

Expériences illustrant la notion d'équilibre de solubilité appliquées au cas de PbI_2

par Michel FICHEUX*

Professeur agrégé

Lycée Galilée - 76520 Franqueville Saint-Pierre

et Jean-Paul SAUVAGE*

Maître de Conférence

* Service «Formation des Maîtres» de l'UFR Sciences
Université de Rouen - 76130 Mont-Saint-Aignan

RÉSUMÉ

Pour présenter une expérience mettant en évidence la notion d'équilibre de solubilité, il a été nécessaire d'approfondir certains aspects théoriques de la chimie des solutions et d'exploiter des protocoles simples et pratiques pour le dosage des ions Pb^{2+} et I^- en solution. Les expérimentations conduites conjointement en section de technicien supérieur biochimiste du lycée Galilée de Franqueville Saint-Pierre et au service Formation des Maîtres de l'UFR Sciences de l'Université de Rouen ont permis la détermination du produit de solubilité de PbI_2 . Les candidats aux concours du CAPES de sciences physiques, du CAPLP 2, de l'agrégation de chimie et les enseignants en chimie trouveront dans ce document une expérience facilement exploitable dans une présentation orale de concours ou lors d'une séance de travaux pratiques.

INTRODUCTION

L'objectif de cette étude est d'illustrer expérimentalement la notion d'équilibre chimique associé à la réaction de dissolution d'un sel. Le choix de l'iodure de plomb PbI_2 correspond à des impératifs expérimentaux : solubilité faible dans l'eau pour se rapprocher de l'idéalité mais suffisante pour permettre l'emploi de techniques de dosage aisées à mettre en œuvre de manière à pouvoir présenter l'expérience en temps limité aux épreuves orales de concours.

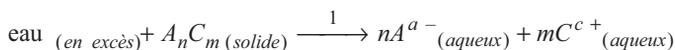
1. ASPECTS THÉORIQUES DE LA SOLUBILITÉ D'UN SEL

1.1. Notion d'équilibre chimique

Lors de la réaction de solubilisation d'un sel A_nC_m de préférence peu soluble, on sature un volume donné de solvant avec une masse appropriée de ce sel. Sous l'action

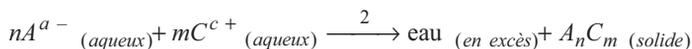
du solvant, les ions formant le sel se dissocient en partie, sont solvatés et passent en solution. Les ions en solutions cohabitent avec le solide non dissous.

Considérons l'équation bilan de cette réaction¹ dans le solvant eau :



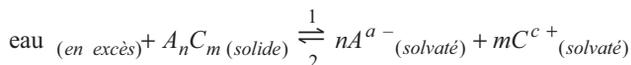
Cette réaction est limitée : ce qui peut être vérifié en comparant la quantité de sel introduit dans le solvant avec la quantité d'ions en solution une fois l'équilibre établi.

Cette réaction est réversible : le mélange de solutions contenant respectivement les ions A^{a-} et C^{c+} en quantités suffisantes conduit à la précipitation du sel $A_n C_m$.



Lorsque les ions A^{a-} et C^{c+} sont mélangés dans des proportions stœchiométriques, les concentrations en ions de la solution saturée sont les mêmes que celles obtenues lors de la réaction de solubilisation du sel $A_n C_m$.

Il s'agit en fait d'un équilibre chimique résultant de la superposition de deux réactions opposées que l'on écrira :



1.2. Expression de la constante d'équilibre (loi d'action de masse)

1.2.1. Réaction de solubilisation

On sature un volume convenable de solvant avec le solide $A_n C_m$. Le système étudié étant biphasique.

On peut montrer que le produit :

$$\frac{a_{A^{a-}}^n \times a_{C^{c+}}^m}{a_{A_n C_m}} = K_1$$

est constant à T fixée.

➤ Le solide $A_n C_m$ étant un corps pur, son activité est égale à 1.

1. La stœchiométrie vérifie l'électronéutralité de la solution obtenue : $a \times n = c \times m$.

- Lorsque le sel est peu soluble, il est acceptable d'utiliser l'approximation selon laquelle l'activité des espèces ioniques en solution est égale à la concentration molaire des ions.
- Quel que soit l'excès de sel non dissous, l'activité des ions en solution est constante.

Le produit K_1 peut s'écrire :

$$K_1 = [A_{\text{solvaté}}^{a-}]^n \times [C_{\text{solvaté}}^{c+}]^m$$

1.2.2. Réaction de précipitation

De même lors du mélange dans des proportions convenables d'une solution contenant des ions A^{a-} avec une solution contenant des ions C^{c+} on obtient la précipitation du sel A_nC_m .

On montre que le produit :

$$\frac{a_{A_nC_m}}{a_{A^{a-}}^n \times a_{C^{c+}}^m} = K_2$$

est constant à T fixée.

Si les réactions étudiées forment un équilibre chimique, le produit $K_1 \times K_2 = 1$.

