

TP – Spectrophotométrie et conductimétrie

Détermination du produit de solubilité de l'iodure de Plomb (II)

Matériel : un conductimètre et sa notice d'utilisation, un spectrophotomètre et sa notice d'utilisation, trois burettes graduées, 7 petits béchers, une pipette graduée 2 mL et propipette, un bécher poubelle, papier millimétré, nécessaire de filtrage.

Solutions par binôme : une solution de KCl à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (environ 50 mL), une solution saturée de PbI_2 (environ 60 mL), une solution d'iodure de potassium KI à $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (environ 25 mL), une solution d'iodate de potassium KIO_3 à $7,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (environ 25 mL), une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (environ 25 mL).

On cherche à déterminer dans ce TP le produit de solubilité pK_s de l'iodure de plomb (II) de formule PbI_2 . On met en œuvre pour cela une méthode conductimétrique (partie II), puis une méthode par spectrophotométrie (partie III).

I. Travail préparatoire

1) Rappeler la définition de la solubilité s d'une substance. Établir, pour l'iodure de plomb (II), la relation entre s et pK_s .

2) La loi de Kohlrausch affirme que la conductivité d'une solution électrolytique suffisamment diluée s'écrit :

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

avec C_i la concentration molaire de l'ion $n^{\circ}i$ et λ_i^0 sa conductivité molaire standard. Préciser les unités du système international pour chacune des grandeurs intervenant dans la loi de Kohlrausch.

3) On donne $\lambda^0(\text{I}^-) = 7,68 \cdot 10^{-3} \text{ USI}$ et $\lambda^0(\text{Pb}^{2+}) = 14,2 \cdot 10^{-3} \text{ USI}$ à 25°C . Montrer qu'une mesure de la conductivité d'une solution saturée en PbI_2 permet de déterminer pK_s .

4) Lire la suite de l'énoncé.

II. Étude conductimétrique

Un conductimètre mesure la conductance G d'une portion de solution comprise entre les deux lames de platine (de surface en regard S et distantes de l) d'une cellule conductimétrique. La tension entre les lames est faible et de type alternatif de façon à éviter toute réaction aux électrodes. La solution se comporte alors comme une simple conductance telle que $G = k\sigma$ avec $k = S/l$ et σ la conductivité de la solution. Pour permettre à l'appareil d'afficher directement la valeur de la conductivité σ il faut lui spécifier la valeur de la constante de cellule k de la cellule conductimétrique utilisée ou bien l'étalonner avec une solution de conductivité connue. C'est cette dernière méthode qui est mise en œuvre dans ce TP.

1) Utiliser la solution de KCl à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ à disposition pour étalonner le conductimètre.

2) Mesurer la conductivité de la solution saturée de PbI_2 à disposition. En déduire une première mesure du produit de solubilité de l'iodure de plomb (II). Attention aux conversions d'unités !

III. Étude par spectrophotométrie

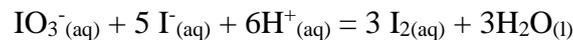
Rappels théoriques : Soit I_0 l'intensité lumineuse d'un faisceau monochromatique (de longueur d'onde dans le vide λ) à l'entrée d'une cuve de longueur L , contenant des substances absorbantes dissoutes dans un solvant non absorbant. Notons I_t l'intensité à la sortie de la cuve (intensité transmise). On définit la transmittance par $T(\lambda) = I_t(\lambda)/I_0(\lambda)$ et l'absorbance par $A(\lambda) = -\log T(\lambda) = \log(I_0(\lambda)/I_t(\lambda))$

La loi de Beer-Lambert assure que si la solution est suffisamment diluée et homogène son absorbance s'écrit:

$$A(\lambda) = \sum_i \varepsilon_i(\lambda) L C_i$$

avec L la longueur de cuve traversée, C_i la concentration de l'espèce absorbante i et $\varepsilon_i(\lambda)$ son coefficient d'extinction molaire (appelé aussi coefficient d'absorption molaire).

Les ions Pb^{2+} et I^- de la solution saturée en PbI_2 n'absorbant pas dans le domaine des radiations visibles, on transforme quantitativement les ions I^- en diiode selon la réaction :



Pour étalonner le spectrophotomètre on considère 4 solutions de 10 mL chacune obtenues en mélangeant les solutions d'iodure de potassium, d'iodate de potassium et d'acide sulfurique selon les proportions données dans le tableau ci-dessous :

Solution n°	1	2	3	4
V_{KI} (mL)	1,0	3,0	5,0	7,0
V_{KIO_3} (mL)	4,5	3,5	2,5	1,5
$V_{H_2SO_4}$ (mL)	4,5	3,5	2,5	1,5

1) En remarquant que pour chacune de ces 4 solutions l'ion iodure (I^-) constitue le réactif limitant, déterminer les concentrations correspondantes en diiode dissous.

2) Choix de la longueur d'onde de travail : Réaliser, avec la verrerie à disposition, la solution n°3 et déterminer la longueur d'onde pour laquelle l'absorbance du diiode est la plus grande. On travaillera à cette longueur d'onde dans la suite du TP.

Attention : pour chaque changement de longueur d'onde vous devez "faire le blanc" : placer pour cela une cuve remplie d'eau distillée dans le logement de mesure prévu à cet effet, et appuyer sur "mesurer un blanc" après changement de longueur d'onde.

3) Courbe d'étalonnage : Réaliser les autres solutions du tableau précédent et déterminer leur absorbance à la longueur d'onde de travail. Tracer sur papier millimétré l'absorbance en fonction de la concentration en diiode.

4) Mesure du produit de solubilité de l'iodure de plomb (II) :

Réaliser la solution 5 constituée de 2 mL de la solution saturée en PbI_2 (on fera attention de ne pas prélever de précipité de PbI_2), de 4 mL de la solution d'iodate de potassium et de 4 mL d'acide sulfurique. L'ajout de l'acide provoque la précipitation du sulfate de plomb qu'il faut alors filtrer.

Mesurer l'absorbance du filtrat et en déduire la concentration en diiode dissous puis la concentration en ion iodure dans la solution saturée en PbI_2 et enfin le produit de solubilité de l'iodure de plomb (II).

Comparer au résultat de l'étude conductimétrique.