

Détermination du produit de solubilité de l'iodure de plomb(II) (conductimétrie et spectrophotométrie)

3 D.26

Durée : Préparation 20 min¹
 Manipulation 10 min

Bibliographie :

 [19]²

Prérequis

Savoir :

- préparer une solution saturée ;
- effectuer un titrage par étalonnage (spectrophotométrie).

Objectifs

- Savoir déterminer des concentrations :
- par conductimétrie ;
 - par spectrophotométrie.

Thème d'enseignement





- Solubilité et K_s
- Spectrophotométrie
- Conductimétrie
- Iodométrie

Matériel

3 A + :

erlen gradué de 100 mL, avec bouchon
 ou film étirable (KIO_3) 1
 erlen de 50 mL 8
 fiole jaugée de 10,0 et 50 mL
 conductimètre et cellule
 bain(s) thermostaté(s) à 30 (et 50) °C
 spectrophotomètre et cuves *en verre*

Réactifs

PbI_2 , solution saturée, 50 mL,  
 $Pb(NO_3)_2$, solution à 0,1 mol·L⁻¹,  
 KI , solution à 0,15 mol·L⁻¹, 10 mL
 KIO_3 , solution à 7,5 10⁻² mol·L⁻¹, 50 mL
 H_2SO_4 , solution à ~ 0,1 mol·L⁻¹, ~ 50 mL
 KCl , solution à 0,100 mol·L⁻¹, ~ 20 mL

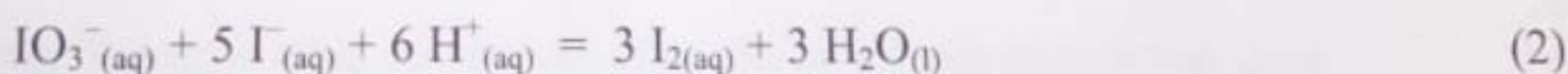
Principe

La manipulation de la fiche 3 D.25 nous a permis de montrer que le précipité d'iodure de plomb répond à la formule PbI_2 . C'est un composé peu soluble, d'un jaune d'or, servant à caractériser soit la présence d'ions Pb^{2+} , soit la présence d'ions I^- . Nous nous intéressons maintenant à sa solubilité.



La solubilité de PbI_2 étant très faible, la détermination de s (et pK_s) met en œuvre des méthodes permettant de travailler avec des solutions très diluées : conductimétrie et spectrophotométrie sont dans ce cas des méthodes de choix.

La spectrophotométrie repose sur la réaction souvent rencontrée dans cet ouvrage :



Mode opératoire

a) Préparation d'une solution saturée en PbI_2

Peser environ 0,5 g (trébuchet) d'iodure de plomb(II). Dissoudre dans un erlen de 150 mL avec environ 100 mL d'eau distillée et laisser sous agitation magnétique pendant 10 à 15 min.

b) Étude conductimétrique

Mettre quelques mL de la solution saturée³ dans un erlen de 50 mL. Boucher et placer l'erlen dans le bain thermostaté à ~ 35 °C. Opérer de même⁴ avec 10 mL de solution à ~ 50 °C.

¹ Par manipulation effectuée : on peut n'en faire qu'une dans le cadre d'un concours, selon le fil conducteur que l'on a choisi.

² D'après [8].

³ En ajoutant quelques grains de solides afin que la solution reste saturée même à chaud...

⁴ Si l'on désire effectuer les mesures à plusieurs températures, dans le cadre d'une séance de travaux pratiques par exemple.

Les conductivités molaires, à concentration nulle, et à 298 K, des ions Γ^- et Pb^{2+} sont :

ions	$\frac{1}{2} \text{Pb}^{2+}$	Γ^-
$\lambda^0 / \text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	7,1	7,68

On peut donc calculer la conductivité de la solution saturée à différentes températures, en supposant que les valeurs de $\lambda_{\text{Pb}^{2+}}^0$ et $\lambda_{\Gamma^-}^0 = 7,68 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ sont inchangées dans ce domaine de température. Les valeurs obtenues, reportées dans le tableau 3 D.26a, ont permis de tracer le graphe de la fonction $\sigma / \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ en fonction de $\theta / ^\circ\text{C}$ (figure 3 D.26a). On peut y lire, à 25 $^\circ\text{C}$, une valeur de $\text{p}K_S$ de 7,7.

