

TP n°14

Étalonnage de solutions

Introduction :

Les solutions de thiosulfate de sodium et de diiode sont des solutions courantes au laboratoire pour réaliser des titrages d'oxydants ou de réducteurs respectivement.

Comme beaucoup de solutions, leur composition est amenée à évoluer progressivement lorsqu'on les conserve longtemps, par exemple par oxydation par le dioxygène de l'air du laboratoire. En outre, les solides $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ et I_2 qui servent à les préparer peuvent eux-mêmes avoir été partiellement dégradés ou hydratés.

Il est donc nécessaire de vérifier précisément la concentration de ces solutions juste avant de les utiliser pour un titrage. On doit procéder à l'**étalonnage** des solutions titrantes.

Objectif :

On dispose de deux solutions aqueuses à étalonner :

- une solution de thiosulfate de sodium de concentration précise C_1 inconnue ;
- une solution de diiode de concentration précise C_2 inconnue (en présence d'iodure de potassium, voir remarque ci-dessous).

Les valeurs approchées de C_1 et de C_2 ont été inscrites sur les flacons.

Votre objectif est de mettre au point un protocole d'étalonnage de ces deux solutions, qui soit rapide, précis et sans danger, puis de mettre en œuvre ce protocole pour déterminer C_1 et C_2 .

Remarque : Sous forme moléculaire I_2 , le diiode est très peu soluble dans l'eau. Ce n'est pas surprenant car il s'agit d'une molécule apolaire et évidemment incapable de réaliser de liaison hydrogène avec l'eau. Cependant, en présence d'un excès d'ions iodure, le diiode s'associe avec ces derniers selon : $\text{I}_2 + \text{I}^- = \text{I}_3^-$. Les ions triiodure ainsi obtenus possèdent des propriétés redox similaires au diiode, tout en garantissant une très bonne solubilité du diiode sous cette forme.

Pour simplifier, on modélisera toujours le diiode par le constituant $\text{I}_{2(\text{aq})}$ dans les réactions de ce TP, même si une grande partie de ce diiode est en fait sous forme $\text{I}_3^-_{(\text{aq})}$.

Indications :

1) Le titrage du diiode par le thiosulfate de sodium (ou l'inverse) est un dosage extrêmement classique au laboratoire. La réaction support de titrage est quasi-totale et quasi-instantanée.

On rappelle que l'ion thiosulfate est un bon réducteur, dans le couple $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (l'ion $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ est communément appelé ion tétrathionate).

Pour détecter commodément l'équivalence de ce titrage, on dispose d'un indicateur coloré du diiode, **l'empois d'amidon**, qui est une suspension d'amidon dans de l'eau. En présence de cet indicateur, le diiode, qui est d'un brun très pâle en solution aqueuse, difficilement repérable à faible concentration, s'associe avec l'amidon pour former un **complexe noir violacé**. Ce complexe ne protège pas le diiode de la réduction par le thiosulfate, mais il permet de repérer très efficacement la présence de traces de diiode en solution.

2) Pour réaliser une solution de titre très précisément connu au laboratoire, il faut utiliser un étalon primaire.

Un étalon primaire est un composé solide pur qui sert de référence pour effectuer des étalonnages avec le maximum de précision, de répétabilité. Un étalon primaire doit répondre à un certain nombre de critères :

- il doit être très pur ;
- il doit être stable dans l'air (non oxydable, non sublimable...)

- sa composition cristalline doit être anhydre (de façon à éviter toute déshydratation et/ou réhydratation en fonction du taux d'hygrométrie du laboratoire) ;
- il doit se dissoudre facilement dans le solvant de dosage ;
- il doit avoir une masse molaire élevée afin de minimiser l'erreur relative de pesée ;
- il doit être peu cher ;
- il doit être non toxique.

Dans cette séance, on met à votre disposition de l'iodate de potassium, de formule KIO_3 , qui répond de manière satisfaisante aux critères ci-dessus et que l'on peut dès lors considérer comme un étalon primaire.

