

LE DIODE

Dans son état standard, le diiode est un solide noir brillant, aux arêtes vives. Il se sublime très facilement : à l'état gazeux, il forme des vapeurs violettes caractéristiques de $I_{2(g)}$.

LE DIODE EN SOLUTION

Solvants organiques

La molécule de diiode est parfaitement symétrique: elle est apolaire et soluble dans de nombreux solvants organiques apolaires où il présente sa couleur "naturelle": violet rose. C'est par exemple le cas dans le toluène ou le tétrachlorure de carbone.

Solution aqueuse

Il est par contre très peu soluble dans l'eau qui, solvant polaire, solvate bien toute espèce polaire ou chargée, par interaction dipole/dipole, ou charge/dipole. En solution aqueuse, il est jaune très pâle, car trop faiblement concentré.

Un cristal de diiode au fond d'un TAE reste en l'état (ou presque) . A l'équilibre, $[I_2]_{\text{dissous}} \approx 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ c'est-à-dire que la solubilité de I_2 dans l'eau est de l'ordre de $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ ou encore : $I_{2 \text{ cr}} = I_{2 \text{ aq}} \quad K \approx 1,3 \cdot 10^{-3}$

Pour solubiliser I_2 en solution aqueuse, on le complexe par l'ion I^- selon la réaction:



Remarque 1: la réaction n'est pas totale: on travaille en général en excès de I^- pour déplacer l'équilibre

Remarque 2 : le potentiel des couples faisant intervenir I_2 ne sont quasiment pas modifiés si on complexe I_2 en I_3^- puisque la constante de formation de I_3^- vaut 1. On écrit donc indifféremment les réactions avec I_2 ou I_3^- . Toutefois I_3^- rend mieux compte de l'espèce prépondérante en solution

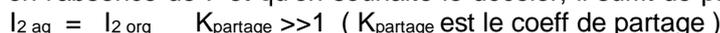
Dans le complexe I_3^- , il faut bien garder à l'esprit que 2 des atomes d'iode sont au degré d'oxydation 0 (ceux de la molécule de diiode) alors que le troisième est au degré d'oxydation -1 (le ligand I^-)

Dans les réactions redox, le ligand I^- est libéré, alors que les deux autres atomes d'iode sont réduits.

Il est donc très recommandé, pour simplifier les raisonnements, de toujours commencer à équilibrer les $\frac{1}{2}$ réactions redox via le couple I_2/I^- , d'écrire la réaction globale avec I_2 , puis pour terminer, de rajouter à gauche et à droite autant de I^- que nécessaire pour pouvoir transformer toutes les molécules de I_2 en ions I_3^- .

La détection en solution aqueuse

Si on a produit I_2 en solution aqueuse, en l'absence de I^- et qu'on souhaite le déceler, il suffit de provoquer l'équilibre suivant:



La solution surnageante de solvant organique apolaire, non miscible à la phase aqueuse, extrait I_2 produit, et la coloration rose intense apparaît. C'est même le test caractéristique de $I_{2 \text{ aq}}$.

Au cours d'un dosage rédox, I_3^- est amené à disparaître . Pour marquer sa disparition (qui se fait naturellement par l'atténuation progressive, imprécise, de la couleur jaune de la solution), on ajoute en solution de **l'empois d'amidon** ou du **thiodène** . Ces deux molécules sont des ligands de l'ion I_3^- , qui lui donnent une couleur bleue/violette intense. La disparition de I_3^- en solution se traduit par la brutale disparition, très lisible, de la teinte bleue/violette.

Remarque 1: L'empois d'amidon est un ligand macromoléculaire ayant la forme d'un solénoïde. L'ion I_3^- est linéaire (voir VSEPR) et pénètre dans ce solénoïde. C'est dans cet état, à l'intérieur du solénoïde qu'il prend la teinte bleue.

Remarque 2 : Pour des raisons cinétiques, le thiodène ou l'empois d'amidon sont ajoutés juste avant l'équivalence, avec la couleur jaune pâle de la solution, avant que celle-ci ne s'estompe trop. Ne pas les ajouter en début de dosage.

LES PROPRIETES REDOX DU DIODE

Le diiode appartient à deux couples redox : IO_3^- / I_2 dans lequel il est réducteur et I_2 / I^- dans lequel il est oxydant il est donc susceptible de se dismuter (milieu basique) . Inversement on peut l'obtenir par médiamutation (milieu acide)

On retiendra que comme le dichlore et le dibrome (les autres dihalogènes), I_2 se dismute en milieu basique et est stable en milieu acide. On le dose par la réaction redox avec le réducteur thiosulfate $S_2O_3^{2-}$, réducteur du couple $S_4O_6^{2-}$., en présence d'empois d'amidon, comme mentionné plus haut.