1.2.3. Application de la loi d'action de masse à un équilibre

L'application de la loi d'action de masse à cet équilibre donne l'expression de sa constante d'équilibre. La constante de l'équilibre de dissolution se nomme «**produit de solubilité**» K_S .

$$K_{S(A_nC_m)} = [A_{\text{solvaté}}^{a-}]^n \times [C_{\text{solvaté}}^{c+}]^m$$

1.3. Paramètres influant sur la solubilité d'un sel

Lors des expériences réalisées pour vérifier la réalité de l'équilibre de dissolution de PbI_2 , on a observé des différences de solubilité importantes dépendant des conditions d'expérience. Ces constatations nous ont amenés à rechercher et évaluer les facteurs pouvant influencer sur la solubilité d'un sel.

La solubilité d'un sel dépend de facteurs que l'on peut classer en deux catégories :

- d'une part on peut considérer les paramètres qui vont faire varier la valeur du produit de solubilité,

– d'autre part les causes qui vont augmenter ou diminuer la solubilité du sel sans modifier la valeur du produit de solubilité.

1.3.1. Paramètres influant sur la valeur du produit de solubilité

Le produit de solubilité est une grandeur thermodynamique, sa valeur peut être affectée par la variation de paramètres tels que la température et la pression.

Les équilibres chimiques en solution n'impliquant pas de gaz dissous étant peu sensibles aux variations de pression, seule l'influence de la température expérimentale sera analysée.

Influence de la température

La réaction de dissolution d'un sel est rarement athermique. Selon la nature du sel et du solvant, elle peut être exothermique ou endothermique.

La loi de van't Hoff donne les variations de la constante d'équilibre en fonction de la température.

$$\frac{d \ln K_{\text{équilibre}}}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{réaction}}^0}{RT^2}$$

Dissolution exothermique : $\Delta H_r^0 < 0$ $K_{eq.} \searrow$ lorsque $T \nearrow$

Dissolution endothermique : $\Delta H_r^0 > 0$ $K_{eq.} \nearrow$ lorsque $T \nearrow$

Influence de la force ionique

La force ionique a été définie par Lewis et Randall :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i \times z_i^2$$

C_i est la concentration molaire en ion «*i*»,

z_i est la valeur de la charge entière portée par l'ion «*i*».

L'augmentation de la force ionique modifie les caractéristiques physico-chimiques du solvant le rendant plus apte à solubiliser les composés ioniques.

En appliquant la théorie de Debye-Hückel aux équilibres de solubilité [1], on note une augmentation de la solubilité avec l'augmentation de la force ionique.

• Pour un sel AC (1/1)

Le produit de solubilité :

$$K_S = (a_{A^-}) \cdot (a_{C^+}) = \gamma_- \cdot \gamma_+ \cdot [A^-] \cdot [C^+] = \gamma_{\pm}^2 \cdot [A^-] \cdot [C^+]$$

Sachant que dans ce cas, la solubilité $s = [A^-] = [C^+]$, on obtient la relation :

$$\log [A^-][C^+] = \log s^2 = \log K_S - 2 \cdot \log \gamma_{\pm}$$

$$\log s = \frac{1}{2} (\log K_S) - \log \gamma_{\pm} \quad (1)$$

• De même pour un sel A₂C (2/1) on trouve :

$$\log s = \frac{1}{3} (\log K_S - \log 4) - \log \gamma_{\pm} \quad (2)$$

Le modèle de Debye-Hückel-Onsager montre que :

$$\log \gamma_{\pm} = - \frac{A \cdot |z^+ \cdot z^-| \cdot \sqrt{I}}{1 + B \cdot \chi \cdot \sqrt{I}}$$

pour lequel A et B sont des constantes qui dépendent essentiellement du solvant et de la température ; pour l'eau à 25°C : A = 0,509 et B = 33.10¹² u.SI

χ est le «diamètre ionique effectif moyen» des ions en solution, il dépend de la charge et de la solvatation des ions ; ordre de grandeur 1.10⁻¹⁰ m,

z^+ et z^- ont respectivement les charges du cation C^{Z^+} et de l'anion A^{Z^-} .

Lorsque la force ionique est faible, ce qui est le cas pour des solutions diluées, on peut négliger le terme $B \cdot \chi \cdot \sqrt{I}$ devant 1 et écrire [1] et [2] sous une forme unique :

$$\log(s) = A \left| z^+ \cdot z^- \right| \sqrt{I} + B'$$

B' est une fonction de K_S .

1.3.2. Facteurs modifiant la solubilité d'un sel sans modifier le produit de solubilité

- Effet d'ion commun

On agit directement sur l'équilibre de solubilité en ajoutant un des ions constituant le sel. Conformément au principe de Le Chatellier l'équilibre se déplace de manière à annuler les effets de la perturbation.

- Intervention d'un équilibre concurrentiel

Un équilibre chimique impliquant l'un des ions constituant le sel étudié s'ajoute à l'équilibre de solubilité.

Cela peut être un équilibre de complexation, un équilibre acido-basique, un autre équilibre de précipitation. La solubilité du sel étudié est alors accrue.

Parfois, en voulant utiliser l'effet d'ion commun pour diminuer la solubilité d'un sel, on produit l'effet inverse car un équilibre de complexation entre en concurrence avec l'équilibre de solubilité.