Tab. 3 D.26a : évolution de la conductivité calculée de solutions saturées en PbI_2 en fonction de la température.

$\theta / ^\circ\text{C}$	0,0	20,0	30,0	40,0	50,0	60,0	80,0	100,0
$s / (\text{g}/100\text{g})$	0,0442	0,0680	0,0900	0,1250	0,1640	0,1970	0,3020	0,4360
$s / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	9,59E-04	1,48E-03	1,95E-03	2,71E-03	3,56E-03	4,27E-03	6,55E-03	9,46E-03
K_S^1	3,53E-09	1,28E-08	2,98E-08	7,97E-08	1,80E-07	3,12E-07	1,12E-06	3,38E-06
$\text{p}K_S$	8,45	7,89	7,53	7,10	6,74	6,51	5,95	5,47
$\sigma / \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$	2,83E-04	4,36E-04	5,77E-04	8,02E-04	1,05E-03	1,26E-03	1,94E-03	2,80E-03

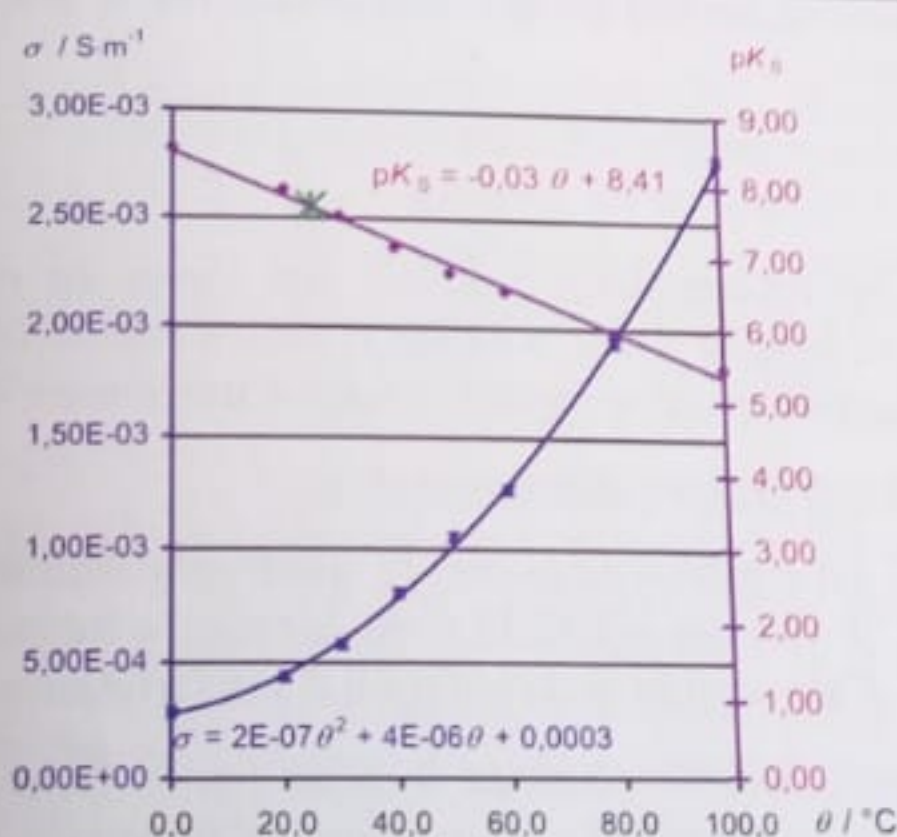
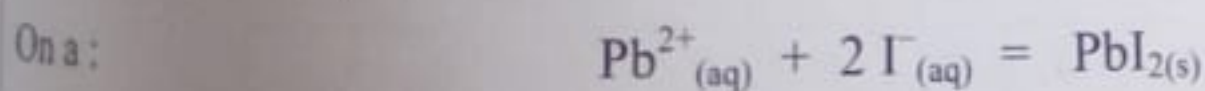


Fig. 3 D.26a : évolution de la conductivité et de $\text{p}K_S$ en fonction de la température d'après les valeurs de solubilité de LOURIÉ [65].

La mesure de la conductivité de la solution saturée permet de déterminer la concentration en ions Pb^{2+} et Γ^- , donc le produit de solubilité de PbI_2 .

