

**DETERMINATION A 25°C DES PROPRIETES
THERMODYNAMIQUES DES COMPLEXES CHLORES DU PLOMB
DIVALENT A PARTIR DE MESURES DE SOLUBILITE DANS DES
SOLUTIONS AQUEUSES DE FORCE IONIQUE INFERIEURE A
1 mol kg⁻¹**

J. LOZAR, L. SCHUFFENECKER *, G. CUDEY et J.B. BOURDET

*Laboratoire de Thermodynamique des Solutions, Institut de Chimie, Université des Sciences et de
la Technologie Houari Boumediene, B.P. No. 9, Dar El Beida, Alger (Algerie)*

(Reçu le 26 mars 1984)

ABSTRACT

The solubility of divalent lead chloride is measured at 25 °C in aqueous solutions {H₂O + HClO₄ + HCl} and {H₂O + HClO₄ + Pb(ClO₄)₂} as a function of the initial ionic strength *X* (0 ≤ *X* ≤ 1 mol kg⁻¹).

The apparent solubility product of lead chloride, *K_s*, and the apparent constants β_{*i*} of the equilibria (i) have been determined at different values of the equilibrium ionic strength, *I*



The experimental values are well interpreted by the existence of Pb²⁺, PbCl⁺, PbCl₂ and PbCl₃⁻. The results permitted an empirical representation of *K_s* and β_{*i*} values as functions of *I* which may be extrapolated to infinite dilution.

The thermodynamic solubility product and the thermodynamic constants of the equilibria (i) were determined at 25 °C

$$K_s^0 = (1.696 \pm 0.004) \times 10^{-5}$$

$$K_1^0 = 40.3 \pm 0.2$$

$$K_2^0 = 47.2 \pm 3$$

$$K_3^0 = 420 \pm 10$$

From these values, we have calculated the standard Gibbs energy function of formation of the different lead complexes at 25 °C

$$\Delta_f G^0(\text{PbCl}^+) = -164820 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta_f G^0(\text{PbCl}_2) = -296440 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta_f G^0(\text{PbCl}_3^-) = -433084 \text{ J mol}^{-1}$$

* Adresse actuelle: Laboratoire de Thermodynamique Chimique et Appliquée, Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, Institut National Polytechnique de Lorraine, 1, rue Grandville, 54042 Nancy Cédex, France.

RESUME

La solubilité du chlorure de plomb divalent a été mesurée à 25 °C dans des solutions aqueuses $\{H_2O + HClO_4 + HCl\}$ et $\{H_2O + HClO_4 + Pb(ClO_4)_2\}$ en fonction de la force ionique initiale X ($0 \leq X \leq 1 \text{ mol kg}^{-1}$).

Nous avons déterminé le produit de solubilité apparent K_s du chlorure de plomb ainsi que les constantes apparentes β_i des équilibres (i) en fonction de la force ionique à l'équilibre, I



Les solubilités mesurées sont parfaitement interprétées par l'existence de Pb^{2+} , $PbCl^+$, $PbCl_2$ et $PbCl_3^-$.

Le traitement des résultats a permis d'établir des modèles de représentation des grandeurs apparentes en fonction de I , extrapolable jusqu'à la dilution infinie. Nous en avons déduit, dans l'échelle des molalités, les valeurs du produit de solubilité thermodynamique et des constantes thermodynamiques des équilibres (i) à 25 °C

$$K_s^0 = (1,696 \pm 0,004) \times 10^{-5}$$

$$K_1^0 = 40,3 \pm 0,2$$

$$K_2^0 = 47,2 \pm 3$$

$$K_3^0 = 420 \pm 10$$

Nous avons calculé, à partir de ces valeurs, les enthalpies libres standard de formation des complexes du plomb divalent à 25 °C

$$\Delta_f G^0(PbCl^+) = -164820 \text{ J mol}^{-1}$$

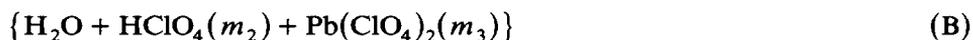
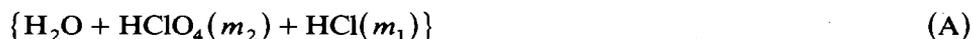
$$\Delta_f G^0(PbCl_2) = -296440 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta_f G^0(PbCl_3^-) = -433084 \text{ J mol}^{-1}$$

INTRODUCTION

Nous avons mesuré la solubilité, à $(25,00 \pm 0,05)^\circ\text{C}$ du chlorure de plomb divalent dans des solutions aqueuses de force ionique variable.

