associé à $\rightarrow$ $PbI_{2sol} \rightleftharpoons Pb^{2+}_{aq} + 2 I^-_{aq}$

Solubilité de $PbI_{2(sol)}$: corrigé

différent de $PbI_{2solide}$ ⚠

On donne à 25°C : $K_S(PbI_{2sol}) = 7{,}9.10^{-9}$
$\beta_1(PbI^+_{aq}) = 1{,}0.10^2$ $\beta_2(PbI_{2aq}) = 1{,}4.10^3$
$\beta_3(PbI_3^-{}_{aq}) = 8{,}3.10^3$ $\beta_4(PbI_4^{2-}{}_{aq}) = 3{,}0.10^4$

1° On commence par tracer les DP sur un axe en pI. Il y a 5 espèces dissoutes (des complexes).

$PbI_4^{2-}{}_{aq}$ | F4 | $PbI_3^-{}_{aq}$ | F3 | PbI_{2aq} | F2 | PbI^+_{aq} | F1 | Pb^{2+} $\longrightarrow$ pI

Pour calculer les frontières, il suffit d'écrire les réactions de "traversée des frontières" et d'appliquer la convention de frontière ou, plus rapide si vous êtes à l'aise, trouver les pK_{Di}.

Solution par le calcul

F1 : $Pb^{2+} + I^- = PbI^+_{aq}$	$\beta_1 = [PbI^+_{aq}] / [Pb^{2+}].[I^-]$	donc	$F1 = \log\beta_1 = 2{,}0$
F2 : $PbI^+_{aq} + I^- = PbI_{2aq}$	$\beta_2 / \beta_1 = [PbI_{2aq}] / [PbI^+_{aq}].[I^-]$	donc	$F2 = \log\beta_2 - \log\beta_1 = 1{,}1$
F3 : $PbI_{2aq} + I^- = PbI_3^-{}_{aq}$	$\beta_3 / \beta_2 = [PbI_3^-{}_{aq}] / [PbI_{2aq}].[I^-]$	donc	$F3 = \log\beta_3 - \log\beta_2 = 0{,}8$
F4 : $PbI_3^-{}_{aq} + I^- = PbI_4^{2-}{}_{aq}$	$\beta_4 / \beta_3 = [PbI_4^{2-}{}_{aq}] / [PbI_3^-{}_{aq}].[I^-]$	donc	$F4 = \log\beta_4 - \log\beta_1 = 0{,}5$

Solution via les pK_{Di}

DP

$PbI_4^-{}_{aq}$ | pK_{D4} (0,5) | $PbI_3^-{}_{aq}$ | pK_{D3} (0,8) | PbI_{2aq} | pK_{D2} (1,1) | PbI^+_{aq} | pK_{D1} (2) | Pb^{2+}_{aq} $\longrightarrow$ pI

$\Delta \neq 1$

avec $pK_{D1} = \log\beta_1 = 2{,}0$
$pK_{D2} = \log\beta_2 - \log\beta_1 = 1{,}1$
$pK_{D3} = \log\beta_3 - \log\beta_2 = 0{,}8$
$pK_{D4} = \log\beta_4 - \log\beta_3 = 0{,}5$

en ce point PbI^+ prédomine mais Pb^{2+} et PbI_{2aq} non négligeables.

⚠ On constate que les DP ne sont pas très étendus donc que les espèces complexes intermédiaires ne sont pas très stables. Pour l'instant négligeons ce problème.

Par définition s est la somme de toutes les concentrations des espèces contenant Pb sous toutes ses formes !

$s = [Pb^{2+}{}_{aq}] + [PbI^+_{aq}] + [PbI_{2aq}] + [PbI_3^-{}_{aq}] + [PbI_4^-{}_{aq}]$ mettre en facteur l'espèce contenue dans K_s

$s = [Pb^{2+}{}_{aq}] . (1 + [PbI^+_{aq}]/[Pb^{2+}{}_{aq}] + [PbI_{2aq}]/[Pb^{2+}{}_{aq}] + [PbI_3^-{}_{aq}]/[Pb^{2+}{}_{aq}] + [PbI_4^-{}_{aq}]/[Pb^{2+}{}_{aq}])$

$s = [Pb^{2+}{}_{aq}] . (1 + \beta_1.[I^-] + \beta_2.[I^-]^2 + \beta_3.[I^-]^3 + \beta_4.[I^-]^4)$

$s = K_S . (1 + \beta_1.[I^-] + \beta_2.[I^-]^2 + \beta_3.[I^-]^3 + \beta_4.[I^-]^4) / [I^-]^2$