Dans cette manipulation il faut impérativement étalonner le conductimètre puisque c'est la mesure de la conductivité qui permet la détermination directe de la concentration de la solution.



$$K_S = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\Gamma^-]^2$$

Soit s la solubilité de PbI_2 :

$$[\text{Pb}^{2+}] = s \text{ et } [\Gamma^-] = 2s$$

$$K_S = s \cdot (2s)^2 = 4s^3 \quad [1]$$

La valeur de $\text{p}K_S = -\log_{10} K_S$ tabulée, à 298 K, est égale à 7,5 à force ionique $I_c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 8,19 à force ionique nulle ; en considérant que $\text{p}K_S = 7,5$ on peut déterminer la valeur de la solubilité de PbI_2 : $\log_{10} s = 1/3 [-\text{p}K_S - \log_{10} 4]$ d'où $s \approx 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Cette valeur est suffisamment faible pour que l'on puisse assimiler activités et concentrations.

¹ Valeurs calculées en fonction de la concentration des espèces et non de leur activité. Compte tenu des valeurs de s on peut légitimement assimiler activités et concentrations.

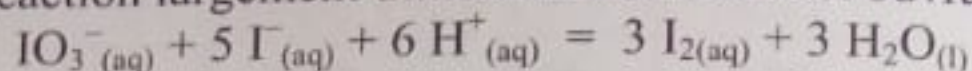
On peut aussi estimer pK_s à 25 °C par interpolation : pK_s 7,7 conduit alors à $s = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
 D'autre part, $\sigma = [2 \cdot \lambda_{\text{Pb}^{2+}}^0 \cdot s + \lambda_{\text{I}^-}^0 (2s)] = 2s [\lambda_{\text{Pb}^{2+}}^0 + \lambda_{\text{I}^-}^0]$ [2]
 s étant la solubilité de PbI_2 , (ou concentration en ions Pb^{2+}).

La relation [2] permet donc de déterminer la solubilité, s , à différentes températures à partir de la conductivité, σ , de la solution saturée, à ces températures.

Spectrophotométrie

Les ions Pb^{2+} et I^- n'absorbant pas dans le domaine des radiations visibles, on transforme quantitativement tous les ions I^- de la solution saturée en diiode : on sait que ses solutions sont très fortement colorées.

Pour cela on utilise la réaction largement utilisée au cours de cet ouvrage :



La concentration de la solution saturée en ions iodure ($2s \approx 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) est suffisamment faible pour que la quantité de diiode formée reste en solution. On prépare une série de solutions de concentrations croissantes en ions iodure, qui constituent le réactif limitant. La quantité de diiode produite est donc strictement proportionnelle à la quantité d'ions iodure introduite.

Selon la loi de BEER-LAMBERT, A est proportionnelle à C_{I_2} et l'équation (2) montre que : $C_{\text{I}_2} = 3/5 C_{\text{I}^-}$; porter l'absorbance des différentes solutions obtenues en fonction de la concentration en ion iodure dans ces solutions permet de lire directement sur le graphe la concentration en ions iodure dans la solution saturée.

Compléments pratiques

En spectrophotométrie, il est recommandé d'utiliser des cuves en verre et non en polymère acrylique lorsque la cuve est remplie d'une solution d'ions triiodure ou de diiode (car ils sont) ou lorsque de tels ions sont susceptibles de se former, (étude d'une vitesse de réaction par exemple).

Enregistrement du spectre $A = f(\lambda)$ pour la solution de I_2

Le logiciel « Synchronie® » est à même de piloter le spectrophotomètre, ce que ne peut pas encore faire, à notre connaissance, le module « RS232 » du logiciel « Regressi® ». Il est donc possible ainsi d'enregistrer le spectre d'absorption de la solution d'ions triiodure.

Lancer le programme « SyncroChim® » comme indiqué par la fiche 4.3, p. 448 puis choisir le spectrophotomètre dans l'onglet « matériel », la « plage de mesure » (de 350–400 à 600–650 nm) dans le menu correspondant, (figure 4.3a), avec un intervalle de 5 nm (2 nm si le temps le permet).

A la demande affichée, « enregistrer la ligne de base ? » introduire successivement la cuve permettant de faire le « blanc » puis la même¹ cuve contenant la solution d'ions triiodure.

