



Classification périodique des éléments

Au sein de la classification périodique des éléments, les éléments chimiques sont ordonnés par numéro atomique croissant. L'organisation de ces éléments en lignes et en colonnes permet de visualiser simplement l'évolution de certaines propriétés physico-chimiques.

Dans ce TP, nous allons nous intéresser au caractère oxydant/réducteur des éléments, et à leur solubilité.

I - Caractère oxydant / réducteur

I.1 - Rappel : couples oxydant/réducteur

On appelle **réducteur** une espèce chimique susceptible de céder un ou plusieurs électrons, et **oxydant** une espèce chimique susceptible de capter un ou plusieurs électrons.

🏠 Dans la classification périodique, rappeler où se trouvent les bons réducteurs et les bons oxydants.

L'association d'un oxydant et d'un réducteur (possédant le même élément chimique) forme un **couple redox** auquel on associe une demi-équation électronique.

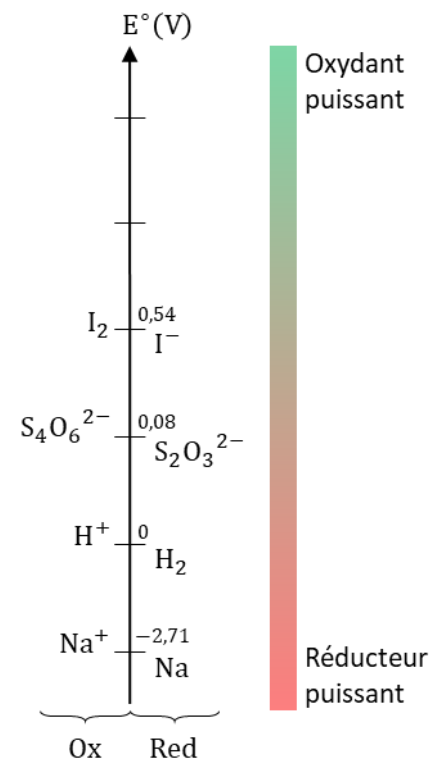
Exemples :

| Couple | Demi-équation |
|---|--|
| $\text{Na}^+_{(\text{aq})}/\text{Na}_{(\text{s})}$ | $\text{Na}^+_{(\text{aq})} + e^- = \text{Na}_{(\text{s})}$ |
| $\text{Cl}_{2(\text{aq})}/\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ | $\text{Cl}_{2(\text{aq})} + 2e^- = 2 \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ |
| $\text{Br}_{2(\text{aq})}/\text{Br}^-_{(\text{aq})}$ | $\text{Br}_{2(\text{aq})} + 2e^- = 2 \text{Br}^-_{(\text{aq})}$ |
| $\text{I}_{2(\text{aq})}/\text{I}^-_{(\text{aq})}$ | $\text{I}_{2(\text{aq})} + 2e^- = 2 \text{I}^-_{(\text{aq})}$ |
| $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}_{(\text{aq})}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})}$ | $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}_{(\text{aq})} + 2e^- = 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})}$ |
| $\text{H}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_{2(\text{g})}$ | $2 \text{H}^+_{(\text{aq})} + 2e^- = 2 \text{H}_{2(\text{g})}$ |

La « force » d'un couple Ox/Red est quantifiée grâce au **potentiel d'oxydo-réduction standard** $E^\circ_{\text{Ox/Red}}$. Plus il est élevé, plus Ox est un oxydant puissant, et plus il est faible, plus Red est un réducteur puissant.

Pour écrire l'équation d'une **réaction d'oxydoréduction**, on combine les demi-équations des deux couples de manière à ce qu'aucun électron n'intervienne dans l'équation finale. La transformation spontanée est celle entre l'oxydant le plus puissant et le réducteur le plus puissant (règle du gamma).

🏠 Écrire la réaction d'oxydoréduction entre le sodium solide et les ions $\text{H}^+_{(\text{aq})}$



I.2 - Caractère réducteur des alcalins

Nous allons illustrer le caractère réducteur des alcalins à l'aide du sodium.

🏠 Combiner la réaction précédente avec la réaction d'autoprotolyse de l'eau ($\text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})} = \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$) afin de faire disparaître les ions H^+ . On obtient alors la réaction entre le sodium et l'eau en milieu basique.

🔪 Manipulation commune (voir paillasse professeur). On place un petit morceau de sodium solide dans un cristalliseur rempli d'eau et contenant quelques gouttes de phénolphaléine puis on recouvre d'une toile métallique. La phénolphaléine est un indicateur coloré qui est incolore lorsque $\text{pH} \leq 7,7$ et rose fuchsia lorsque $\text{pH} \geq 8,7$.

🏠 Classer les alcalins du moins réducteur au plus réducteur, d'après leur position dans le tableau périodique. Vérifier votre prédiction à l'aide de la vidéo disponible sur le dossier commun MPSI.

I.3 - Caractère oxydant des halogènes

On souhaite comparer et classer le pouvoir oxydant des dihalogènes.

🏠 Écrire les réactions d'oxydoréduction entre un dihalogène $X_{2(aq)}$ et un ion halogénure $Y_{(aq)}^-$ ($X, Y \in I, Br, Cl$ et $X \neq Y$).

📄 Réaliser les 6 mélanges ci-dessous et consigner dans le tableau ci-dessous la couleur de la phase organique (phase dont le solvant est le cyclohexane).