Deux types de solutions ont été utilisées



m_1 , m_2 , m_3 étant les molalités respectives de HCl, HClO₄ et de Pb(ClO₄)₂, la force ionique des solutions est calculée à l'aide des relations (1) et (2)

$$X_A = m_1 + m_2 \quad (1)$$

$$X_B = 3m_3 + m_2 \quad (2)$$

Nous avons effectué cinq séries de mesures de la solubilité du chlorure de plomb divalent en fonction de la force ionique initiale X_A ou X_B , chaque série correspondant à une solution caractérisée par une valeur constante du

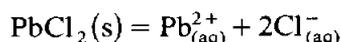
couple (α, β) défini par

$$\alpha = \frac{m_1}{X_A}$$

$$\beta = \frac{3m_3}{X_B}$$

La liste des systèmes étudiés figure dans le Tableau 1.

La solubilité du chlorure de plomb divalent est interprété par l'existence de complexes mononucléaires $\text{PbCl}_i^{(i-2)-}$ ($i = 1, 2, \dots, r$). Nous avons choisi de décrire le système à l'équilibre à l'aide des réactions suivantes



Le produit de solubilité apparent K_s et les constantes d'équilibre apparentes β_i sont définies par les relations (3) et (4) où les termes entre parenthèses représentent les molalités des espèces à l'équilibre

$$K_s = (\text{Pb}^{2+})(\text{Cl}^{-})^2 \quad (3)$$

$$\beta_i = (\text{PbCl}_i^{(i-2)-})(\text{Pb}^{2+})^{-1}(\text{Cl}^{-})^{-i} \quad (4)$$

Nous avons déterminé les valeurs de K_s et des β_i en fonction de la force ionique, I , du milieu à l'équilibre, ce qui nous a permis d'établir des modèles de représentation de ces grandeurs en fonction de I . L'ensemble des résultats

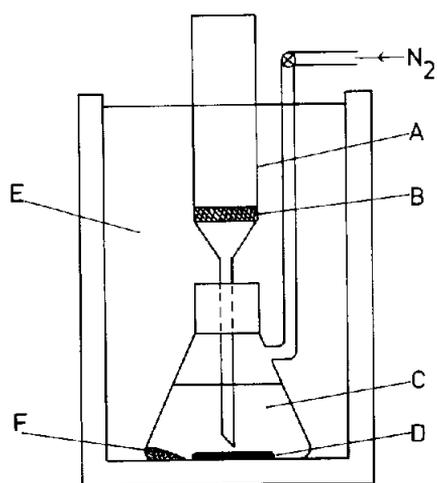


Fig. 1. Cellule expérimentale: A, tube de prélèvement thermostaté; B, filtre en verre fritté; C, solution saturée en PbCl_2 ; D, barreau aimanté; E, bain thermostaté à $(25,00 \pm 0,05)^\circ\text{C}$; F, PbCl_2 solide en excès.

TABLEAU 1

Systèmes étudiés: m_1 , m_2 , m_3 étant les molalités respectives de HCl, HClO₄ et Pb(ClO₄)₂; on a: $\alpha = m_1/(m_1 + m_2)$ $\beta = 3m_3/(m_2 + 3m_3)$

No.	Solution étudiée	α	β
1	H ₂ O + HCl	1	0
2	H ₂ O + HCl + HClO ₄	2/3	0
3	H ₂ O + HCl + HClO ₄	1/11	0
4	H ₂ O + HClO ₄	0	0
5	H ₂ O + Pb(ClO ₄) ₂	0	0,9862

est parfaitement interprété par l'existence de Pb²⁺, PbCl⁺, PbCl₂ et PbCl₃⁻. L'extrapolation des modèles jusqu'à la force ionique nulle a fourni les valeurs des constantes thermodynamiques des différents équilibres et, par conséquent, a permis de calculer les enthalpies libres de formation standard des complexes.

ETUDE EXPERIMENTALE

Préparation des échantillons

Les solutions utilisées ont été préparées à partir d'eau fraîchement bidistillée et de produits Merck Pro Analysis selon un protocole permettant de connaître les molalités des espèces dissoutes.

A partir d'une solution concentrée caractérisée par le couple (α , β), on prépare chaque échantillon par une dilution volumétrique complétée par une pesée. On obtient ainsi une détermination précise de la force ionique initiale X_A ou X_B , de α et de β .

La solution ainsi préparée est saturée en chlorure de plomb à une température de 40 °C environ, puis est placée dans un bac thermostaté à (25,00 ± 0,05) °C. L'équilibre est atteint en 3 h environ.

Dosage du chlorure de plomb dissous

Le récipient contenant la solution étudiée est représentée sur la Fig. 1.

Après arrêt de l'agitation et décantation du solide en excès, on crée lentement une surpression d'azote. La solution passe dans le tube A à travers le filtre B en verre fritté de faible porosité, sans se refroidir.

La quantité nécessaire est alors prélevée et pesée.

Pour les solutions 1 à 4, le dosage du plomb total constitue une mesure directe de la solubilité du chlorure de plomb. Le dosage a été effectué par complexométrie à l'aide d'EDTA en suivant la méthode décrite par Vogel [1].