C'est le cas par exemple, dans la préparation du réactif de Nessler, de l'iode de mercure(II) [HgI_2] que l'on solubilise par formation du complexe [HgI_4]²⁻ en utilisant un excès d'ions iodure.

2. ÉTUDE THÉORIQUE DE LA SOLUBILITÉ DE PbI_2

2.1. Choix d'un sel

Le «système» qui permet une approche expérimentale des notions développées ci-dessus doit répondre à certaines exigences :

le sel doit être suffisamment soluble pour permettre le dosage des ions en solution, mais pas trop pour que l'on puisse considérer la solution ionique diluée de manière à rester proche de l'idéalité. De plus il faut accéder à la concentration des espèces en solution au moyen de techniques de dosage facile à mettre en œuvre.

Pour ces raisons, notre choix s'est porté sur l'iodure de plomb PbI_2 .

– La valeur du pK_S de PbI_2 est égale à 8,2 à 25°C.

Cela donne une solubilité de $1,16 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ à 25°C.

– Les concentrations sont faibles, mais accessibles par un dosage volumétrique.

2.2. Influence de la température d'expérience

L'iodure de plomb est bien connu pour sa forte variation de solubilité avec la température (expérience de la «pluie d'or») [2].

En traçant la courbe solubilité de PbI_2 dans l'eau en fonction de la température à partir de valeurs obtenues dans la littérature [3], on peut aisément vérifier que la solubilité de PbI_2 varie peu aux alentours de 20°C. Néanmoins il sera important de noter la température des mélanges utilisés pour cette étude.

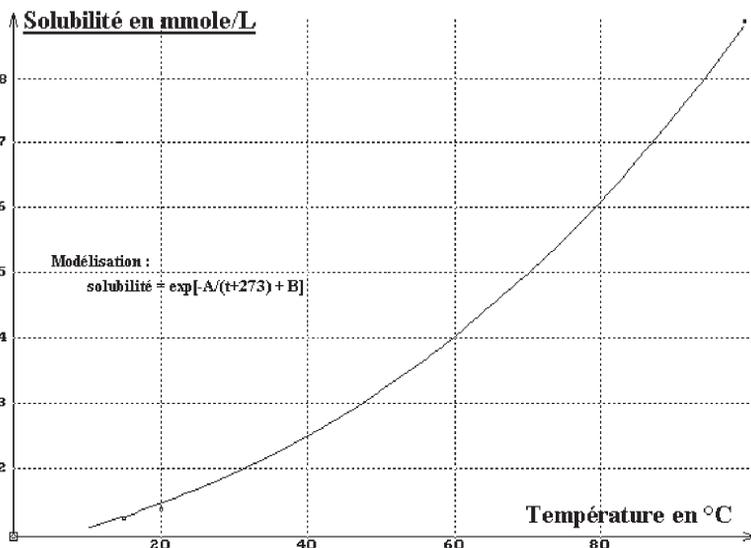


Figure 1 : Solubilité de l'iodure de plomb en fonction de la température.

Le modèle² utilisé pour relier les valeurs correspond à la loi de van't Hoff.

Vérification de la loi de van't Hoff

La courbe : $\ln(\text{solubilité})$ en fonction de l'inverse de la température absolue, donne une représentation affine avec un écart de 2,3 % pour les valeurs utilisées. La loi de van't Hoff est applicable à l'équilibre de solubilité de PbI_2 entre 0 et 100°C. Celle-ci permet de calculer une valeur de $\Delta H_{\text{solubilité}}$ égale à 61,2 kJ.mol⁻¹. Cette valeur est en bon accord avec la valeur calculée à partir des enthalpies de formation [3] : 64 kJ.mol⁻¹.

2. Logiciel : REGRESSI.

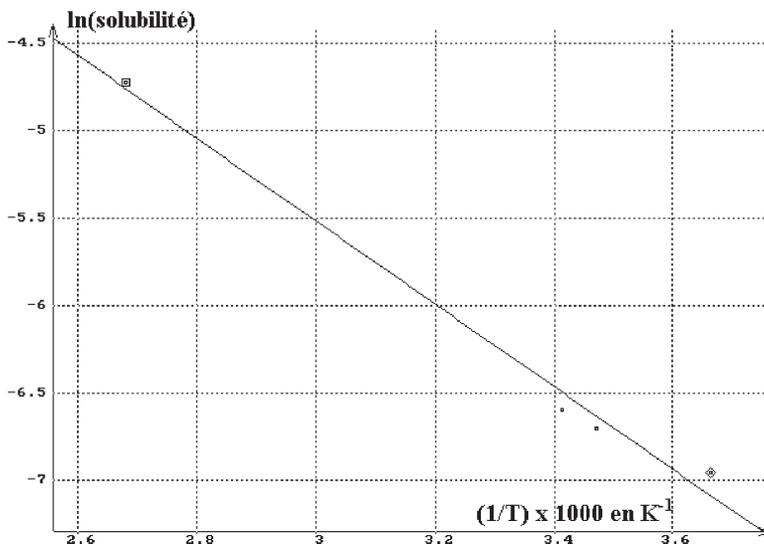


Figure 2 : Vérification de la loi de van't Hoff.

