Comparaison du pouvoir oxydant du dichlore, du dibrome et du diiode

par Roger Parisot, L.T.E.M. Franklin-D.-Roosevelt, Reims.

MANIPULATION SUR L'OXYDO-REDUCTION EN CLASSE DE 1re S

Au cours de la manipulation, il faudra prendre toutes les précautions utiles pour éviter de respirer les produits toxiques. Il est donc conseillé d'opérer sous une hotte si le laboratoire en est équipé ou d'utiliser un entonnoir relié à une trompe à eau pour absorber l'excès des produits formés. Les réactions de caractérisation du dichlore, du dibrome ou du diiode étant suffisamment sensibles il suffira d'utiliser peu de réactifs (les réactions peuvent être réalisées dans des tubes à hémolyse) et les concentrations molaires volumiques des solutions seront voisines de 0.1 mol. 1-1.

I. REACTIONS PRELIMINAIRES.

Caractérisation du dichlore (Cl₂), du dibrome (Br₂) et du diiode (I₂) (ces réactions peuvent être utilisées comme un complément sur la caractérisation de certains ions, vue en classe de 2^e).

1° Caractérisation du dichlore : dans un tube à essais, introduire une petite quantité d'une solution de chlorure de sodium (ou de chlorure de potassium). Ajouter une quantité égale d'une solution de permanganate de potassium et de l'acide sulfurique concentré (10 gouttes). Chauffer doucement.

Présenter à l'orifice du tube un papier ioduré-amidonné. Une coloration brune apparaît : celle-ci met en évidence un dégagement de dichlore.

Au lieu du papier ioduré-amidonné, on peut utiliser un morceau de papier filtre imprégné de réactif de VILLIERS. En présence de dichlore, le réactif de VILLIERS donne une coloration violette.

A titre d'exercice, on peut écrire l'équation-bilan de la réaction d'oxydo-réduction.

$$\times 5 (2 \text{ Cl}^{-} \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 2 e^{-})$$
 oxydation
 $\times 2 (\text{MnO}_4^{-} + 8 \text{ H}_3\text{O}^{+} + 5 e^{-} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 12 \text{ H}_2\text{O})$ réduction
 $10 \text{ Cl}^{-} + 2 \text{ MnO}_4^{-} + 16 \text{ H}_3\text{O}^{+} \rightarrow 5 \text{ Cl}_2 + 2 \text{ Mn}^{2+} + 24 \text{ H}_2\text{O}$

2° Caractérisation du dibrome : recommencer l'expérience en remplaçant la solution de chlorure de sodium par une solution de bromure de sodium (ou de bromure de potassium). Présenter à l'orifice du tube un papier imprégné de fluorescéine qui, en présence de dibrome, donne une coloration rose due à la formation d'éosine.

$$\times 5 (2 \text{ Br}^- \rightleftharpoons \text{Br}_2 + 2 e^-)$$
 oxydation
 $\times 2 (\text{MnO}_4^- + 8 \text{ H}_3\text{O}^+ + 5 e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 12 \text{ H}_2\text{O})$ réduction
 $10 \text{ Br}^- + 2 \text{MnO}_4^- + 16 \text{ H}_3\text{O}^+ \rightarrow 5 \text{ Br}_2 + 2 \text{ Mn}^{2+} + 24 \text{ H}_2\text{O}$

3° Caractérisation du diiode : recommencer en remplaçant la solution de chlorure de sodium par une solution d'iodure de sodium (ou d'iodure de potassium). Présenter à l'orifice du tube un papier imprégné d'une solution d'empois d'amidon. La coloration bleue obtenue est caractéristique de l'obtention de diiode (on peut également voir apparaître des cristaux violets).

$$\times 5 (2 \text{ I}^{-} \rightleftharpoons \text{ I}_{2} + 2 e^{-})$$
 oxydation
 $\times 2 (\text{MnO}_{4}^{-} + 8 \text{ H}_{3}\text{O}^{+} + 5 e^{-} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 12 \text{ H}_{2}\text{O})$ réduction
 $10 \text{ I}^{-} + 2 \text{ MnO}_{4}^{-} + 16 \text{ H}_{3}\text{O}^{+} \rightarrow 5 \text{ I}_{2} + 2 \text{ Mn}^{2+} + 24 \text{ H}_{2}\text{O}$

II. POUVOIR OXYDANT DU DICHLORE.

 1° Dans un tube à essais, introduire $2~{\rm cm}^3$ d'une solution de bromure de sodium (ou de potassium).

Ajouter successivement 2 cm³ de tétrachlorure de carbone, 1 cm³ d'eau de Javel et quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré; l'action de l'acide chlorhydrique sur l'eau de Javel libère du dichlore selon :

ClO⁻ + H₃O⁺
$$\rightleftharpoons$$
 HClO + H₂O (ClO⁻ base faible)
HClO + Cl⁻ + H₃O⁺ \rightleftharpoons Cl₂ + 2 H₂O.