Pour la solution 5, la solubilité du chlorure de plomb est égale à la

différence entre la quantité de plomb total et la quantité initiale de perchlorate de plomb. Nous avons dosé le plomb total comme précédemment pour des teneurs inférieures à $0,080 \text{ mol kg}^{-1}$. Au delà, nous avons déterminé la solubilité du chlorure de plomb par dosage du chlore total. Nous avons utilisé une méthode gravimétrique décrite par Charlot [2].

Résultats expérimentaux

Solubilité du chlorure de plomb dans l'eau pure

Nous avons effectué 30 mesures dont la valeur moyenne est de $39,00 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$, avec un écart type de $0,06 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$.

Ce résultat est en parfait accord avec la valeur proposée par Thomas [3] à partir de 36 mesures $(38,99 \pm 0,06) \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$. La valeur sélectionnée par Clever et Johnston [4] à partir des mesures plus anciennes est plus élevée $(39,07 \pm 0,04) \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$.

Solubilité du chlorure de plomb dans les solutions aqueuses

Nous avons rassemblé dans le Tableau 2 les valeurs mesurées de la solubilité du chlorure de plomb en fonction de la force ionique initiale X_A ou X_B du milieu.

Nous avons représenté sur la Fig. 2 les courbes de solubilité déterminées par lissage des points expérimentaux.

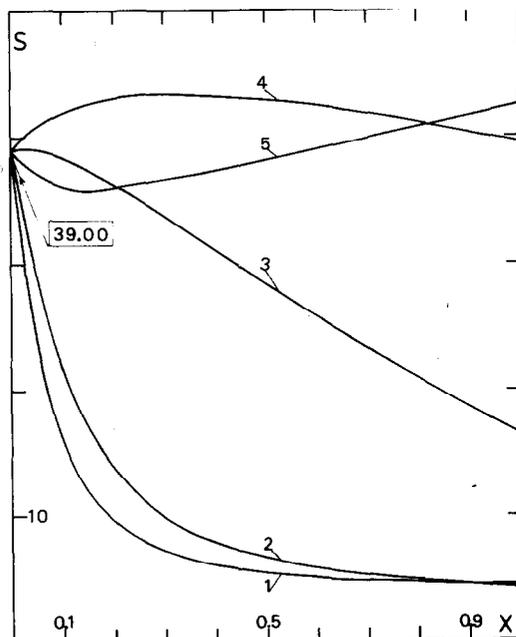


Fig. 2. Courbes de solubilité du chlorure de plomb divalent. Les courbes sont obtenues par lissage des points expérimentaux. S = Solubilité de PbCl_2 en mmol kg^{-1} ; X = force ionique initiale des solutions en mol kg^{-1} . Les numéros sont conformes au Tableau 1.

TABLEAU 2

Résultats expérimentaux: X_A représente la force ionique initiale du milieu en mmol kg^{-1} ; S est la solubilité de PbCl_2 à 25°C , exprimée en mmol kg^{-1} ; $\alpha = m_1/(m_1 + m_2)$ $\beta = 3m_3/(m_2 + 3m_3)$; m_1, m_2, m_3 étant les molalités respectives, de $\text{HCl}, \text{HClO}_4, \text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$

X_A	S	X_A	S
$\alpha = 1$		$\beta = 0$	
0,00	39,00	56,55	22,78
2,05	38,22	65,20	21,08
3,10	37,93	74,45	19,47
4,10	37,44	84,00	18,00
5,25	37,18	93,10	16,81
6,25	36,74	102,8	15,74
7,30	36,58	113,8	14,48
8,15	36,01	123,0	13,60
9,25	35,77	130,7	13,19
10,40	35,35	145,5	11,97
11,25	35,17	157,9	11,52
12,65	34,48	206,3	9,40
13,70	34,29	216,0	9,10
14,30	34,13	258,5	7,99
15,55	33,72	311,3	6,92
16,40	33,29	326,9	6,82
17,40	33,06	365,1	6,43
18,40	32,79	417,1	6,00
19,90	32,17	431,6	5,79
20,85	31,92	521,0	5,34
26,05	30,46	576,5	5,11
30,90	28,88	635,0	5,03
35,75	27,76	675,4	4,82
46,80	24,91	682,6	4,83
724,8	4,80	944,0	4,51
766,1	4,67	970,2	4,43
790,4	4,67	980,3	4,52
835,7	4,68	992,9	4,56
862,7	4,55	1019	4,56
874,3	4,61	1049	4,46
884,3	4,53	1094	4,48
907,3	4,43		
$\alpha = 2/3$		$\beta = 0$	
0,00	39,00	54,20	28,29
1,60	38,63	62,55	26,92
3,20	38,35	66,40	26,16
4,70	38,03	70,30	25,76
6,25	37,74	74,65	24,95
8,00	37,15	80,10	24,33
9,60	36,99	87,70	23,30
11,00	36,54	97,75	22,07
12,95	36,21	102,1	21,49
14,95	35,74	115,2	20,05

