

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

3 D.26

**Durée :** Préparation 20 min <sup>1</sup>  
Manipulation 10 min

**Bibliographie :**  
[19] <sup>2</sup>

**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) thermorégulé(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<sup>-1</sup>,   
KI, solution à 0,15 mol·L<sup>-1</sup>, 10 mL  
 $KIO_3$ , solution à 7,5 10<sup>-2</sup> mol·L<sup>-1</sup>, 50 mL  
 $H_2SO_4$ , solution à ~ 0,1 mol·L<sup>-1</sup>, ~ 50 mL  
KCl, solution à 0,100 mol·L<sup>-1</sup>, ~ 20 mL

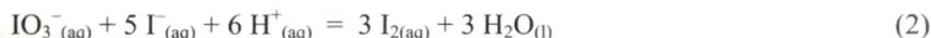
**Principe**

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 saturée <sup>3</sup> dans un erlen de 50 mL. Boucher et placer l'erlen dans le bain thermorégulé à ~ 35 °C. Opérer de même <sup>4</sup> avec 10 mL de solution à ~ 50 °C.

<sup>1</sup> 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.

<sup>2</sup> D'après [8].

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

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

Étalonner le conductimètre avec la solution à  $0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de KCl (voir *Annexe 9*, p. 476).

Mesurer la conductance des solutions saturées à température ambiante et à la température du [des] bain[s] thermorégulé[s].

En déduire la solubilité et le produit de solubilité à chacune de ces températures. Conclure.

### c) Étude par spectrophotométrie

Préparer 50 mL de solution à  $7,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  d'iodate de potassium en pesant « exactement environ » 0,8 g de produit (à dissoudre en fiole jaugée de 50 mL). Transvaser dans un erlen pour homogénéiser.

Diluer 1 mL de la solution à  $0,15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  d'iodure de potassium dans une fiole jaugée de 100 mL de façon à ce que sa concentration finale soit égale à  $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

#### Spectre d'absorption

Dans une fiole jaugée de 10,0 mL, introduire 5,0 mL de solution à  $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de KI ; ajouter 2,5 mL de solution à  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{KIO}_3$  et 2,5 mL de solution à  $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  d'acide sulfurique de façon à ajuster le volume à 10 mL.

Agiter et tracer le spectre d'absorption de la solution obtenue (voir compléments pratiques). En déduire la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption.

#### Étalonnage et mesure

À partir de la solution à  $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  d'iodure de potassium, préparer une série de 6 mélanges analogues au précédent de façon à obtenir une gamme de concentration en ions iodure,  $\text{I}^-$ , comprise entre  $4,5 \cdot 10^{-4}$  et  $1,35 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Des volumes égaux de solutions d'iodate de potassium et d'acide sulfurique permettent d'ajuster le volume à 10 mL : on forme une quantité d'ions triiodure directement proportionnelle à la quantité d'ions iodure introduite (voir compléments pratiques).

Se placer à la valeur de  $\lambda_{\text{max}}$  déterminée précédemment et calibrer le spectrophotomètre à cette longueur d'onde.

Mesurer l'absorbance des différentes solutions et tracer la courbe d'étalonnage :  $A = f(C_{\text{I}^-})$  sans oublier de noter la température.

Déterminer l'absorbance de la solution saturée en la traitant de la même façon <sup>1</sup>. En déduire  $C_{\text{I}^-}$  dans la solution saturée et le produit de solubilité de  $\text{PbI}_2$ .



### Compléments théoriques

#### Conductimétrie

La solubilité en fonction de la température est indiquée par LOURIE, [65], pour un certain nombre de composés, dont  $\text{PbI}_2$ . Elle est donnée en masse de produit pour 100 g d'eau. Après conversion en mole par kg de solvant, compte tenu de la faible valeur de cette masse et du fait que la densité de la solution n'est pas indiquée, nous avons assimilé la *molarité* à la molarité.

On sait que la conductivité d'une solution est une grandeur additive :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i^0 C_i |z_i|$$

<sup>1</sup> Au besoin, diluer avec soin la solution saturée de façon à ce que l'absorbance se situe vers le milieu de l'échelle réalisée.