Tracé de la courbe d'étalonnage $A_{460} = f(C_{\text{I}_2})$

Pour réaliser la gamme de concentrations croissantes en ions iodure, on peut préparer les solutions comme indiqué ci-dessous :

Bécher N°	1	2	3	4	5	6	7	8
$V_{\text{KI}} / \text{mL}$	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	Solution saturée 2 mL
$V_{\text{KIO}_3} / \text{mL}$	3,5	3,0	Déjà prêt	2,0	1,5	1,0	0,5	4,0
$V_{\text{H}_2\text{SO}_4} / \text{mL}$	3,5	3,0		2,0	1,5	1,0	0,5	4,0

¹ Cf. 2 A.11 § f. Il existe des cuves en quartz, calibrées, vendues par paires, mais elles sont très onéreuses.

L'utilisation de burettes contenant KI d'une part, un mélange à volumes égaux des solutions d'iodate de potassium et d'acide sulfurique d'autre part, facilite la préparation des différentes solutions tout en assurant un degré de précision suffisant. On peut aussi utiliser une fiole jaugée de 10 mL dans laquelle on introduit les quantités de solution d'iodure de potassium indiquées ; on complète ensuite à 10 mL avec le mélange $\text{KIO}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4$.

Dans le cas de la solution saturée en PbI_2 , l'addition de l'acide provoque la précipitation du sulfate de plomb ; il convient donc de traiter 2 mL de solution saturée, puis de filtrer la solution « trouble » obtenue avant de mesurer l'absorbance.

Compléments culturels

PbI_2 se redissout par chauffage, et cristallise à nouveau sous forme de paillettes lorsque l'on refroidit la solution : de par leur forme, les paillettes de PbI_2 « flottent » dans la solution et se déposent lentement d'où le nom de « pluie d'or » donné à cette réaction de caractérisation.

Parmi les composés du plomb, le minium, Pb_3O_4 , de couleur rouge vermillon était très utilisé comme peinture « anti-rouille » en mélange avec de l'huile de lin. Les composés du plomb (carbonate, blanc, ou *céruse*, sulfure, noir, ou *galène*, chromate, jaune, ou *jaune de chrome*) ont longtemps servi de pigments ; du fait de leur toxicité, ils ne sont plus autorisés qu'à l'extérieur des bâtiments.

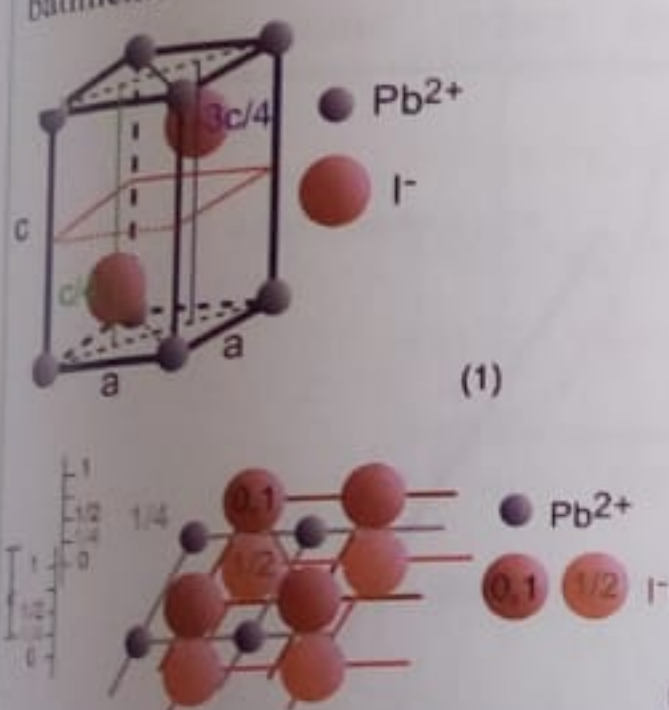


Fig. 3 D.26b : structure de PbI_2 .

PbI_2 cristallise dans le groupe d'espace $P\bar{3}1m$, système hexagonal, structure « type iodure de cadmium » (CdI_2).

La figure 3 D.26b(1)¹, origine sur Pb^{2+} , montre que le plan médian ne comporte pas d'ions Pb^{2+} . De ce fait on a une structure « en couches » avec alternance de deux plans contenant les ions iodure et un plan contenant les ions plomb(II), d'où la morphologie des cristaux (en paillettes). La projection sur le plan (001), base orthogonale à c , en (2), met en évidence un réseau hexagonal compact d'ions iodure (aux côtes 0, 1 et $\frac{1}{2}$) ; la moitié des sites octaédriques, situés à la côte $\frac{1}{4}$, est occupée par les ions plomb(II). L'empilement hc comporte 2 motifs et 2 sites octaédriques par maille. L'occupation de la moitié de ces sites est donc en accord avec la stœchiométrie de PbI_2 .

