

Deux exemples de dosages iodométriques empruntés, l'un à la chimie organique, l'autre à la chimie minérale

par Michel MERTENS,
Lycée Blaise de Vigenère
à Saint-Pourçain-sur-Sioule.

Ce T.P. peut être envisagé soit dans les sections F₆ des lycées techniques, soit dans les classes préparatoires aux grandes écoles, soit enfin en classe de première S de nos lycées (tout au moins la seconde partie).

I. RESUME DE L'EXPOSE.

Il s'agit, dans un premier temps, de doser par iodométrie un alcène (nous travaillons ici sur le cyclohexène), dans un second temps de doser une eau de Javel qui pourra être, au préalable, préparée en classe.

Après les rappels théoriques sur le principe de ces deux dosages, nous donnerons tous les détails techniques et opératoires concernant leur réalisation.

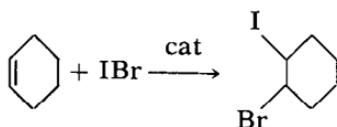
II. DOSAGE D'UN ALCENE. APPLICATION A LA DETERMINATION DE SA MASSE MOLAIRE MOLECULAIRE.

Nous travaillerons ici sur le cyclohexène, hydrocarbure cyclique insaturé de formule brute C₆H₁₀ et de formule développée plane :



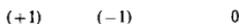
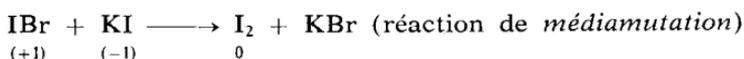
a) Principe du dosage.

On traite le cyclohexène par du bromure d'iode (IBr) en excès ; il se produit la réaction d'addition électrophile suivante :



Cette réaction est catalysée par l'acétate de mercure II en solution saturée dans l'acide éthanoïque.

Le bromure d'iode en excès est traité par l'iodure de potassium : IBr est alors transformé en diode libre I_2 . Le diode formé est ensuite dosé en retour par le thiosulfate de sodium. Les équations-bilan s'écrivent alors :



b) Mode opératoire.

On appelle :

N_1 la normalité de la solution aqueuse de thiosulfate de sodium,

m la masse de cyclohexène de départ ; M sa masse molaire moléculaire.

On prend deux erlenmeyers dans lesquels on dispose 10 cm³ d'une solution de bromure d'iode dans l'acide éthanoïque (solution à environ 0,2 mol/l). Dans le premier erlenmeyer, on a disposé 0,08 g de cyclohexène. On ajoute le catalyseur (acétate mercurique en solution dans l'acide éthanoïque). On laisse reposer environ 20 minutes ce mélange afin de totaliser la réaction.

Pendant ce temps, on peut doser la solution de bromure d'iode en utilisant le second erlenmeyer contenant 10 cm³ de la solution de IBr. On y ajoute 10 cm³ de solution d'iodure de potassium à 10 % (en excès de toute façon). On dose l'iode ainsi formé par le thiosulfate de sodium 0,1 N. Soit V_2 le volume de thiosulfate versé à la décoloration de la solution (équivalence) .

Au premier erlenmeyer, on ajoute de même un excès d'iodure de potassium (10 cm³). On dose de même l'iode formé par le thiosulfate. Soit V_1 le volume versé à l'équivalence.

c) Calculs.

La quantité de matière (en mol) de bromure d'iode présente dans l'erlenmeyer n° 1 est, une fois la réaction d'addition terminée :

$$n_1 = 0,5 \cdot N_1 \cdot V_1.$$

La quantité de matière de bromure d'iode avant la réaction est :

$$n_2 = 0,5 \cdot N_2 \cdot V_2.$$

Par suite, la quantité de matière de bromure d'iode qui a réagi avec le cyclohexène est égale à : $n = 0,5 \cdot N_1 \cdot (V_2 - V_1)$. C'est aussi la quantité de matière supposée en défaut, initialement présente dans le mélange réactionnel, de sorte que :

$$\boxed{\frac{m}{M} = 0,5 \cdot N_1 \cdot (V_2 - V_1)} \quad (V_1 \text{ et } V_2 \text{ en litre}).$$

A partir de là, 2 exploitations sont possibles en T.P. :

- soit on détermine la masse de cyclohexène initialement présente, connaissant sa masse molaire moléculaire ;
- soit on détermine la masse molaire M connaissant la masse m d'alcène au départ.