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]

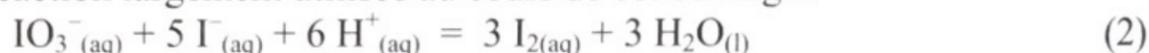
$s$  étant la solubilité de  $\text{PbI}_2$ , (ou concentration en ions  $\text{Pb}^{2+}$ ).

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

### Spectrophotométrie

Les ions  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{I}^-$  n'absorbant pas dans le domaine des radiations visibles, on transforme quantitativement tous les ions  $\text{I}^-$  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  $C_{\text{I}_2}$  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 copolymère acrylique lorsque la cuve est remplie d'une solution d'ions triiodure ou de diiode (cas présent) 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 $\text{I}_2$

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 même <sup>1</sup> 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

<sup>1</sup> 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  $\text{PbI}_2$ , 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

$\text{PbI}_2$  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  $\text{PbI}_2$  « 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,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ , 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.

$\text{PbI}_2$  cristallise dans le groupe d'espace  $P\bar{3}1m$ , système hexagonal, structure « type iodure de cadmium » ( $\text{CdI}_2$ ).

La figure 3 D.26b(1)<sup>1</sup>, origine sur  $\text{Pb}^{2+}$ , montre que le plan médian ne comporte pas d'ions  $\text{Pb}^{2+}$ . 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  $\text{PbI}_2$ .

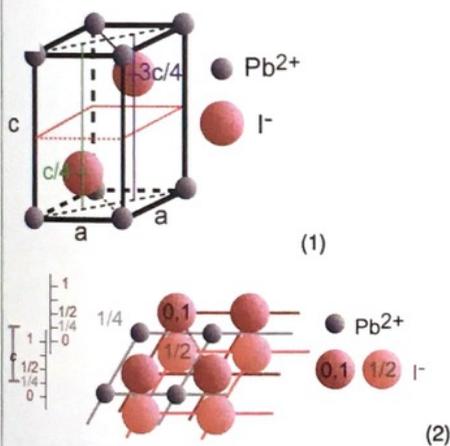


Fig. 3 D.26b : structure de  $\text{PbI}_2$ .



### 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 !!! :  $\sigma$  en  $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ ,  $s$  en  $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$  et  $\lambda^0$  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.

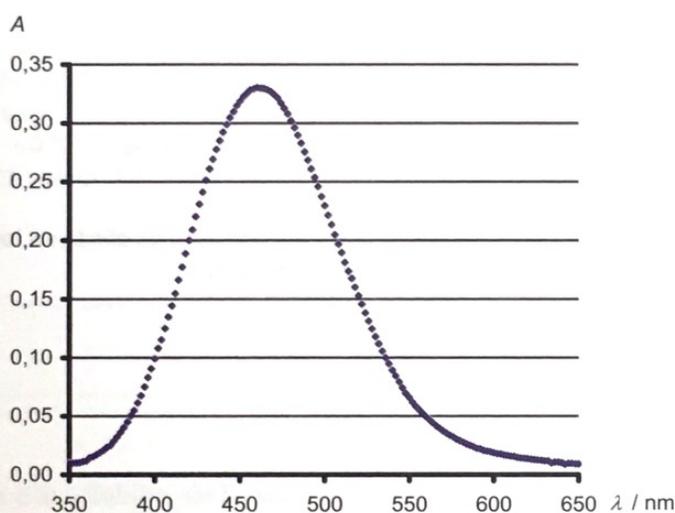
D'où l'expression de  $s$  :  $s / \text{mol}\cdot\text{m}^{-3} = \sigma / 2 [\lambda_{\text{Pb}^{2+}}^0 + \lambda_{\text{I}^-}^0] = \sigma / 29,56 \cdot 10^{-3}$

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

Le spectre est représenté sur la figure 3 D.26e ; la courbe d'étalonnage est réalisée à cette longueur d'onde : 460 nm.