Mesures

Conductimétrie

Les valeurs obtenues permettent de calculer la solubilité, s :

Nous avons vu, relation [2], que : $\sigma / \text{S} \cdot \text{m}^{-1} = 2s [\lambda_{\text{Pb}^{2+}}^0 + \lambda_{\text{I}^-}^0]$



Attention aux unités !!! : σ en $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$, s en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ et λ^0 en $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

On suppose que les valeurs de $\lambda_{\text{Pb}^{2+}}^0 = 7,1 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\lambda_{\text{I}^-}^0 = 7,68 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ sont inchangées dans ce domaine de température.

D'où l'expression de s : $s / \text{mol} \cdot \text{m}^{-3} = \sigma / 2 [\lambda_{\text{Pb}^{2+}}^0 + \lambda_{\text{I}^-}^0] = \sigma / 29,56 \cdot 10^{-3}$

¹ D'après WYCKOFF, R., W., G., *crystal structures*, New-York, John Wiley & sons, 1965, 2me édition, volume 1, p. 267.

Le tableau 3 D.26b reporte quelques valeurs, parmi celles relevées par les étudiants lors des séances de travaux pratiques ; elles permettent de calculer la solubilité et pK_s à différentes températures.

Tab. 3 D.26b : conductivité de solutions saturées en PbI_2 à différentes températures.

$\theta / ^\circ C$	21,5	26,5	34,6	34,9	46,8	49,8
$\sigma / mS \cdot cm^{-1}$	0,470	0,534	0,740	0,668	0,912	0,896
$\sigma / S \cdot m^{-1}$	$4,70 \cdot 10^{-2}$	$5,34 \cdot 10^{-2}$	$7,40 \cdot 10^{-2}$	$6,68 \cdot 10^{-2}$	$9,12 \cdot 10^{-2}$	$8,96 \cdot 10^{-2}$
$s / mol \cdot m^{-3}$	1,59	1,81	2,50	2,26	3,09	3,03
$s / mol \cdot L^{-1}$	1,59E-03	1,81E-03	2,50E-03	2,26E-03	3,09E-03	3,03E-03
K_s	1,61E-08	2,36E-08	6,27E-08	4,63E-08	1,17E-07	1,11E-07
pK_s	7,79	7,63	7,20	7,33	6,93	6,95
$1/T / K^{-1}$	3,40E-03	3,34E-03	3,25E-03	3,25E-03	3,13E-03	3,10E-03
$\ln K_s$	-17,95	-17,56	-16,58	-16,89	-15,96	-16,01

Ces valeurs, reportées sur le graphe tracé précédemment (fig. 3 D.26a) s'intègrent remarquablement bien (en rouge sur la figure 3 D.26c) ; elles peuvent donc être considérées comme fiables.