TABLEAU 2 (suite)

X_A	S	X_A	S
16,50	35,50	118,9	19,78
17,40	35,17	130,0	18,70
19,10	34,80	141,7	17,62
20,05	34,64	150,4	16,85
22,15	34,29	160,3	16,16
24,50	33,70	164,7	15,79
27,10	33,28	179,3	14,81
29,05	32,90	189,0	14,27
33,10	32,07	192,9	14,01
35,25	31,65	204,2	13,45
37,80	31,16	224,3	12,46
40,45	30,66	229,8	12,24
42,90	30,39	249,7	11,43
47,10	29,42	258,2	11,13
275,6	10,56	720,6	5,14
299,2	9,84	754,8	5,00
311,4	9,54	767,6	4,97
321,2	9,29	787,5	4,87
345,5	8,83	808,5	4,84
384,4	8,09	818,8	4,77
409,1	7,69	841,6	4,71
452,9	7,09	870,4	4,61
475,1	6,84	877,2	4,61
505,3	6,52	903,7	4,54
537,5	6,26	939,8	4,43
585,9	5,91	956,0	4,40
606,5	5,74	1037	4,26
620,2	5,67	1075	4,18
648,4	5,52	1120	4,11
655,9	5,44	1139	4,09
695,0	5,26	1181	4,05
701,7	5,24		
$\alpha = 1/11$		$\beta = 0$	
0,00	39,00	139,5	37,63
7,05	39,02	151,0	37,65
8,50	39,05	165,4	37,25
9,40	39,04	180,3	36,84
12,00	39,05	190,2	36,66
17,30	39,15	197,4	36,35
24,35	39,12	205,7	36,24
30,35	39,18	223,8	35,89
31,45	39,20	227,9	35,66
35,90	39,14	241,8	35,35
39,90	39,17	251,7	35,21
49,00	39,13	266,8	34,96
59,60	39,10	273,9	34,55
73,20	38,91	283,0	34,33
86,35	38,76	299,9	33,99

TABLEAU 2 (suite)

X_A	S	X_A	S
90,95	38,67	309,2	33,77
95,15	38,56	312,8	33,57
98,35	38,43	319,9	33,36
110,4	38,26	326,9	33,35
117,9	38,11	336,7	32,87
123,0	37,91	342,3	32,96
127,7	37,90	353,6	32,51
131,3	37,88	358,7	32,30
368,5	32,22	592,9	25,95
371,4	31,94	647,0	24,64
383,2	31,73	661,2	24,31
393,3	31,37	678,4	23,95
408,4	31,02	777,3	21,45
424,2	30,60	827,6	20,27
432,4	30,34	905,2	18,52
444,0	30,15	952,0	17,63
477,6	29,18	990,9	16,86
519,9	27,92	1095	14,81
526,1	27,77	1134	13,96
534,7	27,54	1156	13,69
562,6	26,81	1168	13,35
583,4	26,33	1208	12,82
$\alpha = 0$		$\beta = 0$	
0,00	39,00	85,50	41,68
1,05	39,08	91,30	41,67
2,10	39,07	104,8	41,88
3,15	39,23	112,9	41,90
5,30	39,23	126,9	42,24
8,70	39,47	136,9	42,45
10,70	39,44	142,5	42,55
12,70	39,63	157,3	42,79
15,35	39,67	161,1	42,75
17,15	39,75	167,8	42,93
19,60	39,93	198,1	42,97
21,20	39,92	213,1	43,20
26,30	40,11	225,5	43,11
31,00	40,20	237,7	43,23
36,75	40,58	257,1	43,29
42,25	40,78	261,9	43,29
47,25	40,84	280,7	43,25
52,35	40,97	300,1	43,39
56,75	41,16	314,0	43,36
62,55	41,22	322,0	43,38
69,60	41,34	326,3	43,39
73,05	41,46	331,6	43,30
78,55	41,65	351,4	43,33
80,65	41,56	361,5	43,27
369,5	43,41	789,9	41,36

TABLEAU 2 (suite)