$\boxed{s = K_S . (1/[I^-]^2 + \beta_1/[I^-] + \beta_2 + \beta_3.[I^-] + \beta_4.[I^-]^2)}$ $\Leftarrow$ expression exacte de s.

ou linéarisation sur chaque DP.

expressions approchées de s

Si pI > 2,0, $Pb^{2+}{}_{aq}$ prédomine et seul le premier terme de la somme est prépondérant. $s \simeq \frac{K_s}{[I^-]^2}$
$\log s = - pK_S + 2\, pI = - 8{,}1 + 2pI$

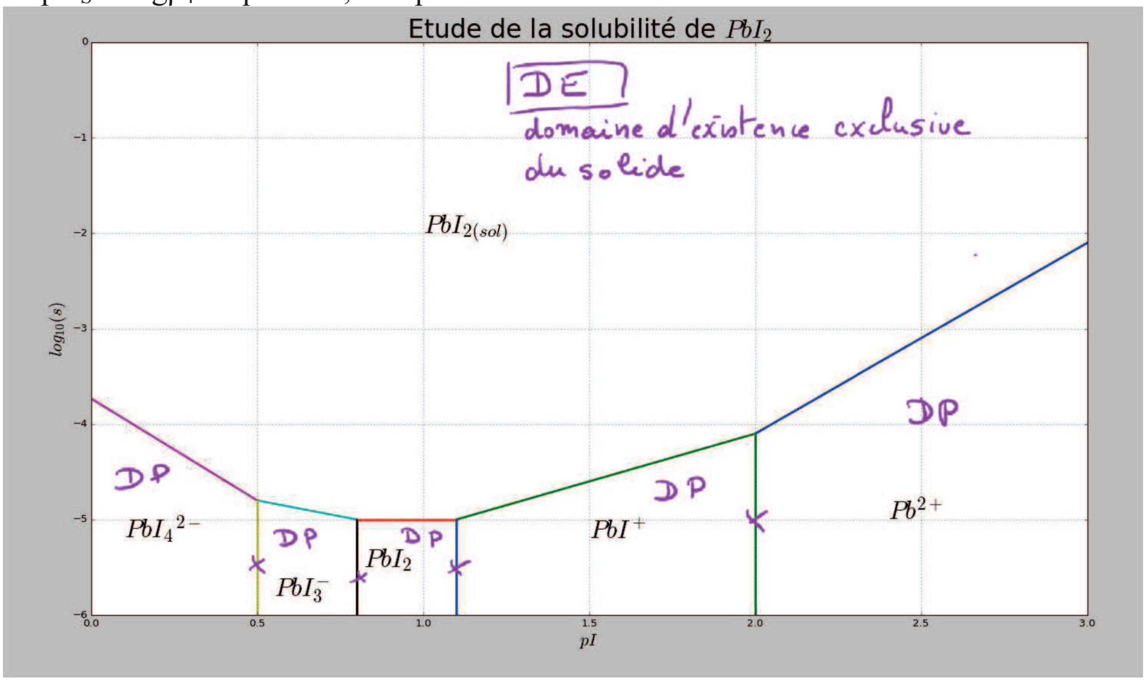
pour se rassurer on peut vérifier la

Si 1,1 < pI < 2,0, PbI^+_{aq} prédomine et seul le deuxième terme de la somme est prépondérant. $s \simeq \frac{K_s \beta_1}{[I^-]}$
$\log s = - pK_S + \log\beta_1 + pI = - 6{,}1 + pI$ continuité des expressions

Si 0,8 < pI < 1,1, PbI_{2aq} prédomine et seul le troisième terme de la somme est prépondérant.
$\log s = - pK_S + \log\beta_2 = - 5$

Si 0,5 < pI < 0,8, $PbI_3^-{}_{aq}$ prédomine et seul le quatrième terme de la somme est prépondérant.
$\log s = - pK_S + \log\beta_3 - pI = - 4{,}2 - pI$

Si 0,5 > pI, $PbI_4^{2-}{}_{aq}$ prédomine et seul le dernier terme de la somme est prépondérant.
logs = – pK_S + $\log\beta_4$ – 2pI = – 3,6 – 2pI



