimique. Atteindre l'équilibre chimique nécessite un temps a priori inconnu.

Pour s'assurer que celui-ci est atteint rapidement, il convient d'accélérer le processus de transfert de phase.

Ainsi, les deux phases non miscibles sont agitées fortement et longuement dans une ampoule à décanter pour créer des gouttelettes d'une phase dans l'autre (= émulsion) afin d'augmenter la surface interphasique et accélérer le transfert. D'autre part, il convient d'agiter longuement les deux phases.

Modalité de détermination de la concentration du diiode :

La méthode la plus classique pour mesurer une concentration en diiode est de titrer cette espèce par les ions thiosulfate. L'équation d'oxydo-réduction support du titrage est :



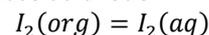
Le diiode étant la seule espèce colorée, sa consommation entraîne au fur et à mesure un éclaircissement du milieu. Après l'équivalence, aucune espèce colorée ne subsiste dans le milieu : le milieu devient incolore.

Repérer l'équivalence revient donc à déterminer le moment où la coloration disparaît. Cela n'est pas simple puisque le milieu se décolore petit à petit. Pour augmenter le contraste de la disparition de couleur, il est d'usage d'introduire, un peu avant l'équivalence, un indicateur d'iode comme l'empois d'amidon. L'association de cet indicateur et du diiode forme une espèce qui apporte une coloration bleu foncé au milieu. L'équivalence est alors repérée par le passage du bleu foncé à l'incolore.

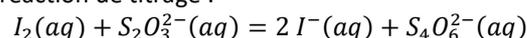
En termes de précision, le virage est généralement détecté à la goutte près, ce qui tend à assurer à la méthode, une précision généralement jugée très bonne.

Attention : lorsque le diiode à titrer est dissous en phase organique, le processus de titrage met en jeu deux processus :

- Le transfert de phase du diiode :



- La réaction de titrage :



Pour ne pas risquer de dépasser l'équivalence, il convient d'opérer par un goutte à goutte très lent proche de l'équivalence pour laisser le temps au transfert de phase de s'opérer.

Relation entre quantités de matière à l'équivalence :

D'après les nombres stœchiométriques de l'équation de réaction support du titrage, les quantités de matière à l'équivalence des réactifs sont par :

$$n_{I_2 \text{ à doser}} = \frac{1}{2} n_{S_2O_3^{2-} \text{ versé à l'équivalence}}$$

La concentration du diiode s'obtient en divisant la quantité de matière de diiode par le volume de solution qui a été titré :

$$[I_2] = \frac{1}{2} [S_2O_3^{2-}] \cdot \frac{V_{eq}}{V_{titré}}$$

Résultats obtenus et calcul du coefficient de partage

L'expérience est réalisée en mettant en présence 20 mL d'une solution de diiode dans le cyclohexane et 200 mL d'eau permutée. La solution titrante a une concentration en ions thiosulfate égale à $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Résultats obtenus par un groupe :

- Un volume de 50 mL de phase aqueuse est prélevé pour déterminer $[I_2]_{aq}$. L'équivalence est obtenue pour un volume de titrant versé égal à $(9,7 \pm 0,1) \text{ mL}$:

$$[I_2]_{aq} = \frac{1}{2} [S_2O_3^{2-}] \cdot \frac{(V_{eq})_{aq}}{(V_{titré})_{aq}}$$
$$[I_2]_{aq} = \frac{1}{2} \times 1,00 \cdot 10^{-2} \times \frac{9,7}{50}$$
$$[I_2]_{aq} = 9,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

- Un volume de 1,0 mL de phase organique est prélevé pour déterminer $[I_2]_{org}$. L'équivalence est obtenue pour un volume de titrant versé égal à $(10,8 \pm 0,1) \text{ mL}$:

$$[I_2]_{org} = \frac{1}{2} [S_2O_3^{2-}] \cdot \frac{(V_{eq})_{org}}{(V_{titré})_{org}}$$
$$[I_2]_{org} = \frac{1}{2} \times 1,00 \cdot 10^{-2} \times \frac{10,8}{1}$$
$$[I_2]_{org} = 5,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La valeur estimée du coefficient de partage est :

$$K_1^o = \frac{[I_2]_{aq}}{[I_2]_{org}} = \frac{9,7 \cdot 10^{-3}}{5,4 \cdot 10^{-2}} = 1,8 \cdot 10^{-2}$$