X_A	S	X_A	S
382,1	43,21	813,4	41,19
396,6	43,25	827,9	41,11
413,9	43,18	841,5	40,92
417,7	43,23	863,0	40,63
422,4	43,30	866,6	40,54
438,0	43,09	895,5	40,33
456,8	43,26	909,4	40,49
478,3	43,14	920,4	40,22
482,0	42,98	937,5	40,01
491,8	43,03	947,4	40,17
513,4	42,99	954,9	39,91
521,0	42,97	988,6	39,66
552,0	42,65	996,6	39,50
602,2	42,61	1019	39,44
605,7	42,52	1050	39,35
619,9	42,48	1065	39,15
636,3	42,23	1078	39,04
661,4	42,13	1087	38,64
684,9	41,98	1095	38,54
728,5	41,84	1105	38,57
738,5	41,73	1145	38,45
754,2	41,53	1176	37,61
770,0	41,51		
$\alpha = 0$		$\beta = 0,9862$	
0,00	39,00	85,85	36,32
2,75	38,91	96,05	36,19
5,30	38,68	101,8	36,12
8,10	38,62	104,7	36,02
10,45	38,42	114,2	35,99
13,00	38,36	123,6	35,91
16,35	38,11	129,0	35,89
18,75	38,06	135,4	35,95
26,05	37,82	146,7	35,93
30,65	37,65	154,6	35,88
33,95	37,57	159,8	35,88
38,30	37,49	172,3	35,91
41,05	37,34	192,6	35,98
43,75	37,30	198,8	36,05
51,40	37,10	210,5	36,23
54,90	36,96	265,4	36,53
61,45	36,81	273,8	36,53
65,65	36,73	322,2	36,75
70,35	36,70	340,6	36,63
73,55	36,45	346,9	36,83
76,05	36,52	357,8	36,95
82,25	36,33	389,5	37,31
420,3	37,48	650,5	39,45
471,5	37,80	714,4	39,96
481,3	38,15	759,4	40,41
529,1	38,62	790,5	40,65
554,2	38,62	851,7	41,28
583,2	38,92	891,4	41,60
619,7	39,31	935,4	41,80

TRAITEMENT DES RESULTATS

La force ionique initiale des solutions étudiées peut être représentée par

$$X = m_1 + m_2 + 3m_3 \quad (5)$$

avec

$$m_1 m_3 = 0$$

Les courbes de solubilité fournissent des relations expérimentales entre la solubilité mesurée, S , et la force ionique initiale, X , de la solution caractérisée par le couple (α, β)

$$S = f_{\alpha, \beta}(X) \quad (6)$$

On a les relations suivantes à l'équilibre, où x représente la molalité des ions Cl^- et où $\beta_0 = 1$.

Bilan de plomb

$$(\text{Pb})_{\text{tot}} = (\text{Pb}^{2+}) \sum_{i=0}^r (\beta_i x^i) \quad (7)$$

Bilan de chlore

$$(\text{Cl})_{\text{tot}} = x + (\text{Pb}^{2+}) \sum_{i=0}^r i(\beta_i x^i) \quad (8)$$

Bilan des charges électriques

Le bilan des charges électriques conduit à la relation (9)

$$(\alpha - \frac{2}{3}\beta) X = x + (\text{Pb}^{2+}) \sum_{i=0}^r [(i-2)\beta_i x^i] \quad (9)$$

Force ionique à l'équilibre

Par définition on a

$$I = \frac{1}{2} \left\{ (\text{ClO}_4^-) + (\text{H}^+) + x + (\text{Pb}^{2+}) \sum_{i=0}^r [(i-2)^2 \beta_i x^i] \right\} \quad (10)$$

avec

$$(\text{ClO}_4^-) = m_2 + 2m_3 = X(1 - \alpha - \beta/3) \quad (11)$$

$$(\text{H}^+) = m_1 + m_2 = X(1 - \beta) \quad (12)$$

D'où

$$I = (1 - \beta)X + (\text{Pb}^{2+}) \sum_{i=0}^r \left[\frac{(i-2)(i-3)}{2} \beta_i x^i \right] \quad (13)$$

$$I = (1 - \frac{2}{3}\alpha)X + \frac{2}{3}x + (\text{Pb}^{2+}) \sum_{i=0}^r \left[\frac{i(i-2)}{2} \beta_i x^i \right] \quad (14)$$

D'après la relation (3) on a

$$(\text{Pb}^{2+}) = K_s x^{-2} \quad (15)$$

En éliminant X entre les relations (13) et (14) et en tenant compte de la relation (15) on obtient

$$(1 - \beta)x^3 - (\alpha - \frac{2}{3}\beta)Ix^2 + K_s G(\alpha, \beta, \beta_1, \beta_3, \dots, x) = 0 \quad (16)$$

$G(\alpha, \beta, \dots, x)$ est un polynome par rapport à x dont les coefficients dépendent de $\alpha, \beta, \beta_1, \dots$, à l'exclusion de β_2 .

Dans le cas où $r = 3$ on a

$$(1 - \beta)(1 + \beta_3 K_s)x^3 - (\alpha - \frac{2}{3}\beta)Ix^2 - \beta_1 K_s(1 - \alpha - \frac{1}{3}\beta)x + (3\alpha - 2)K_s = 0 \quad (17)$$

Cas du complexe non ionique PbCl_2

Les solutions étudiées étant saturées, le potentiel chimique du composé non ionique PbCl_2 dissous est constant. Il en résulte que, quel que soit l'état de référence choisi, l'activité $a[\text{PbCl}_2]$ est constante.