La chaleur de réaction de formation de PbI_2 peut-elle influencer sur l'équilibre étudié ?

L'enthalpie standard de la réaction de précipitation de PbI_2 à partir des ions en solution est : $\Delta H_{\text{précipitation}}^0 = -64 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 25°C .

Un calcul approximatif est effectué sur les quantités de matière mises en jeu lors d'une expérience :

– Lorsque PbI_2 est préparé en mélangeant 100 cm^3 de solution de $Pb(NO_3)_2$ à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ avec 200 cm^3 de solution de KI à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, il se forme lors de la réaction $\sim 0,01$ mole de PbI_2 ce qui correspond, à pression constante, à un dégagement de chaleur de $\sim 640 \text{ J}$ (on considère que la dilution des contre ions : NO_3^- et K^+ , est sans effet sur la thermicité de la réaction).

– Ces 640 Joules sont utilisés pour chauffer 300 cm^3 d'eau ce qui correspond à une élévation de température de $\sim 0,5^\circ\text{C}$ si l'on néglige la capacité thermique du matériel utilisé.

Lors de cette réaction, on laisse le mélange sous agitation durant au moins quinze minutes. Les échanges thermiques avec le milieu extérieur sont alors tels que la chaleur dégagée par la réaction est sans incidence. La réaction peut être considérée comme isotherme.

2.3. Influence des équilibres de complexation

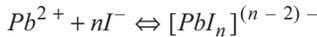
Les ions iodure forment des complexes avec les ions Pb^{2+} . Les valeurs des constantes de formation des complexes successifs sont :

$[PbI]^+ : \log \beta_1$	$[PbI_2]^0 : \log \beta_2$	$[PbI_3]^- : \log \beta_3$	$[PbI_4]^{2-} : \log \beta_4$	
2,0	3,2	3,8	4,4	Source : logiciel Simulit II, I = 0
1,3	2,8	3,4	3,9	Référence [4] force ionique I = 1,0

Tableau 1

Rappel

β_n est la constante globale de formation d'un complexe selon l'équilibre :



Remarque : l'augmentation de la force ionique de la solution est défavorable à la formation des complexes (β_n plus faible).

Quelle est l'importance des réactions de complexation sur la solubilité de PbI_2 dans l'eau ?

La résolution du système d'équations permettant d'obtenir la concentration des espèces en équilibre conduit, pour les valeurs de β_n données pour $I = 0$ et $pK_S = 8,2$, aux concentrations suivantes :

Espèce en solution	I^-	Pb^{2+}	$[PbI]^+$	$[PbI_2]^0$	$[PbI_3]^-$	$[PbI_4]^{2-}$
Concentration en mol.L ⁻¹	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$9,6 \cdot 10^{-8}$	$9,3 \cdot 10^{-10}$

Tableau 2

L'existence en solution de l'espèce complexe $[PbI]^+$ ne peut être ignorée. Cependant, nous ne tiendrons pas compte des formes complexes car les concentrations calculées pour les ions Pb^{2+} et I^- sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

2.4. Importance de la force ionique [5]

La force ionique d'une solution modifie les caractéristiques physico-chimiques du solvant. En appliquant la théorie de Debye-Hückel aux équilibres de solubilité [1], on note une augmentation de la solubilité avec l'augmentation de la force ionique (I).

$$\log(s) = A \left| z^+ \cdot z^- \right| \sqrt{I} + B' \quad (\S 1.3.1.)$$

A et B' étant deux constantes.

La force ionique est calculée d'après la formule de Lewis et Randall [5] :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i \times z_i^2$$

C_i est la concentration molaire en ion «i»,

z_i est la valeur absolue de la charge portée par l'ion «i».

Lorsque l'on prépare PbI_2 solide par mélange d'une solution de $Pb(NO_3)_2$ avec une solution de KI , les concentrations en ions NO_3^- et en ion K^+ vont être la cause d'une augmentation de la solubilité de PbI_2 . Nous vérifierons l'importance de la force ionique sur la solubilité de PbI_2 en ajoutant des quantités convenables de KNO_3 lors de la préparation de solution saturée en PbI_2 .

3. RECHERCHE DE TECHNIQUES DE DOSAGE

Pour calculer le produit de solubilité de PbI_2 il faut réaliser le dosage des ions I^- et des ions Pb^{2+} en solution. Les techniques choisies doivent permettre, dans un temps assez court, de réaliser plusieurs dosages de chaque type.

3.1. Dosage des ions Pb^{2+}

Pour doser l'ion Pb^{2+} en solution plusieurs techniques sont disponibles [6].

3.1.1. Gravimétrie directe

On précipite le molybdate de plomb $PbMoO_4$ ou l'oxime du salicyaldéhyde $PbC_7H_7O_2N$.

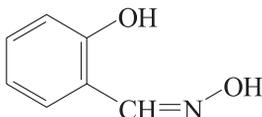


Figure 3 : Oxime du salicyaldéhyde.

Cette technique demande un séchage assez long, elle ne peut donc convenir pour notre manipulation.