Cette technique de dosage peut s'appliquer pour n'importe quel alcène liquide.

d) Annexe : quelques renseignements concernant les réactifs utilisés.

— *Le cyclohexène* : hydrocarbure cyclique possédant dans sa molécule une double liaison éthylénique. Il peut être obtenu par cyclo-addition de Dies-Alder entre l'éthène et le butadiène-1,3. Le rendement de la réaction, effectuée vers 200 °C, est très mauvais (environ 20 %).

Principales constantes physiques :

- température de fusion : — 103,5 °C,
- température d'ébullition : 82,98 °C (sous $p = 1$ atm),
- densité : 0,8102,
- indice de réfraction : $n_D = 1,4465$ (à 20 °C).

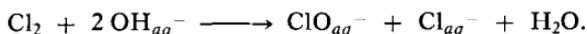
Il est insoluble dans l'eau, infiniment soluble dans l'éthanol, l'éther, l'acétone, le benzène, le tétrachlorure de carbone...

— *Le bromure d'iode* : composé cristallisé gris a pour température de fusion 42 °C. Il se décompose vers 116 °C. Il est peu soluble dans l'eau froide. Par contre, il est bien soluble dans l'éthanol, le chloroforme, le sulfure de carbone et l'acide éthanoïque.

III. DOSAGE D'UNE EAU DE JAVEL (Méthode de Bunsen).

a) Préparation d'une eau de Javel.

L'eau de Javel sera préparée par réaction entre le dichlore Cl_2 et une solution de soude : il s'agit de la dismutation du dichlore en milieu basique, dont l'équation-bilan s'écrit :



Pour la commodité du dosage, il est recommandé de préparer une eau de Javel de 1 degré chlorométrique.

Rappel.

On appelle degré chlorométrique le volume en litres, de chlore normal (0 °C, 1 atm) qu'une solution d'hypochlorite (ClO^-) peut dégager par action d'acide chlorhydrique concentré selon le bilan : $\text{ClO}_{aq}^- + \text{Cl}_{aq}^- + 2 \text{H}_{aq}^+ \longrightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Pour cela, on procédera ainsi :

- on pèse 4 g de soude en pastilles que l'on dissout dans un litre d'eau distillée. On obtient un litre de solution de soude 0,1 M (soit 0,1 N),
- on prépare également un litre de chlore gazeux dans une bouteille par action de l'acide chlorhydrique sur le permanganate de potassium. On verse ensuite la soude très progressivement dans la bouteille de dichlore.

b) Dosage de l'eau de Javel par retour : détermination du degré chlorométrique.

Le principe du dosage est le suivant.

On ajoute à une prise d'essai donnée d'eau de Javel, un excès d'iodure de potassium, en milieu très acide. Les ions iodures sont ainsi oxydés par les ions hypochlorites ClO^- selon l'équation-bilan :



(réaction quasi totale).

L'iode formé est ensuite dosé par une solution de thiosulfate. Soit V_1 le volume versé jusqu'à la décoloration complète de la solution ; la quantité d'ions ClO^- contenus dans la prise d'essai est $0,5 \cdot N_1 \cdot V_1$ avec V_1 en litre. Si V est le volume en litre de la prise d'essai, la concentration molaire en ions ClO^- dans l'eau de Javel est :

$$[\text{ClO}^-] = 0,5 \cdot N_1 \cdot V_1/V \text{ (en mol/l)}.$$

Le degré chlorométrique de l'eau de Javel vaut donc : $\text{DC} = 22,4 \cdot [\text{ClO}^-]$.

Il peut être intéressant ensuite de titrer une eau de Javel du commerce (environ 25 DC).