Nous avons choisi de décrire $a[\text{PbCl}_2]$ dans l'échelle des molalités, d'où $a[\text{PbCl}_2] = \gamma \cdot (\text{PbCl}_2) = \text{constante}$ (18)

La teneur en PbCl_2 est faible puisque la solubilité totale est faible également. Nous pouvons donc considérer que la solution est proche de l'idéalité par rapport à PbCl_2 . Il en résulte qu'en première approximation la molalité (PbCl_2) peut être considérée constante dans tout notre domaine d'étude.

$$(\text{PbCl}_2) = K_s \beta_2 = \text{constante} \quad (19)$$

Le traitement des résultats expérimentaux s'appuie sur l'hypothèse selon laquelle les coefficients d'activité des espèces ioniques, exprimés dans l'échelle des molalités, ne varient qu'avec la force ionique du milieu.

Il en résulte qu'à une force ionique I_0 donnée, les constantes apparentes $K_s, \beta_1, \dots, \beta_r$ ont des valeurs indépendantes du système étudié.

Les principales étapes du calcul sont les suivantes.

(a) Choix de la valeur de r .

(b) Choix d'une valeur I_0 de la force ionique à l'équilibre et d'un jeu de valeurs d'initialisation pour $K_s, \beta_1, \dots, \beta_r$.

(c) Résolution de l'éqn. (17) qui fournit pour chaque système la valeur de x , molalité des ions chlorures à l'équilibre.

(d) A partir de ces valeurs, on calcule la composition de chaque système ainsi que la valeur correspondante de la solubilité du chlorure de plomb, S' .

(e) On calcule ensuite la valeur de la force ionique initiale X de chaque système à l'aide des relations (13) et (14) et on en déduit la valeur expérimentale de la solubilité

$$S = f_{\alpha,\beta}(X)$$

(f) A l'aide de la méthode SIMPLEX on cherche les valeurs des constantes apparentes $K_s, \beta_1, \dots, \beta_r$ qui minimisent les sommes

$$\sum_{j=1}^5 (S - S'_j)^2 \quad \text{et} \quad \sum_{j=1}^5 \left(1 - \frac{S'_j}{S}\right)^2$$

Nous avons fait varier I_0 entre 1 et 0,15 mol kg⁻¹. Les meilleurs résultats ont été obtenus à l'aide d'un modèle à trois complexes PbCl⁺, PbCl₂, PbCl₃⁻ et avec une valeur constante (PbCl₂) = (0,80 ± 0,05) × 10⁻³ mol kg⁻¹.

Les valeurs des constantes apparentes obtenues sont rassemblées dans le Tableau 3.

TABLEAU 3

Valeur des constantes apparentes en fonction de la force ionique I du milieu: I représente la force ionique du milieu en mol kg⁻¹; K_s, β_1, β_3 sont les valeurs expérimentales des constantes apparentes; K'_s, β'_1, β'_3 sont les valeurs des constantes apparentes calculées à l'aide des relations (31) (33) (35); par ailleurs $\beta_2 = 0,8 \times 10^{-3} K_s^{-1}$

I	$K_s \times 10^5$	$K'_s \times 10^5$	β_1	β'_1	β_3	β'_3
1,00	7,85	7,84	13,70	13,72	32,9	32,95
0,95	8,13	8,14	13,52	13,50	32,5	32,50
0,90	8,40	8,41	13,35	13,31	32,3	32,25
0,85	8,66	8,66	13,18	13,16	32,2	32,20
0,80	8,89	8,89	13,05	13,04	32,3	32,30
0,75	9,10	9,10	12,95	12,95	32,6	32,60
0,70	9,28	9,28	12,88	12,88	33,1	33,10
0,65	9,44	9,44	12,83	12,84	33,7	33,80
0,60	9,56	9,56	12,82	12,82	34,7	34,75
0,55	9,64	9,65	12,82	12,81	36,0	35,95
0,50	9,70	9,70	12,84	12,84	37,5	37,50
0,45	9,70	9,71	12,91	12,89	39,5	39,45
0,40	9,66	9,66	13,00	12,97	42,0	41,90
0,35	9,55	9,54	13,11	13,10	44,9	44,95
0,30	9,35	9,33	13,31	13,30	48,9	48,95
0,25	9,00	9,00	13,62	13,60	54,2	54,15
0,20	8,50	8,52	14,05	14,07	61,5	61,40
0,15	7,80	7,82	14,81	14,83	72,0	72,05

PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DES COMPLEXES

Soient K_s^0 , K_1^0 , K_2^0 , K_3^0 le produit de solubilité et les constantes d'équilibre thermodynamiques, on a les relations suivantes

$$K_s^0 = K_s (\gamma_{Pb^{2+}})(\gamma_{Cl^-})^2 \quad (20)$$

$$K_1^0 = \beta_1 (\gamma_{PbCl^+})(\gamma_{Pb^{2+}})^{-1} (\gamma_{Cl^-})^{-1} \quad (21)$$

$$K_2^0 = \beta_2 (\gamma_{PbCl_2})(\gamma_{Pb^{2+}})^{-1} (\gamma_{Cl^-})^{-3} \quad (22)$$

$$K_3^0 = \beta_3 (\gamma_{PbCl_3^-})(\gamma_{Pb^{2+}})^{-1} (\gamma_{Cl^-})^{-3} \quad (23)$$

Les coefficients d'activité γ_i étant définis dans l'échelle des molalités leurs valeurs tendent vers l'unité à dilution infinie, en suivant la loi limite de Debye et Hückel.

