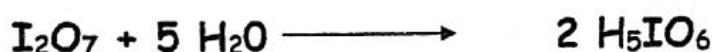


LA PERIODIMETRIE

I-Généralités :

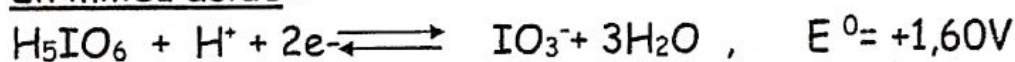
-La périodimétrie utilise l'action oxydante du système I^{+7}/I^{+5} dont le potentiel normal est voisin de +1,60V, c'est donc un oxydant fort.

-Les acides métapériodique HIO_4 et parapériodique H_5IO_6 sont des oxydants et correspondent à 2 degrés d'hydratation de l'anhydride périodique I_2O_7 ;

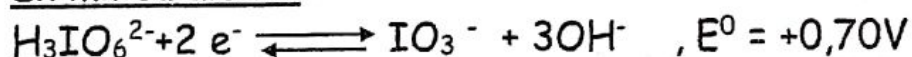


-La réaction de réduction de l'acide périodique en acide iodique :

➤ En milieu acide :



➤ En milieu alcalin :



-L'équivalent en périodimétrie correspond à demi molécule -gramme d'acide périodique ou du sel de sodium ou de potassium. La périodimétrie est très utilisée en analyse organique surtout dans le dosage des glucides et des polyols, par contre en analyse minérale est peu utilisée.

II-Réactifs utilisés :

- ✓ H_5IO_6 : L'acide parapériodique cristallisé ($M=227,94g$), hygroscopique, très soluble dans l'eau.
- ✓ $Na_3H_2IO_6$: Le parapériodate trisodique, peu soluble dans l'eau, mais soluble dans les acides forts.
- ✓ $NaIO_4$: Le métaperiodate de sodium, c'est le plus soluble des périodates, très solubles dans les acides forts, peu soluble en milieu alcalin.
- ✓ KIO_4 : Le métapériodate de potassium, peu utilisé, très peu soluble dans l'eau, peu soluble en milieu acide fort.

-Solutions utilisées :

- ❖ Oxydation en milieu acide fort : On utilise une solution sulfurique de $\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6$ ou de NaIO_4 .
- ❖ Oxydation en milieu peu acide : On utilise une solution de HIO_4 (on note que seule la première acidité des acides périodiques est forte).

III-Dosage de l'acide périodique :

1) Méthode de MALAPRADE:

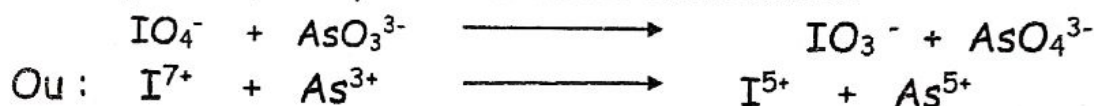
-Se fait en milieu acide fort, l'acide périodique oxyde les iodures en libérant 4 molécules d'iode :



L'iode libéré est titré par le thiosulfate de sodium

2) Méthode de FLEURY et LANGE :

-En milieu tamponné par le carbonate acide de sodium ou de potassium l'acide périodique oxyde les arsénites en arséniates :



-Le dosage se fait en retour.

IV-Applications de la périodimétrie :

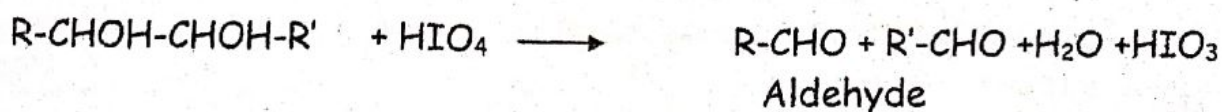
- En analyse minérale la principale application de la périodimétrie est le dosage colorimétrique de l'ion manganoux Mn^{2+} (en milieu nitrique ou sulfurique relativement concentré, à l'ébullition $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{MnO}_4^-$).



-L'intensité de la coloration est déterminée par spectrophotométrie à 526 ou 543 nm.

- En analyse organique l'acide périodique est un oxydant sélectif des molécules possédant 2 groupements fonctionnels oxygénés ou azotés voisins.

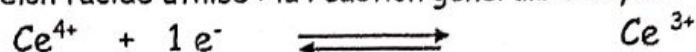
1°) Oxydation des α -diols :



LA CERIMETRIE

Généralités :

-La cérimétrie est basée sur les propriétés oxydantes du CERIUM tétravalent, le système Ce^{4+}/Ce^{3+} à un potentiel normal élevé : de +1,28 à 1,70V en solution acide fort 1N, le potentiel varie selon l'acide utilisé : la réaction générale d'oxydo-réduction :



L'équivalent correspond à l'atome-gramme de Cérium, c'est un oxydant fort comparable au permanganate ou au bichromate .

Solutions titrées :

-Les sels de cérium les plus utilisés :

- Le nitrate céri-ammonique $(NH_4)_4Ce(NO_3)_6$,
- Le sulfate céri-ammonique $(NH_4)_4Ce(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$,
- Le sulfate cérique anhydre $Ce(SO_4)_2$.

-Les solutions 0,1N sont préparées, soit en milieu sulfurique 1 à 3M soit en milieu perchlorique.

Etalonnage :

-On dispose d'étalons réducteurs minéraux (sels ferreux, arsénites, ferrocyanures), ou organiques (acide oxalique, oxalates).

Indicateurs colorés

Les indicateurs utilisables sont identiques à ceux décrits au chapitre chromométrie :

-acide para diphénylamine sulfonique, acide N-phénylantranilique.

Applications :

-Analyse minérale :

- ✓ Dosage des sels ferreux,
- ✓ Des peroxydes,
- ✓ Des nitrites.

-Analyse organique :

- On peut doser,
 - ✓ les acides,
 - ✓ les alcools,
 - ✓ les aldéhydes,
 - ✓ les polyalcools.

-Les dosages s'effectuent en retour (oxydations généralement lentes)