Agiter; le solvant va au fond du tube et prend une coloration brune due à la présence du dibrome.

Equation-bilan:

réduction
$$2 Br^{-} + Cl_{2} \longrightarrow Br_{2} + 2 Cl^{-}$$
oxydation

Remarque.

En présence d'un excès de chlore, il peut y avoir formation d'un produit jaune (*).

On peut remplacer le tétrachlorure de carbone par du benzène qui va surnager.

2° Dans un tube à essais, introduire 2 cm³ d'une solution d'iodure de potassium, 2 cm³ de tétrachlorure de carbone, 1 cm³ d'eau de Javel et quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré. Agiter. Observer la coloration violette du tétrachlorure de carbone. Cette coloration indique la présence de diiode.

Equation-bilan:

réduction
$$2 I - + Cl_2 \longrightarrow I_2 + 2 Cl$$
oxydation

Si l'ion iodure est en excès, l'iode restera en solution par suite de la formation du complexe I_3 - selon :

$$I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$$
.

III. POUVOIR OXYDANT DU DIBROME.

- 1° Dans un tube à essais, introduire 2 cm³ d'une solution de chlorure de sodium. Ajouter de l'eau de brome. Observer et conclure.
- 2° Dans un tube à essais, introduire 2 cm³ d'une solution d'iodure de sodium (ou de potassium) et 2 cm³ de tétrachlorure de carbone. Verser goutte à goutte de l'eau de brome. Agiter; la coloration violette du tétrachlorure de carbone indique la formation de diiode.

Equation-bilan:

réduction
$$2 \stackrel{}{I^-} + \stackrel{}{Br_2} \xrightarrow{} \stackrel{}{I_2} + 2 \stackrel{}{Br^-}.$$
 oxydation

Si l'ion iodure est en excès, l'iode restera en solution par suite de la formation du complexe I_3 -.

^(*) N.D.L.R.: Le produit jaune qui apparaît est BrCl, chlorure de brome, dans lequel les degrés d'oxydation sont — I pour Cl et + I pour Br.

Remarque.

En présence d'un excès de dibrome, la coloration peut disparaître (formation d'acide iodique HIO₃).

IV. CONCLUSION.

A partir des expériences précédentes, classer les halogènes par pouvoir oxydant décroissant.

Classer les couples redox correspondants les uns par rapport aux autres. Cette classification est-elle conforme aux valeurs des potentiels normaux ?

On donne:

$$Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^ E^\circ = +1,395 \text{ V/E.N.H.}$$
 $Br_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^ E^\circ = 1,065 \text{ V/E.N.H.}$
 $I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^ E^\circ = 0,536 \text{ V/E.N.H.}(*)$

Expliquer l'utilisation du papier ioduré-amidonné pour caractériser le dichlore.

V. REMARQUE.

- 1° La réaction entre le dichlore et les ions iodure peut servir à réaliser une expérience sur « l'encre sympathique ».
- 2º Préparation du papier ioduré-amidonné: tremper le papier filtre dans une solution d'empois d'amidon additionnée de 1 g d'iodure de potassium par litre (le papier peut être séché et conservé dans un flacon bouché).
- 3° Préparation du réactif de VILLIERS : à 100 cm³ d'une solution saturée de benzamine (aniline), ajouter 20 cm³ d'orthotoluidine et 30 cm³ d'acide éthanoïque concentré.

BIBLIOGRAPHIE

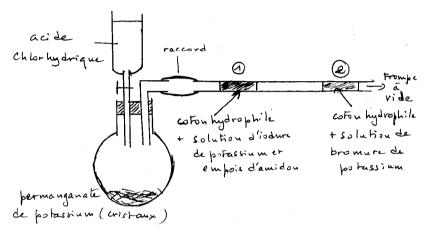
C. CHAUSSIN, M. BIZOT. — Travaux pratiques de Chimie analytique minérale (Dunod).

^(*) N.D.L.R. : En fait, c'est le potentiel normal du couple (I_3 -, I-) de 1/2 équation électronique : I_3 - + 2 e- \rightleftharpoons 3 I-.

ANNEXE

EXPERIENCE DE COURS POSSIBLE

On réalise le montage suivant :



L'apparition d'une coloration bleue en (1) indique qu'il s'est formé du diiode. Le dichlore a donc oxydé les ions iodure en diiode mis en évidence par l'empois d'amidon.

L'apparition d'une coloration rose en (2) indique la formation de dibrome. Le dichlore a oxydé les ions bromure en brome mis en évidence par la fluorescéine.