Analyse de la valeur obtenue :

La constante d'équilibre est inférieure à 1, ce qui indique un caractère défavorable du transfert du diiode dans le sens direct, c'est-à-dire de la phase organique vers la phase aqueuse. Cela peut s'expliquer par la moindre solubilité du diiode dans l'eau. En effet, le diiode a une molécule apolaire et aprotique. Le cyclohexane est également apolaire et aprotique, alors que l'eau est polaire et protique. En matière de solubilité, la règle qui prévaut est « qui se ressemble, se dissout ». Ainsi, il paraît normal que le diiode reste préférentiellement dissous dans la phase organique.

Influence de la présence d'ions iodure sur la solubilité du diiode en phase aqueuse

En présence d'ions iodure I^- dans la phase aqueuse, la modélisation de l'expérience doit prendre en compte deux phénomènes :

- Le transfert du diiode de la phase organique vers la phase aqueuse : $I_2(org) = I_2(aq)$ de constante K_1^o ;
- La formation d'ions triiodure en phase aqueuse : $I_2(aq) + I^-(aq) = I_3^-(aq)$ de constante K_2^o .

La thermodynamique nous enseigne qu'en de telles circonstances, la consommation de $I_2(aq)$ par la seconde réaction déplace le premier équilibre dans le sens direct, ce qui accroît le transfert du diiode de la phase organique vers la phase aqueuse. La concentration finale du diiode en phase organique devrait donc être inférieure à la concentration déterminée précédemment en l'absence d'ions triiodure.

En supposant que les expériences sont conduites dans des conditions permettant que les deux équilibres chimiques sont établis, il est possible d'écrire deux relations de Guldberg-Waage :

$$K_1^o = \frac{[I_2]_{aq}}{[I_2]_{org}}$$
$$K_2^o = \frac{[I_3^-]_{aq} \cdot C^o}{[I_2]_{aq} \cdot [I^-]_{aq}}$$

Le but de l'expérience est cette fois de déterminer la valeur de la constante K_2^o à la température de la pièce. Pour cela, les trois concentrations $[I_3^-]_{aq}$, $[I_2]_{aq}$ et $[I^-]_{aq}$ doivent être déterminées.

Une « astuce » expérimentale consiste à se placer dans des conditions de grand excès d'ions iodure de manière à considérer que la concentration de ces ions ne varie pratiquement pas, malgré leur consommation. Ainsi, on posera l'égalité : $[I^-]_{aq,fin} = [I^-]_{aq,init}$. Cette hypothèse devra être validée a posteriori.

Il reste donc deux inconnues à déterminer, $[I_3^-]_{aq}$ et $[I_2]_{aq}$, ce qui suppose de trouver deux équations indépendantes faisant intervenir ces deux concentrations.

Le titrage par les ions thiosulfate s'opère de manière inchangée pour la phase organique (celle-ci ne contient que du diiode, les ions triiodure, comme tous les ions, n'étant quasiment pas solubles dans un milieu apolaire), mais en phase aqueuse, les ions thiosulfate réagissent indifféremment avec les ions triiodure et avec le diiode. Par chance, ces deux espèces sont colorées. Ainsi, la disparition de coloration à l'équivalence est le signe d'une consommation totale de ces deux formes du diiode en phase aqueuse.

$$n_{I_2 \text{ total}} = n_{I_2} + n_{I_3^-} = \frac{1}{2} n_{S_2O_3^{2-} \text{ versé à l'équivalence}}$$

$$[I_2]_{aq} + [I_3^-]_{aq} = \frac{1}{2} [S_2O_3^{2-}] \cdot \frac{(V_{eq})_{aq}}{(V_{titré})_{aq}}$$

La deuxième équation reliant les concentrations $[I_3^-]_{aq}$ et $[I_2]_{aq}$ est la relation de Guldberg-Waage associée à l'équilibre de transfert de phase :

$$K_1^o = \frac{[I_2]_{aq}}{[I_2]_{org}}$$

La valeur de K_1^o ayant été déterminée précédemment, il suffit de mesurer $[I_2]_{org}$ par titrage du diiode en phase organique pour obtenir la concentration $[I_2]_{aq}$.