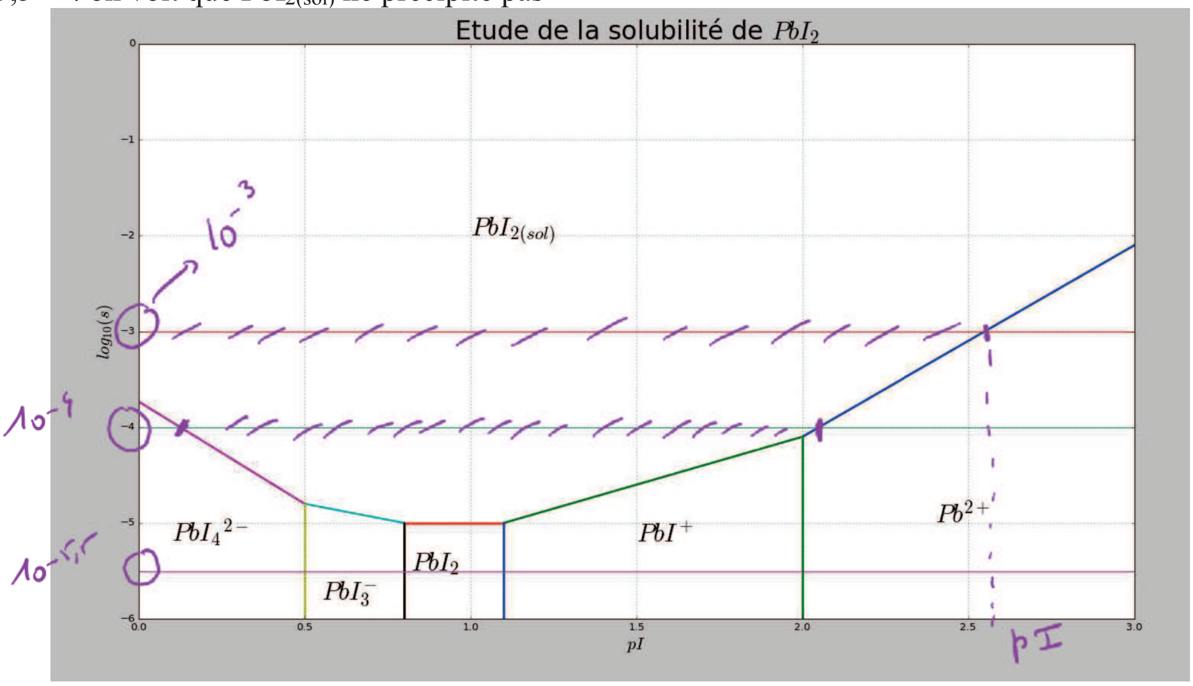
2) Traçons une horizontale à

lu sur la courbe

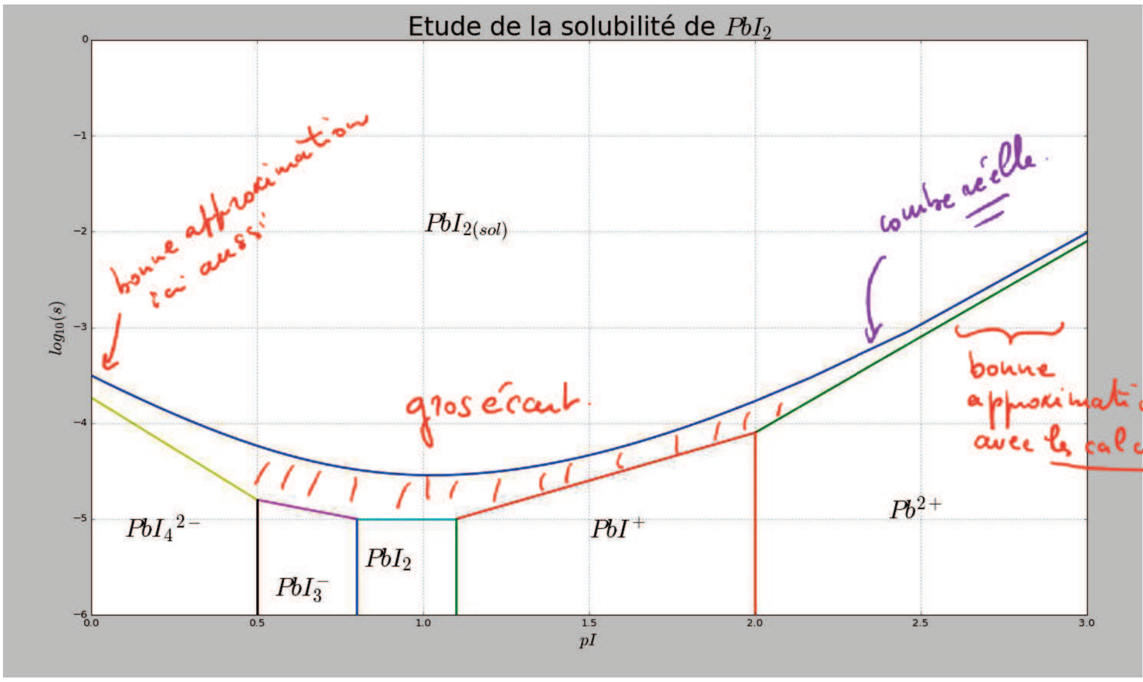
–3 : on voit que $PbI_{2(sol)}$ précipite pour pI < 2,55 donc [I⁻] > 2,8.10⁻³ mol.L⁻¹