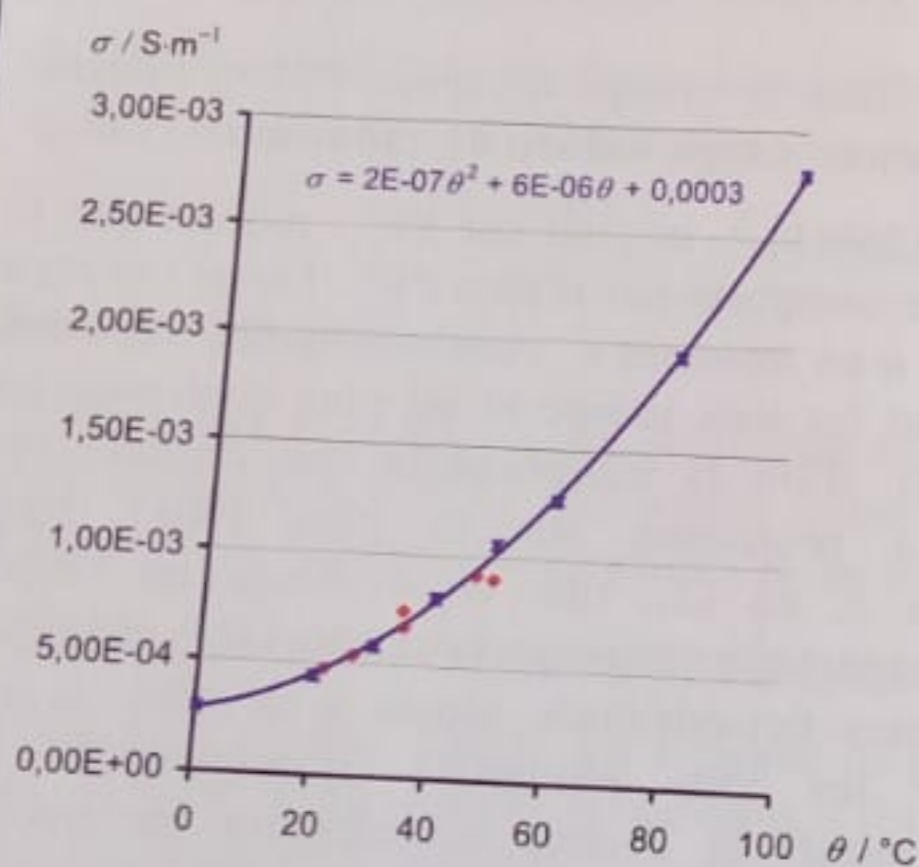


Fig. 3 D.26c : évolution de la conductivité des solutions avec la température.

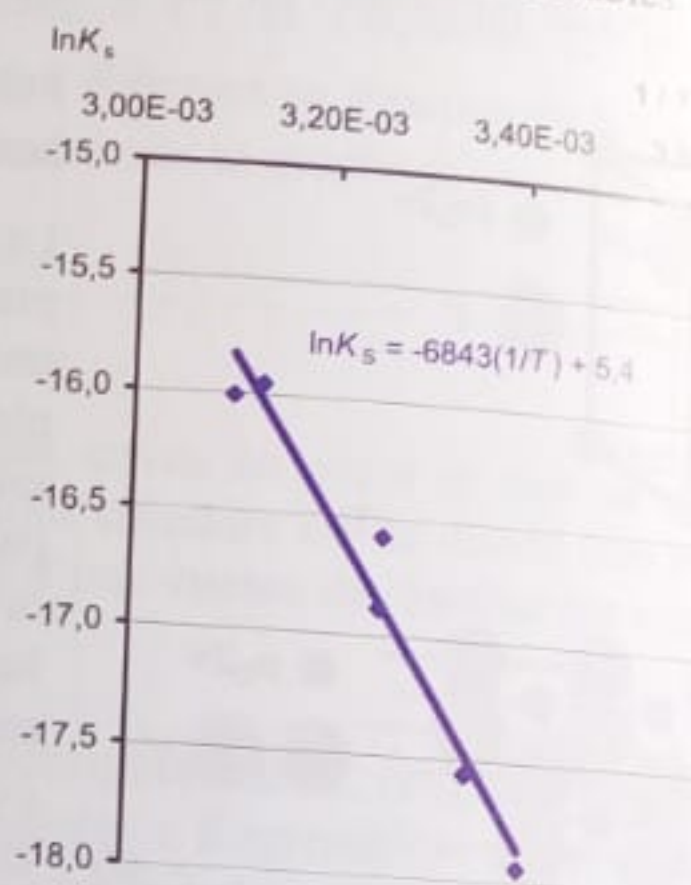


Fig. 3 D.26d : détermination de l'enthalpie de dissolution de PbI_2 .

Avec une pente égale à -6843 , on calcule une enthalpie $-\Delta_r H^0 = -6843 R = -5,7 \cdot 10^4$

$$\Delta_r H^0 = 57 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Ce qui correspond aux valeurs habituellement rencontrées pour les réactions de dissolution.

Spectrophotométrie

Le tableau 3 D.26c comporte les valeurs de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde enregistrées avec un spectrophotomètre « Jenway® IC 6300 » dans les conditions de concentrations indiquées précédemment. Le maximum d'absorption se situe vers 460 nm. Nous ne donnons qu'une partie des valeurs enregistrées afin de ne pas surcharger le texte. Si les solutions sont plus concentrées, le spectre présente un maximum beaucoup plus important vers 350 nm et ce maximum à 460 nm, d'intensité beaucoup plus faible, n'apparaît plus.