Nous avons choisi, pour décrire les variations des constantes apparentes avec la force ionique, le modèle suivant

$$\ln(\gamma_{\pm}) = - \frac{A^{DH} |Z_+ Z_-| \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + f(I) \quad (24)$$

A^{DH} est le coefficient de Debye et Hückel de l'eau à 25°C, soit $A^{DH} = 1,17625$; γ_{\pm} est le coefficient d'activité moyen d'un électrolyte dont le cation a la charge Z_+ et l'anion la charge Z_- ; I est la force ionique définie dans l'échelle des molalités; $f(I)$ est une fonction empirique de la force ionique telle que $\lim_{I \rightarrow 0} \left(\frac{f(I)}{\sqrt{I}} \right) = 0$ on obtient alors

$$K_s = K_s^0 \exp \left[\frac{6A^{DH}\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + f_s(I) \right] \quad (25)$$

$$\beta_1 = K_1^0 \exp \left[\frac{-4A^{DH}\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + f_1(I) \right] \quad (26)$$

$$\beta_2 = K_2^0 \exp \left[\frac{-6A^{DH}\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + f_2(I) \right] \quad (27)$$

$$\beta_3 = K_3^0 \exp \left[\frac{-6A^{DH}\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + f_3(I) \right] \quad (28)$$

Les fonctions $f_s(I)$, $f_1(I)$, ..., sont empiriques. Nous avons cherché à les représenter à l'aide de polynômes par rapport à I ou à \sqrt{I} .

Détermination de K_s^0

Clever et Johnston [4] proposent, après compilation, $K_s^0 = 1,70 \times 10^{-5}$.

Nous avons déterminé les paramètres inconnus de la relation (26) par une méthode de moindres carrés. La minimisation a été effectuée à l'aide de la

méthode du SIMPLEX asujettie à la contrainte

$$1,65 \times 10^{-5} \leq K_s^0 \leq 1,75 \times 10^{-5} \quad (29)$$

Le meilleur ajustement est obtenu en utilisant pour $f_s(I)$ un polynôme du 5ème degré par rapport à la variable \sqrt{I} .

Nous avons obtenu

$$K_s^0 = 1,696 \times 10^{-5} \quad (30)$$

$$f_s(I) = -3,56846I + 1,10411I^{3/2} + 1,80591I^2 - 1,33874I^{5/2}$$

Détermination de K_1^0

Les valeurs de K_1^0 proposées par Garrel et Gücker [5], James [6], Nancollas [7], Biggs et coll. [8] et, plus récemment, Prasad et Prasad [9] sont réparties dans l'intervalle (31)

$$34 \leq K_1^0 \leq 44 \quad (31)$$

Nous avons imposé cette relation comme contrainte pour les calculs menés selon le même protocole que précédemment.

La meilleure représentation est obtenue en décrivant $f_1(I)$ à l'aide d'un polynôme du 5ème degré par rapport à la variable \sqrt{I} .

Nous avons obtenu

$$K_1^0 = 40,30 \quad (32)$$

$$f_1(I) = 2,35347I + 0,259064I^{3/2} - 3,0994I^2 + 1,76206I^{5/2}$$

Détermination de K_2^0

Nous avons imposé $K_2^0 K_s^0 = K_2 K_s = 0,80 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$. D'où

$$K_2^0 = 47,2 \quad (33)$$

$$f_2(I) = -f_s(I)$$

Détermination de K_3^0

Nous avons postulé que $f_3(I)$ est aussi un polynôme de degré 5 par rapport à \sqrt{I} . En absence de données bibliographiques utilisables, nous n'avons pas imposé d'autres contraintes. Nous avons obtenu:

$$K_3^0 = 419,5 \quad (34)$$

$$f_3(I) = 2,23976I - 2,68183I^{3/2} + 1,16154I^2 + 0,264664I^{5/2}$$

Solubilité dans l'eau pure

Le système constitué par l'eau pure saturée en chlorure de plomb se situe dans le domaine d'extrapolation des modèles. Nous avons imposé la valeur $S_0 = 39,00 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$ comme contrainte essentielle pour les calculs précédents. Nous avons obtenu, à l'équilibre: $I_0 = 0,07612 \text{ mol kg}^{-1}$; $K_s = 6,1366 \times 10^{-5}$; $K_1 = 17,26$; $K_2 = 13,04$; $K_3 = 102,95$; $(\text{Pb}^{2+})_0 = 19,14 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$; $(\text{PbCl}^+)_0 = 18,70 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$; $(\text{PbCl}_2)_0 = 0,80 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$; $(\text{PbCl}_3^-)_0 = 0,36 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$.