📄 Conclure : classer les halogènes du moins au plus oxydant et compléter le diagramme de la première page

| Solutions | Chlorure de potassium $K_{(aq)}^+ + Cl_{(aq)}^-$ <u>Couleur</u> : incolore | Bromure de potassium $K_{(aq)}^+ + Br_{(aq)}^-$ <u>Couleur</u> : incolore | Iodure de potassium $K_{(aq)}^+ + I_{(aq)}^-$ <u>Couleur</u> : incolore |
|--|--|---|---|
| Eau de chlore $Cl_{2(aq)}$ <u>Solubilité</u> : bonne dans le cyclohexane (solution incolore), médiocre dans l'eau | X | | |
| Eau de brome $Br_{2(aq)}$ <u>Solubilité</u> : bonne dans le cyclohexane (solution orange/brune), médiocre dans l'eau | | X | |
| Eau iodée $I_{2(aq)}$ <u>Solubilité</u> : Bonne dans le cyclohexane (solution violette), médiocre dans l'eau | | | X |

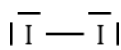


Les eaux halogénées produisent des vapeurs dangereuses : de irritantes pour I_2 à toxiques pour Cl_2 . Après avoir réalisé les manipulations, jeter les solutions dans le bidon approprié (les halogènes seront détruits à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$).

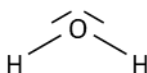
II - Solubilités comparées du diiode dans deux solvants

II.1 - Protocole expérimental

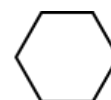
🏠 À l'aide des formules ci-dessous, prévoir si le diiode est plus soluble dans l'eau ou dans le cyclohexane. Justifier la réponse.



Diiode



Eau



Cyclohexane

Nous allons vérifier cette prédiction à l'aide du protocole décrit ci-dessous.

[1] Préparation d'une solution de diiode dans un mélange hétérogène eau / cyclohexane

- Introduire dans un erlenmeyer rodé de volume 50,0 mL de solution de diiode dans le cyclohexane à $0,04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (avec une pipette jaugée) et 500,0 mL d'eau distillée (fiolle jaugée). Après avoir bouché l'erlenmeyer, agiter vigoureusement pendant 30 min le mélange à l'aide d'un agitateur magnétique et d'un barreau aimanté.

- Introduire le mélange dans une ampoule à décanter.
- Isoler les phases organique et aqueuse dans deux erlenmeyers après 15 min de repos.

[2] Analyse de la phase aqueuse

- Prélever à la pipette jaugée 20,0 mL de la solution aqueuse dans un bécher
- Titrer la prise d'essai par une solution de thiosulfate de sodium de concentration $2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en agitant.
- Juste avant l'équivalence (coloration jaune très pâle), ajouter quelques gouttes d'empois d'amidon ou de thiodène.
- Déterminer la concentration en diiode dans la phase aqueuse.

[3] Analyse de la phase organique

- Prélever à la pipette jaugée 1,0 mL de la phase organique puis diluer 50 fois cette solution à l'aide d'une fiole jaugée de 50,0 mL (solvant : cyclohexane).
- Après avoir effectué le blanc avec le solvant, mesurer l'absorbance de la solution à $\lambda = 520 \text{ nm}$.
- Déterminer la concentration en diiode à l'aide de la courbe d'étalonnage fournie.

La partie [1] du protocole a été préalablement réalisée. Dans la suite du TP, vous aurez à réaliser les parties [2] et [3].

II.2 - Analyse de la phase aqueuse

L'objectif de cette partie est de déterminer la concentration en diiode dans la phase aqueuse $[I_2(aq)]$.

✎ Écrire la réaction d'oxydoréduction (réaction de titrage) entre le diiode I_2 et les ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}$. En déduire qu'à l'équivalence :

$$[I_2(aq)] V_{\text{initial}} = \frac{[S_2O_3^{2-}(aq)] V_{\text{eq}}}{2}$$

Juste avant l'équivalence, la concentration en diiode en solution devient très faible en solution et il est difficile de percevoir la couleur jaune pâle du diiode en solution. Pour mettre en évidence la disparition du diiode à l'équivalence en solution aqueuse, on ajoute **juste avant l'équivalence** quelques gouttes d'empois d'amidon. L'empois d'amidon forme un complexe bleu foncé en présence de diiode et est incolore en absence de diiode.

L'équivalence est donc repérée par le changement de couleur bleu foncé → incolore.

✎ Réaliser la partie [2] du protocole. En déduire $[I_2(aq)]$.

II.3 - Analyse de la phase organique

L'objectif de cette partie est de déterminer la concentration en diiode dans la phase organique $[I_2(org)]$.

On donne ci-dessous l'absorbance d'une solution de diiode dans du cyclohexane à $\lambda = 520 \text{ nm}$ en fonction de la concentration en diiode $[I_2(org)]$.

✎ Réaliser la partie [3] du protocole. En déduire $[I_2(org)]$.

II.4 - Détermination du coefficient de partage

✎ En déduire des résultats précédents la constante de partage du diiode entre l'eau et le cyclohexane :

$$K = \frac{[I_2(org)]}{[I_2(aq)]}$$

Conclure : quel solvant, de l'eau ou du cyclohexane, est le plus adapté pour dissoudre le diiode.