3.1.2. Gravimétrie indirecte

Les ions Pb^{2+} sont précipités sous forme de chromate ($PbCrO_4$ - jaune de chrome) puis le solide soigneusement lavé est dissous en milieu acide, le chrome(VI) est alors réduit par un excès d'ions Fe(II). L'excès d'ions fer(II) est ensuite oxydé par une solution titrée de dichromate de potassium.

La précision obtenue lors de ce dosage est peu satisfaisante.

3.1.3. Les ions Pb^{2+} peuvent aussi être dosés par polarographie

Cette technique nécessite la réalisation d'une gamme étalon. De plus la mise en œuvre est assez longue et la manipulation de l'électrode à goutte de mercure assez délicate.

3.1.4. Dosage du plomb par l'EDTA [7]

Pour des raisons de commodité et compte tenu de la concentration en ions Pb^{2+} le dosage des ions plomb (II) sera effectué par l'EDTA.

L'indicateur complexométrique est l'orangé de xylénol³. Le dosage a lieu en présence d'hexamine.

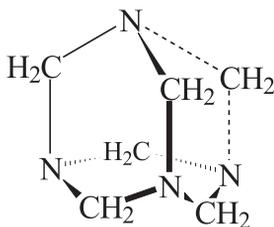


Figure 4 : Hexamine [hexaméthylènetétramine].

Le pH du milieu est fixé aux environs de 6.

3. Molécule présentée en annexe 1.

3.2. Dosage des ions iodure

3.2.1. Dosage de l'ion iodure par argentimétrie

➤ L'ion iodure est traditionnellement dosé en solution par l'ion Ag^+ , la réaction de précipitation étant suivie par potentiométrie.

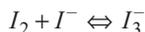
➤ Il est aussi possible d'utiliser la méthode de Volhard : un excès d'ions Ag^+ est utilisé pour précipiter la totalité des ions iodure, le reste d'ions Ag^+ est dosé par une solution d'ions thiocyanate en présence de fer(III). Toutefois une technique de dosage indirect est souvent moins précise que le dosage direct.

➤ Le dosage de l'ion iodure par l'ion Ag^+ est réalisable par une technique colorimétrique directe, donc simple à mettre en œuvre :

Dosage de l'ion iodure en utilisant la méthode de la pharmacopée européenne [8].

• Principe

Dans une solution d'ion iodure, I_2 se combine avec I^- pour donner l'ion I_3^- :



C'est ce complexe qui donne avec l'amidon une coloration bleu intense qui permet de caractériser la présence de diiode en solution.

Dans le dosage des ions iodure par une solution de nitrate d'argent, la précipitation de AgI déplace les ions I^- du complexe I_3^- ; à l'équivalence la concentration en iodure est insuffisante pour maintenir l'ion I_3^- en solution. Le complexe I_3^- / amidon disparaît, la solution se décolore.

Note

Ces techniques font appel à des réactions de précipitation, donc à des équilibres de solubilité.

3.2.2. Dosage de l'ion iodure après oxydation en diiode

L'ion iodure peut aussi être dosé par oxydation. Les agents oxydants couramment utilisés sont l'ion nitrite en milieu acide nitrique, et le cérium(IV).

➤ Il est alors possible d'effectuer le dosage par spectrophotométrie [5, 9]. Le diiode absorbant intensément en lumière visible, il est possible de détecter des concentrations inférieures à 0,1 millimole par litre.

➤ Le dosage de l'ion iodure par l'ion Ce^{4+} peut être suivi par potentiométrie [9] dans l'acide chlorhydrique à 50 %.

4. DÉTERMINATION EXPÉRIMENTALE DU PRODUIT DE SOLUBILITÉ DE PbI_2 ⁴

4.1. Ergonomie de la manipulation

Il convient dans ce paragraphe d'organiser le travail à réaliser de sorte que l'enchaînement des opérations se fasse harmonieusement et sans perte de temps.

Organisation

1. Préparation du mélange $Pb(NO_3)_2 - KI$. [mélange ①] (précipitation)
2. Préparation du poste de filtration et de deux postes de dosage.
3. Filtration du mélange ① :
 - Filtrat ①,
 - PbI_2 solide.
4. Mise en solution de PbI_2 solide. [mélange ②] (dissolution)
5. Dosage du filtrat ① :
 - Pb^{2+} par complexométrie,
 - I^- par potentiométrie.
6. Filtration du mélange ② :
 - Filtrat ②,
 - PbI_2 solide.
7. Dosage du filtrat ②.
8. Calculs puis nettoyage.

4. Cette manipulation a été proposée en travaux pratiques aux étudiants de BTS biochimiste du lycée Galilée.

4.2. Modes opératoires

4.2.1. Préparation du mélange ①

Dans une fiole erlenmeyer de 250 cm³ mélanger sous vive agitation 100 cm³ de solution de KI à $1,00 \cdot 10^{-1}$ mol.L⁻¹ et 100 cm³ de solution de nitrate de plomb à $5,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹. Laisser sous vive agitation durant au moins quinze minutes.

On utilise une éprouvette graduée pour mesurer les volumes

On favorisera un léger excès d'ions Pb²⁺ par rapport aux ions I⁻.