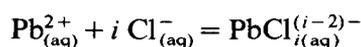
Discussion

Les courbes de solubilité expérimentales ont une précision moyenne de l'ordre de 0,2%. Nous avons testé la sensibilité de notre méthode de détermination des constantes apparentes en attribuant la moitié de l'incertitude sur la solubilité successivement à chacune d'entre elles. Nous avons simulé les variations au voisinage des valeurs expérimentales retenues. Nous avons obtenu: $\Delta K_s/K_s = 0,3\%$; $\Delta\beta_1/\beta_1 = 0,4\%$; $\Delta\beta_2/\beta_2 = 5\%$; $\Delta\beta_3/\beta_3 = 2\%$.

D'où: $K_s^0 = (1,696 \pm 0,004) \times 10^{-5}$; $K_1^0 = 40,3 \pm 0,2$; $K_2^0 = 47,2 \pm 3$; $K_3^0 = 420 \pm 10$.

Enthalpie libre standard de formation des complexes

Wagman et coll. [10] proposent des valeurs pour les enthalpies libres standard de formation des espèces ioniques intervenant dans cette étude. Soit la réaction



On a

$$\Delta_R G^0(T_0) = -RT_0 \ln(K_i^0) \quad (35)$$

$$\Delta_R G^0(T_0) = \Delta_f G^0(T_0)_{\text{PbCl}_{i(\text{aq})}^{(i-2)-}} - i \Delta_f G^0(T_0)_{\text{Cl}_{(\text{aq})}^-} - \Delta_f G^0(T_0)_{\text{Pb}_{(\text{aq})}^{2+}} \quad (36)$$

TABLEAU 4

Valeurs en J mol^{-1} des enthalpies libres standard de formation des complexes du plomb divalent à $T_0 = 298,15 \text{ K}$; $\Delta_R G^0(T_0)$ sont les enthalpies libres standard des réactions $\text{Pb}_{(\text{aq})}^{2+} + i \text{Cl}_{(\text{aq})}^- = \text{PbCl}_{i(\text{aq})}^{(i-2)-}$; $\Delta_f G^0(T_0)$ sont les enthalpies libres standard de formation des complexes $\text{PbCl}_{i(\text{aq})}^{(i-2)-}$

Complexe	$\Delta_R G^0(T_0)_{\text{exp.}}$	$\Delta_f G^0(T_0)_{\text{exp.}}$	$\Delta_f G^0(T_0)_{\text{NBS}}$
$\text{PbCl}_{(\text{aq})}^+$	-9163	-164820	-164810
$\text{PbCl}_{2(\text{aq})}$	-9555	-296440	-297160
$\text{PbCl}_{3(\text{aq})}^-$	-14974	-433084	-426300

avec

$$\Delta_f G^0(T_0)_{\text{Pb}_{(\text{aq})}^{2+}} = -24\,430 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta_f G^0(T_0)_{\text{Cl}_{(\text{aq})}^-} = -131\,228 \text{ J mol}^{-1}$$

Nous avons ainsi pu calculer les enthalpies libres standard de formation des complexes chlorés du plomb divalent à $T_0 = 298,15 \text{ K}$ (Tableau 4).

Nos valeurs sont proches des valeurs publiées par Wagman et coll. [10] pour les deux premiers complexes, mais l'écart est assez important pour ce qui concerne le complexe PbCl_3^- .

BIBLIOGRAPHIE

- 1 A.I. Vogel, Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, Longman, Londres, 1979.
- 2 G. Charlot, Chimie Analytique Quantitative, Masson, Paris, 1974.
- 3 J. Thomas, Thèse de 3ème Cycle, Université de Nancy I, 1976.
- 4 H.L. Clever et F.J. Johnston, J. Phys. Chem. Ref. Data, 9 (1980) 751.
- 5 R.M. Garrel et F.T. Gucker, Jr., Chem. Rev., 44 (1949) 117.
- 6 J.C. James, J. Am. Chem. Soc., 71 (1949) 3243.
- 7 G.H. Nancollas, J. Chem. Soc., (1955) 1458.
- 8 A.I. Biggs, H.N. Parton et R.A. Robinson, J. Am. Chem. Soc., 77 (1955) 5844.
- 9 A.K. Prasad et B. Prasad, J. Indian Chem. Soc., 57 (1980) 155.
- 10 D.W. Wagman, W.H. Evans et coll., J. Phys. Chem. Ref. Data, 11 (1982) Suppl. 2: The NBS Tables of Chemical Thermodynamic properties. Selected values for inorganic and C_1 and C_2 organic substances in SI units.