–4 : on voit que $PbI_{2(sol)}$ précipite pour 0,12 < pI < 2,05 donc 8,9.10⁻³ < [I⁻] < 0,75 mol.L⁻¹

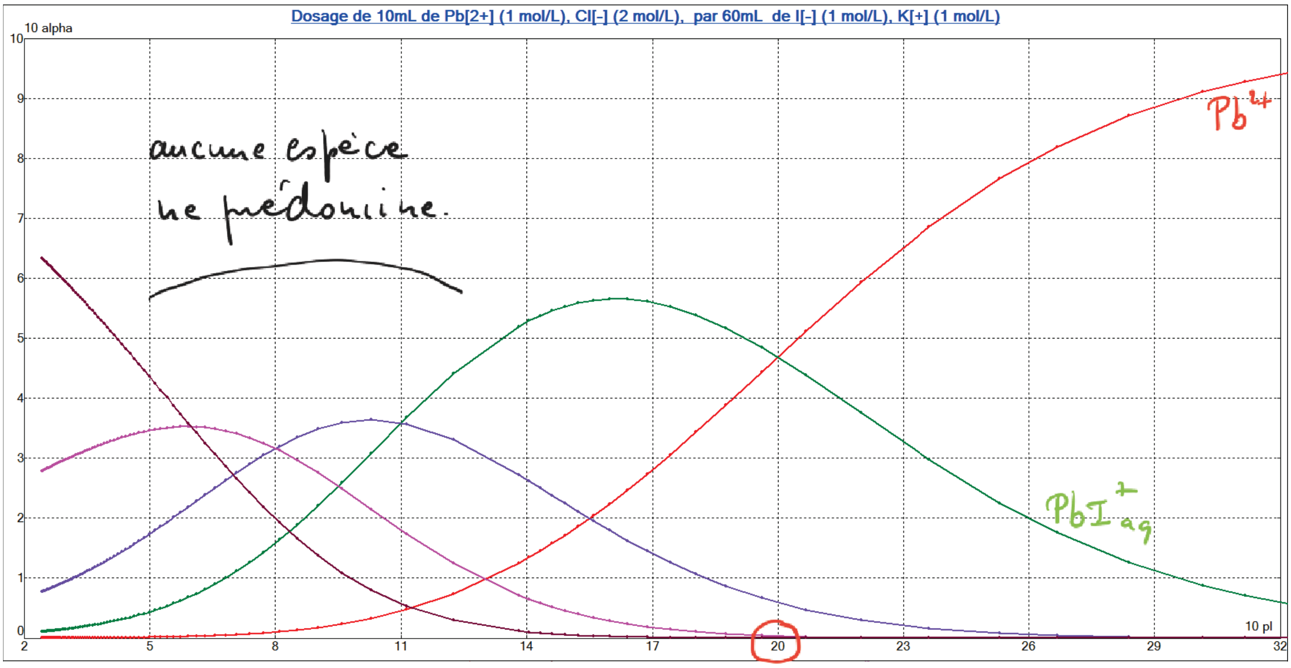
–5,5 : on voit que $PbI_{2(sol)}$ ne précipite pas



3° Si on ne linéarise pas, on trouve la courbe bleue pour log(s), qui montre bien que l'on ne peut pas négliger la contribution de plusieurs espèces en même temps dans l'expression de la solubilité. Par rapport à la courbe sans approximation, on voit que s augmente avec la complexation.



Si pI > 3, Pb^{2+} est bien prépondérant et la courbe bleue "rejoint" la linéarisation.
Si pI < – 0,5, $PbI_4^{2-}{}_{aq}$ prédomine et la courbe bleue "rejoint" la linéarisation.
Entre ces deux bornes, plus aucun ion ne prédomine seul comme le montre les courbes "pourcentages" ci-dessous!



légende : abscisse = 10*pI, ordonnée = 10*alpha avec 0 < alpha < 1
courbe rouge : pourcentage de Pb^{2+}
courbe verte : pourcentage de $PbI^+{}_{aq}$
courbe violette : pourcentage de PbI_{2aq}
courbe rose : pourcentage de $PbI_3^-{}_{aq}$
courbe marron : pourcentage de $PbI_4^-{}_{aq}$