4.2.2. Filtration du mélange ①

Arrêter l'agitation et laisser décanter le solide.

Noter la température du mélange.

Filtrer sur verre fritté.

Il est important que la fiole à vide soit sèche et propre pour recueillir le filtrat.

Cette opération doit être effectuée le plus rapidement possible afin de limiter l'évaporation d'eau du filtrat.

Verser le filtrat dans une fiole erlenmeyer propre et sèche en attendant de doser les ions Pb²⁺ et les ions I⁻.

4.2.3. Préparation du mélange ②

Laver le PbI₂ solide récupéré sur le filtre avec le minimum d'eau permutée. Filtrer soigneusement et essorer le solide.

Dans une fiole erlenmeyer de 250 cm³ contenant 200 cm³ d'eau permutée jeter le contenu d'une spatule de PbI₂ et une masse donnée de KNO₃⁶. Agiter durant au moins quinze minutes.

5. Les ions Pb²⁺ donnent des complexes avec les ions I⁻, en utilisant un léger excès d'ions Pb²⁺ on limite la formation de complexes en solution.

6. Le KNO₃ est ajouté afin de fixer la force ionique de la solution (voir paragraphe 2.4. de ce document). La masse de KNO₃ est choisie en fonction de la force ionique désirée, elle est différente pour chacun des postes de travail : 0 g ; 0,20 g ; 0,40 g ; 1,00 g ; 2,00 g.

4.2.4. Dosage du filtrat ①

1) Dosage des ions I^-

Les ions I^- sont dosés par une solution de nitrate d'argent à $1 \cdot 10^{-3}$ mol. L $^{-1}$. Le dosage est suivi par potentiométrie (électrode d'argent). Prise d'essai : 5 cm 3 de filtrat.

Ne pas oublier d'utiliser l'électrode au sulfate de mercure(I) [ESS] comme référence.

2) Dosage des ions Pb^{2+}

Les ions Pb^{2+} sont dosés par complexométrie, l'équivalence est mise en évidence au moyen d'un indicateur coloré métallochrome : l'orangé de xylénol.

Dans un bécher de 250 cm 3 verser :

- 10 cm 3 de solution d'hexaméthylènetétramine (HMTA) à 30 %,
- 20 cm 3 d'eau permutée,
- 1 goutte de solution d'orangé de xylénol.

Ajuster le pH de la solution ainsi obtenue à une valeur voisine de 6 avec un peu de solution d'acide nitrique à 0,5 mol. L $^{-1}$.

La solution doit être jaune⁷.

On ajoute maintenant la prise d'essai : 50 cm 3 de filtrat ①.

La solution devient mauve.

On dose avec la solution d'EDTA $5 \cdot 10^{-3}$ mol. L $^{-1}$. L'équivalence est obtenue lorsque la solution redevient jaune.

4.2.5. Filtration du mélange ②

Procéder comme pour le mélange ①.

4.2.6. Dosage du filtrat ②

Procéder comme pour le filtrat ①.

7. L'orangé de xylénol est aussi un indicateur coloré pH : passage du jaune au rose violet à pH 6,7. La présence de traces d'ions calcium dans une eau permutée de mauvaise qualité ne permet pas d'obtenir la coloration jaune.

5. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

5.1. Expériences préliminaires

Une première série d'expériences a été réalisée dans le but de mettre au point le protocole expérimental.

Le mélange $KI - Pb(NO_3)_2$ est préparé en mélangeant :

- 200 cm³ de solution de KI à 0,1 mol.L⁻¹
- et 100 cm³ de solution de $Pb(NO_3)_2$ à 0,1 mol.L⁻¹.

La solution saturée est préparée en saturant 200 cm³ d'eau permutée avec le PbI_2 solide isolé, lavé et séché après filtration du mélange ci-dessus.

Les solutions de nitrate d'argent et d'EDTA sont préparées par dilution de solutions étalons commerciales.

- Concentration de la solution de nitrate d'argent : 0,001 mol.L⁻¹.
- Concentration de la solution d'EDTA : 0,005 mol.L⁻¹.

Les préparations de solutions ont été effectuées sans précautions particulières pour fixer la température des mélanges. La température des mélanges mesurée lors des diverses préparations varie de 18,5 à 19,5°C. Il ne sera pas tenu compte de ces variations. Les dosages ont été doublés.

Tableau de résultats

V équ. Ag cm ³	V équ. EDTA cm ³	mol/L conc. I ⁻	mol/L conc. Pb ²⁺	Produit de solubilité	pK _s	Force ionique unités S.I.
MÉLANGE						
17,52	22,65	0,00350	0,00227	2,78E-08	7,56	0,073
17,54	22,70	0,00351	0,00227	2,79E-08	7,55	0,073
SOLUTION SATURÉE						
11,62	11,35	0,00232	0,00114	6,13E-09	8,21	0,0035
11,68	11,35	0,00234	0,00114	6,19E-09	8,21	0,0035

Tableau 3

Les résultats obtenus sont en bon accord avec les valeurs de la littérature [4].

pK_S	Force ionique
8,19	0
7,5	0,1

Tableau 4

Remarque : Le calcul de pK_S à partir des $\Delta G_{\text{formation}}^0$ est égal à 8,08 [3].