3) Afin de ne mettre en jeu comme réaction support de titrage que la réaction entre le diiode et l'ion thiosulfate, et de pouvoir ainsi utiliser l'empois d'amidon comme indicateur, il pourrait être judicieux de transformer préalablement l'ion iodate en diiode.

Vous disposez pour cela d'une solution d'iodure de potassium à 10%, ainsi que des solutions d'acides ou de bases courantes au laboratoire.

Pour déterminer les conditions à remplir pour réaliser cette transformation, on s'appuiera sur le diagramme potentiel-pH de l'iode, fourni ci-dessous :

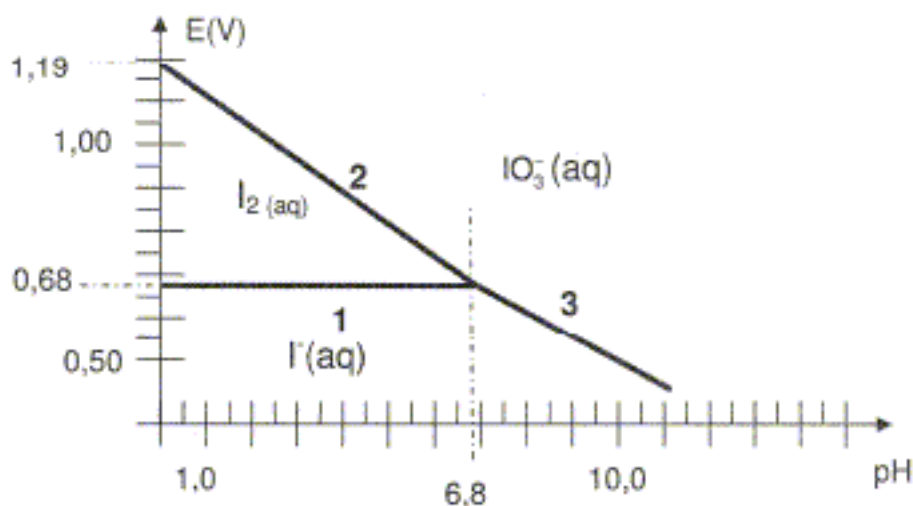


Diagramme potentiel-pH simplifié de l'iode en solution aqueuse

Concentration de trace : $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Convention de frontière de prédominance : égalité en atomes

4) Les **autres données** nécessaires à l'établissement du protocole (fiches de sécurité, masses molaires, potentiels standard...) seront à rechercher par vos soins. Un Handbook et des recueils de données chimiques sont mis à votre disposition.

NOM :

Grille d'évaluation TP n°14

Compétences générales		A	B	C	D
S'approprier	Rechercher et organiser l'information en lien avec une situation expérimentale Énoncer une problématique d'approche expérimentale				
Analyser	Proposer une démarche expérimentale s'appuyant sur l'utilisation d'un diagramme potentiel-pH Concevoir un protocole de titrage, direct et indirect				
Réaliser	Mettre en œuvre un protocole de titrage				
Valider	Exploiter des observations, des mesures, en identifiant les sources d'erreurs et en estimant les incertitudes				
Communiquer	Présenter les étapes de son travail à l'oral Utiliser un vocabulaire scientifique adapté				

Capacités spécifiques
<i>mesures et incertitudes</i>
Mesurer des volumes avec le matériel adapté à la précision requise Mesurer une masse avec une balance de précision Évaluer une incertitude-type de type A Évaluer une incertitude élargie de type A associée à un intervalle de confiance à 95% Évaluer une incertitude-type de type B, utiliser une formule de composition des incertitudes Comparer les incertitudes associées à chaque type d'erreur Présenter un résultat par une valeur et son incertitude associée
<i>réalisation et exploitation d'un titrage</i>
Identifier et exploiter la réaction support de titrage Définir et repérer l'équivalence d'un titrage Justifier la nécessité de faire un titrage indirect Exploiter un titrage direct ou un titrage indirect pour en déduire le titre d'une espèce dosée