Résultats obtenus et calcul de la constante K_2^o

L'expérience est réalisée en mettant en présence 25 mL d'une solution de diiode dans le cyclohexane et 200 mL solution aqueuse d'iodure de potassium à $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. La solution titrante a une concentration en ions thiosulfate égale à $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Résultats obtenus par un groupe :

- Un volume de 10,0 mL de phase aqueuse est prélevé pour déterminer $[I_2]_{aq} + [I_3^-]_{aq}$. L'équivalence est obtenue pour un volume de titrant versé égal à (16,5 ± 0,1) mL :

$$[I_2]_{aq} + [I_3^-]_{aq} = \frac{1}{2} [S_2O_3^{2-}] \cdot \frac{(V_{eq})_{aq}}{(V_{titré})_{aq}}$$

$$[I_2]_{aq} + [I_3^-]_{aq} = \frac{1}{2} \times 1,00 \cdot 10^{-2} \times \frac{16,5}{10,0}$$

$$[I_2]_{aq} + [I_3^-]_{aq} = \mathbf{8,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}}$$

- Un volume de 10,0 mL de phase organique est prélevé pour déterminer $[I_2]_{org}$. L'équivalence est obtenue pour un volume de titrant versé égal à (23,0 ± 0,1) mL :

$$[I_2]_{org} = \frac{1}{2} [S_2O_3^{2-}] \cdot \frac{(V_{eq})_{org}}{(V_{titré})_{org}}$$

$$[I_2]_{org} = \frac{1}{2} \times 1,00 \cdot 10^{-2} \times \frac{23,0}{10,0}$$

$$[I_2]_{org} = \mathbf{1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}}$$

Les valeurs calculées des concentrations en diiode et en ions triiodure dans la phase aqueuse sont :

$$[I_2]_{aq} = K_1^o [I_2]_{org} = 1,8 \cdot 10^{-2} \times 1,2 \cdot 10^{-2}$$

$$[I_2]_{aq} = \mathbf{2,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}}$$

$$[I_3^-]_{aq} = 8,3 \cdot 10^{-3} - 2,1 \cdot 10^{-4}$$

$$[I_3^-]_{aq} = \mathbf{8,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}}$$

Ce qui permet de calculer la constante d'équilibre K_2^o :

$$K_2^o = \frac{[I_3^-]_{aq} \cdot C^o}{[I_2]_{aq} \cdot [I^-]_{aq}}$$

$$K_2^o = \frac{8,1 \cdot 10^{-3} \cdot C^o}{2,1 \cdot 10^{-4} \times 0,10}$$

$$K_2^o = \mathbf{3,9 \cdot 10^2}$$

Analyse des valeurs obtenues :

On constate bien que la présence des ions iodure en phase aqueuse accroît le transfert de phase vers la phase aqueuse puisque la concentration du diiode en phase organique a diminué par rapport à la première expérience.

Un bilan de matière relatif aux ions iodure montre que leur concentration finale est égale à $9,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (concentration initiale diminuée de la portion ayant servi à former les ions triiodure). Si l'on tolère que des variations inférieures à 10 % permettent de considérer une concentration constante, alors l'hypothèse formulée précédemment est acceptable.

La valeur obtenue pour K_2^o peut sembler fort différente de la valeur tabulée mais l'ordre de grandeur est correct. La valeur d'une constante d'équilibre est fortement dépendante de la température. Ainsi, quelques degrés de différence pourraient induire de fortes variations de K_2^o .