5.2. Expériences faisant intervenir la force ionique de la solution

Il s'agit des résultats obtenus en séance de travaux pratiques par les étudiants de BTS biochimiste du Lycée Galilée. Le mode opératoire a été présenté dans les parties 4.1. et 4.2. de ce document.

Groupe 1			Groupe 2		
Température °C	pK_S calculés	pK_S sélectionnés	Température °C	pK_S calculés	pK_S sélectionnés
18	7,58	7,58	19	7,72	7,72
18	7,6	7,6	19	7,62	7,62
18	7,74	7,74	19	7,68	7,68
18	8,15		19	7,5	7,5
16,5 ?	7,55	7,55	19	7,97	
18	7,6	7,6	19	7,61	7,61

Tableau 5 : Tableau des résultats : Mélange ①.

Les valeurs trop éloignées de la moyenne ont été écartées pour les calculs suivants :

- la **force ionique** calculée pour la solution est égale à **0,055** unités,
- la valeur moyenne du **produit de solubilité** est : $pK_S = 7,62$,
- la **solubilité de PbI_2** est $s = 0,0018 \text{ mol.L}^{-1}$ dans ces conditions.

Lors de la réalisation de la partie 4.2.3., dans le but de vérifier l'influence de la force ionique de la solution sur la solubilité de PbI_2 , chaque groupe a ajouté une masse différente de KNO_3 choisie parmi les valeurs suivantes : 0,0 g, 0,2 g, 0,4 g, 1,0 g, 2,0 g.

Masse KNO_3	Température °C	pK_S calculés	pK_S moyenne	Solubilité millimol/L	Force ionique
0,0 g	19	7,97	8,033	1,323	0,0033
	18	7,98			
	19	8,15			
0,2 g	18,5	7,83	7,830	1,546	0,0138
	19	7,83			
0,4 g	18	7,79	7,795	1,588	0,0238
	19	7,8			
1,0 g	19	7,57	7,490	2,008	0,0545
	19	7,41			
2,0 g	18,5	7,36	7,347	2,24	0,1046
	19	7,3			
	19	7,38			

Tableau 6 : Tableau des résultats : Mélange ②.

Il nous a paru intéressant de vérifier la loi de variation de la solubilité de PbI_2 en fonction de la force ionique de la solution proposée par la théorie de Debye-Hückel sur les électrolytes. Pour cela, nous avons tracé la courbe : $\log(s) = f(\sqrt{I})$.

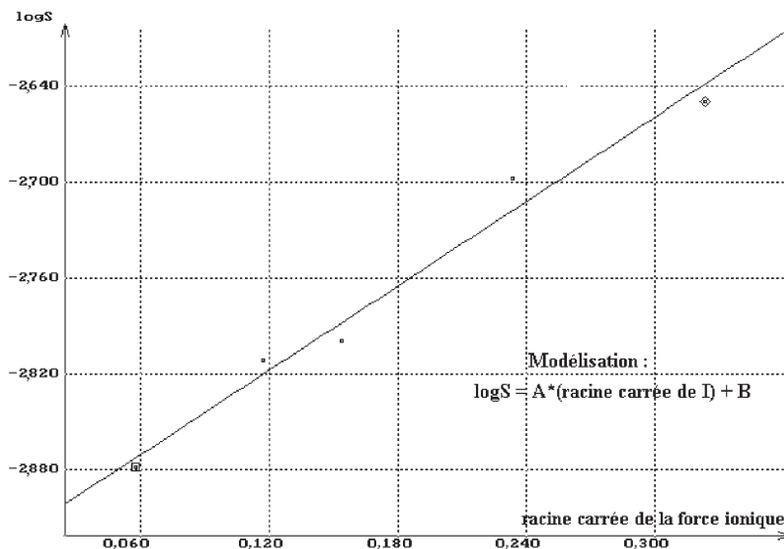


Figure 5 : Variations du logarithme de la solubilité de PbI_2 en fonctions de la racine carrée de la force ionique de la solution (MAF mars 1998).

Cette courbe permet de déterminer⁸ le logarithme de la solubilité à force ionique nulle et la valeur du coefficient A du modèle proposé $\log(\text{solubilité}) = A \cdot |z^+ \cdot z^-| \cdot \sqrt{I} + B'$:

$$\log(s)_{(I=0)} = -2,92 \pm 0,05$$

$$A = 0,44 \pm 0,12 \text{ unités S.I.}$$

A force ionique nulle, on obtient⁹ :

$$pK_{s(PbI_2)} = 10^{(3 \cdot \log s_0 + \log 4)} = 8,17 \pm 0,15$$

Soit une solubilité de $0,0012 \text{ mol.L}^{-1}$ à 10 % près.

La représentation obtenue est en bon accord avec le modèle proposé.

L'analyse de ces résultats confirme l'exactitude de l'hypothèse faite dans l'étude théorique concernant l'importance de la force ionique de la solution sur la solubilité des sels.

De surcroît, les valeurs de pK_s trouvées sont en bon accord, à forces ioniques égales, avec les valeurs de pK_s obtenues pour les mélanges « $KI + Pb(NO_3)_2$ ».