**Tab. 3 D.26c : variation de l'absorbance de solutions de diiode en fonction de la longueur d'onde.**

$\lambda / \text{nm}$	410	414	418	422	426	430	434	438	442	446	450
A	0,145	0,167	0,190	0,210	0,232	0,252	0,270	0,286	0,300	0,311	0,320
$\lambda / \text{nm}$	454	458	462	466	470	474	478	482	486	490	494
A	0,326	0,330	0,331	0,329	0,325	0,318	0,309	0,297	0,284	0,269	0,255
$\lambda / \text{nm}$	496	500	504	508	512	516	520	524	528	532	536
A	0,247	0,230	0,214	0,198	0,182	0,168	0,154	0,139	0,125	0,113	0,101



**Fig. 3 D.26e : variation de l'absorbance de la solution de diiode en fonction de la longueur d'onde.**

Le tableau 3 D.26d comporte les valeurs de l'absorbance en fonction de la concentration en ions  $\Gamma^-$ , pour les différentes solutions préparées, à la température de 28,4 °C ; celle obtenue en traitant la solution saturée y figure aussi. La figure 3 D.26f montre que l'absorbance est bien une fonction linéaire de la concentration.

**Tab. 3 D.26d : variation de l'absorbance de solutions de diiode en fonction de la concentration en ions  $\Gamma^-$ .**

$V_{\text{KI}} / \text{mL}$	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	$V_{\text{Sol sat}} = 2,0$
$V_{\text{total}}$	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
$10^4 C_{\Gamma^-} / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	4,50	6,00	7,50	9,00	11,05	12,0	13,5	?
$A_{460}$	0,193	0,250	0,320	0,392	0,463	0,510	0,597	0,250

Une absorbance de 0,250 correspond à une concentration de  $7,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Soit  $C_{\text{Sol sat}}$  la concentration de la solution saturée en ions  $\Gamma^-$ . On a donc :  $C_{\text{Sol sat}} \cdot V_{\text{Sol sat}} = C_{\Gamma^-} \cdot V_{\text{total}}$  et l'on en déduit la concentration en ions  $\Gamma^-$  dans la solution saturée :  $C_{\text{Sol sat}} = 3,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

D'où la solubilité,  $s$ , concentration en  $\text{PbI}_2$  :  $s = C_{\text{Sol sat}} / 2 = 1,95 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

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

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

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

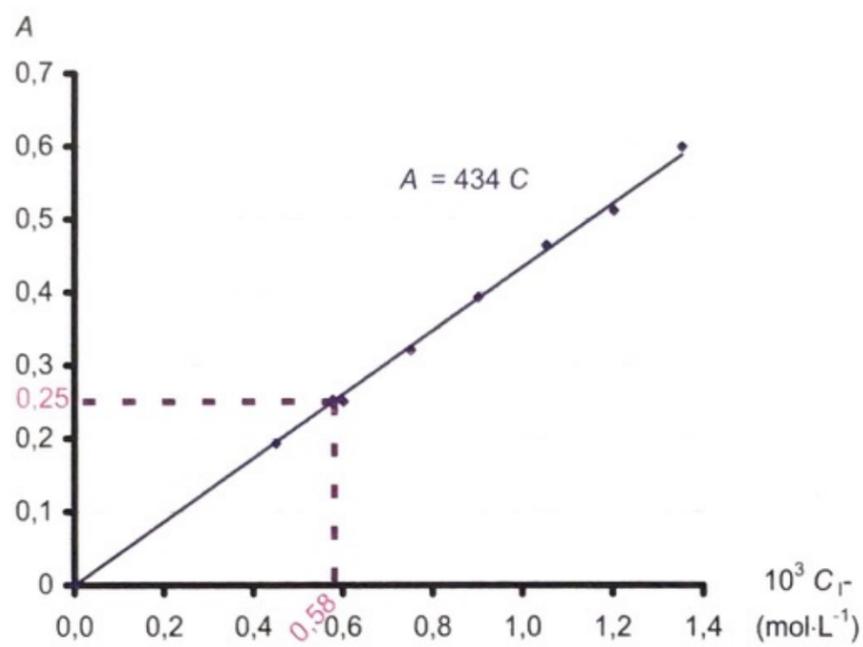


Fig. 3 D.26f : variation de l'absorbance des solutions de diiode en fonction de la concentration en ions  $I^-$ .