Connaissant s , on détermine $K_S = 4s^3$.

$$pK_S = -\log_{10} K_S = 7,5 \text{ à } 28,4 \text{ }^\circ\text{C}$$

pour une valeur tabulée, à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (298 K) $pK_S = 7,5$ lorsque la force ionique est $I_c = 0,1 \text{ mol } L^{-1}$, qui est tout à fait correct.

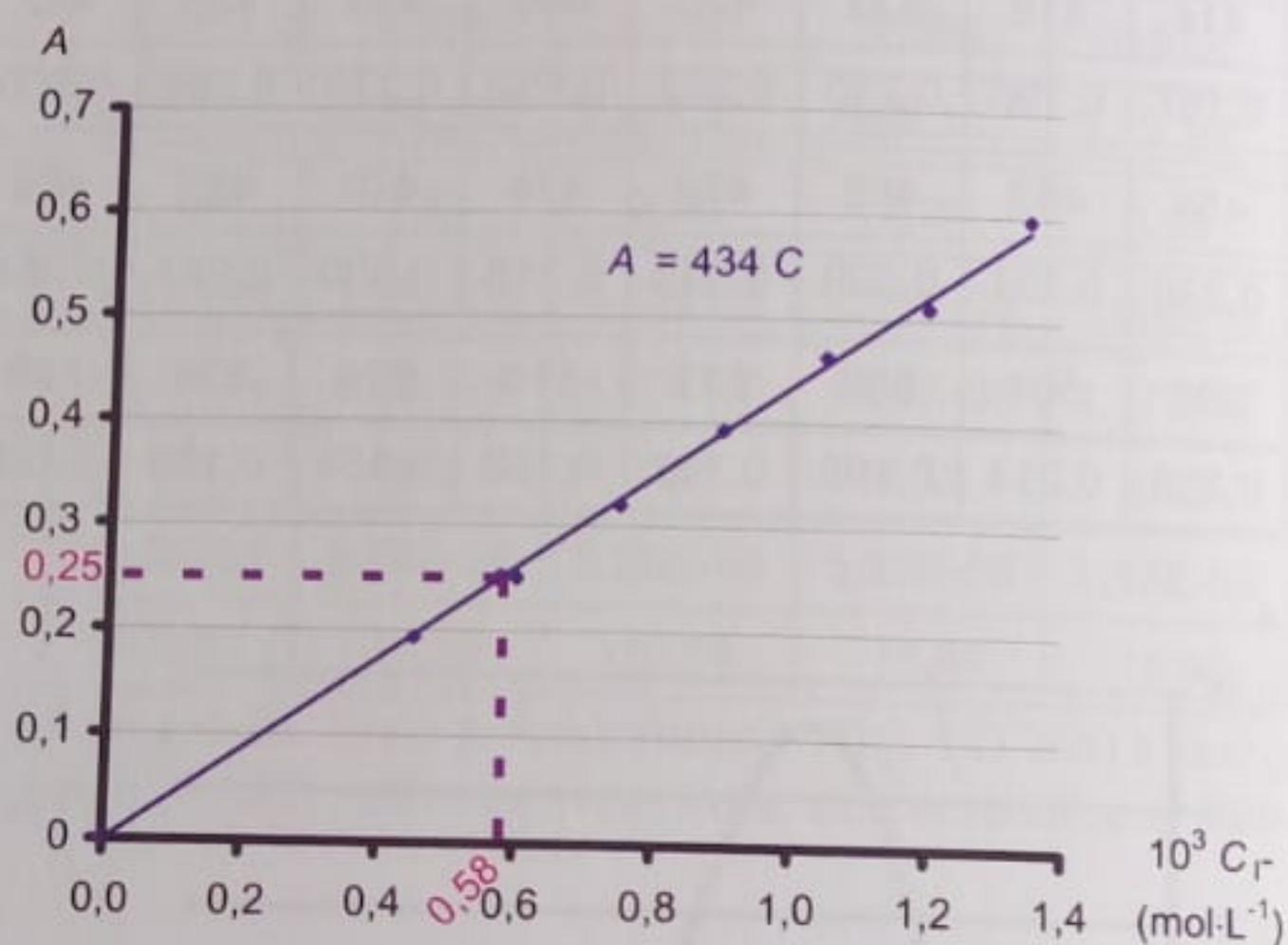


Fig. 3 D.26f : variation de l'absorbance des solutions de diiode en fonction de la concentration en ions I^- .