6. SÉCURITÉ - ÉCOLOGIE

Les ions Pb^{2+} constituent un danger pour l'homme et l'environnement ; l'EDTA est un composé toxique. Les solutions préparées ainsi que les mélanges obtenus à l'issue des dosages devront être recueillis dans un récipient approprié en attendant de les recycler.

CONCLUSION

Ce travail dont le but premier était d'enrichir la liste des expériences qu'il est possible de présenter au montage de chimie du CAPES ou à l'Agrégation de chimie, a permis de motiver un groupe d'étudiants au travers d'une expérience collective.

De plus les résultats obtenus avec des moyens relativement modestes sont en bon accord avec les valeurs disponibles dans la littérature.

8. Valeurs obtenues en effectuant la modélisation proposée par le logiciel REGRESSI.

9. Voir équation (2) paragraphe 1.3.1. de ce document.

La réaction de solubilisation est un équilibre. Il est cependant nécessaire de tenir compte de la force ionique de la solution pour le vérifier.

Pour la dernière expérience la précision très moyenne des résultats obtenus peut être imputée au peu de mesures réalisées pour chaque force ionique testée. D'autre part, il n'a pas été tenu compte dans ces calculs de la présence éventuelle de paire d'ions (Pb^{2+} , $2I^-$) et des formes complexées $[PbI]^+$ et $[PbI_2]$ (paragraphe 2.3.).

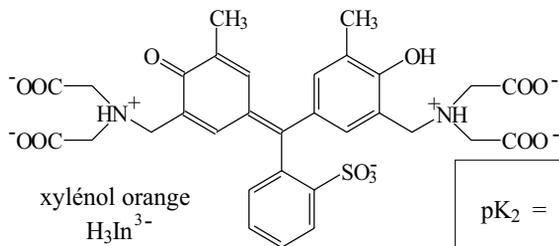
Un contrôle plus rigoureux de la température des mélanges préparés n'apparaît pas être un facteur important pour l'obtention de résultats en meilleur accord avec le modèle théorique.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] G.M. BARROW : Chimie Physique : chapitres 22 et 23 - Éditions Masson.
- [2] H.W. ROESKY et K. MÖCKEL : Chemical curiosities p. 5 - Ed. VCH (1996).
- [3] CRC Handbook of physics & chemistry et Techniques de l'ingénieur : Constantes physico-chimiques (K).
- [4] M. BERNARD et F. BUSNOT : «*Usuel de chimie générale et minérale*» - Éditions Dunod.
- [5] D.B. GREEN, G. RECHTSTEINER, A. HONODEL - J. Chem. Educ. 1996, 73, pp. 789-792.
- [6] Vogel's Textbook of quantitative inorganic analysis - 4th edition.
- [7] Vogel's Textbook of quantitative inorganic analysis - 4th edition - pp. 328 & 333.
- [8] B. TILQUIN : Analyse chimique - page 104 - Editeur Frison-Roche¹⁰.
- [9] Gary W. RICE - J. Chem. Educ. - 1990, 67, 430-1.

10. Voir annexe 2 pour la mise en œuvre.

Annexe 1



$pK_2 = 2,32$	H_5In^-	jaune
$pK_3 = 2,85$	H_4In^{2-}	jaune
$pK_4 = 6,70$	H_3In^{3-}	jaune

$pK_5 = 10,47$	H_2In^{4-}	violet
$pK_6 = 12,23$	HIn^{5-}	violet
	In^{6-}	violet

Annexe 2

Dosage de l'ion iodure par la méthode de la pharmacopée européenne Application à la standardisation d'une solution de AgNO_3 à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

RÉACTIFS

Solution d' AgNO_3 à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

Dissoudre dans l'eau 17 g de nitrate d'argent par litre de solution.
Solution à conserver dans un flacon de verre brun à l'abri de la lumière.

Solution d'indicateur diiode / amidon.

Cette solution est obtenue en mélangeant 25 cm^3 de solution d'amidon à 2 % avec une goutte de solution de diiode à 1 ‰ dans l'éthanol (b).

a) Solution d'amidon à 2 %

Préparer une pâte en mélangeant 20 g d'amidon 50 mg de HgI_2 et 30 cm^3 d'eau permutée.
Verser dans un litre d'eau à $\sim 100^\circ\text{C}$ et chauffer jusqu'à ce que la solution soit limpide.
Garder au frais.

b) Solution de diiode à 1 ‰

Dissoudre 0,100 g de I_2 dans 100 cm^3 d'éthanol.

Solution étalon de KI

Peser avec précision environ 4 mmol de KI de pureté analytique (0,6640 g).
Les dissoudre dans une fiole jaugée de 100 cm^3 avec de l'eau permutée.

STANDARDISATION DE LA SOLUTION DE NITRATE D'ARGENT À $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

Dans une fiole erlenmeyer à col large de 100 cm^3 verser 25 cm^3 de solution étalon de KI, ajouter 10 cm^3 de solution d'indicateur diiode / amidon.
Doser avec la solution de nitrate d'argent jusqu'à décoloration.