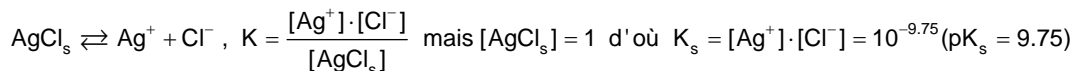


Précipitation et produit de solubilité

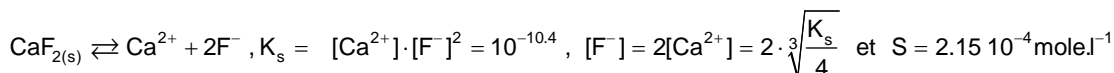
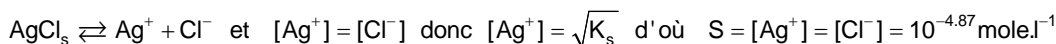


I - Produit de solubilité

Dans une solution saturée de chlorure d'argent, AgCl solide coexiste avec AgCl dissous (sous forme Ag⁺ et Cl⁻) :



1. Solubilité (dans l'eau pure).



2. Précipitation par excès de réactif

On prend une solution d'ions Ag⁺ et on ajoute des ions Cl⁻: comme $K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ la précipitation commence dès que $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \geq K_s$; la précipitation des ions Ag⁺ sera d'autant plus complète ($[\text{Ag}^+]$ petit) que $[\text{Cl}^-]$ sera grand.

• Effet d'ions communs - ions « étrangers » (ou passifs).

C'est le cas si l'on dissout AgCl dans une solution contenant déjà un composé très soluble d'un ion commun (KCl ou AgNO₃ par exemple) ; on constate que la solubilité de AgCl diminue.

Soit c la molarité initiale en KCl et $S_0 = [\text{Ag}^+]$ la solubilité dans l'eau pure de AgCl, la relation d'électroneutralité est : $[\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{Ag}^+] + [\text{K}^+] + [\text{H}^+]$, comme la solution est pratiquement neutre $[\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+] + [\text{K}^+] + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] \approx S + c$, et $K_{s0} = S(S + c)$ mais S est petit devant c , il reste : $K_{s0} \approx S \cdot c$. Pour $c = 10^{-2} \text{ mole.l}^{-1}$, on aura $S = 1.76 \cdot 10^{-8} \text{ mole.l}^{-1}$ au lieu de $1.33 \cdot 10^{-5} \text{ mole.l}^{-1}$.

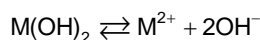
3. Application à la séparation par précipitation.

Dans le mélange équimoléculaire d'ions Be²⁺, Mg²⁺, Pb²⁺ et Fe²⁺ ($[\text{M}^{2+}]_{\text{initial}} = 1$), quels ions peut-on séparer en les précipitant sous forme d'hydroxyde ?

	Be(OH) ₂	Mg(OH) ₂	Pb(OH) ₂	Fe(OH) ₂
pK _s	21	11.15	16	15

⊕ Début de précipitation à $\frac{[\text{M}^{2+}]}{[\text{M(OH)}_2]} \geq 10^3$ ou $[\text{M}^{2+}] = 0.999 \approx 1$ donc $\text{pM}^{2+} = 0$

⊕ Fin de précipitation à $\frac{[\text{M}^{2+}]}{[\text{M(OH)}_2]} \geq 10^{-3}$ ou $[\text{M}^{2+}] \approx 0.001$ donc $\text{pM}^{2+} = 3$



$$K_s = [\text{M}^{2+}][\text{OH}^-]^2 \text{ et } K_e = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

$$[\text{M}^{2+}] = \frac{K_s \cdot [\text{H}^+]^2}{K_e^2} \text{ on en tire}$$

$$\text{pM}^{2+} = 2\text{pH} + \text{p}K_s - 28$$

Appliqué aux différents ions :

$$\text{pBe}^{2+} = 2\text{pH} - 7$$

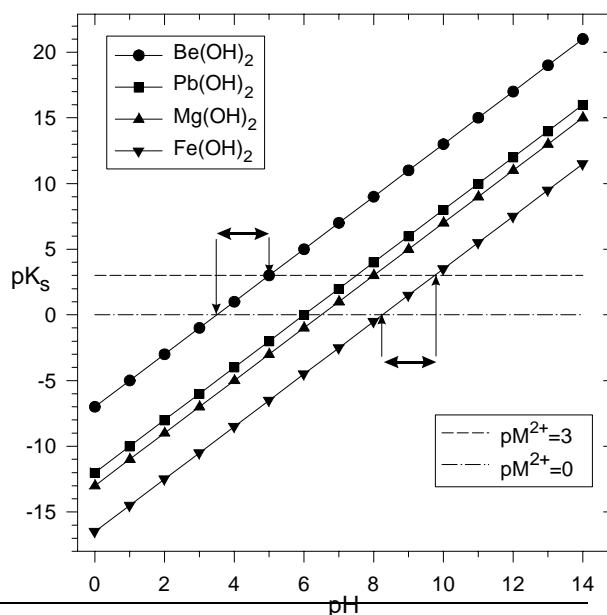
$$\text{pMg}^{2+} = 2\text{pH} - 16.85$$

$$\text{pPb}^{2+} = 2\text{pH} - 12$$

$$\text{pFe}^{2+} = 2\text{pH} - 13$$

On trace le graphe $\text{pM}^{2+} = f(\text{pH})$.

On peut séparer Be²⁺ (fin de précipitation avant celle de Pb²⁺), et Mg²⁺ (début de précipitation après la fin de précipitation de Fe²⁺).



II - Les complexes et la précipitation.

1. Diagrammes de distribution.

On considère un cation métallique M^{n+} et un ligand L qui forment des complexes successifs ML , ML_2 , ML_n . (constantes de dissociation successives K_{D_1} , K_{D_2} , ..., K_{D_n}). Les relations suivantes expriment la conservation de la matière et les coefficients de formation α de chacune des formes sous lesquelles on retrouve le cation M^{n+} :

$$[M] + \sum_{i=1}^n [ML_i] = c_0 \quad \text{et} \quad \alpha_0 = \frac{[M]}{c_0} ; \alpha_1 = \frac{[ML]}{c_0} ; \dots ; \alpha_n = \frac{[ML_n]}{c_0} \quad \text{avec} \quad \sum_{i=0}^n \alpha_i = 1$$

On tire : $[M] = \alpha_0 \cdot c_0$; $[ML] = \alpha_1 \cdot c_0$; ; $[ML_n] = \alpha_n \cdot c_0$

On reporte dans les K_{D_n} :

$$K_{D_1} = \frac{[M] \cdot [L]}{[ML]} = \frac{\alpha_0 \cdot [L]}{\alpha_1} \quad \text{il vient} \quad \alpha_1 = \frac{\alpha_0 \cdot [L]}{K_{D_1}}$$

$$K_{D_2} = \frac{[ML] \cdot [L]}{[ML_2]} = \frac{\alpha_1 \cdot [L]}{\alpha_2} \quad \alpha_2 = \frac{\alpha_0 \cdot [L]^2}{K_{D_1} \cdot K_{D_2}}$$

.....

$$K_{D_n} = \frac{[ML_{n-1}] \cdot [L]}{[ML_n]} = \frac{\alpha_{n-1} \cdot [L]}{\alpha_n} \quad \alpha_n = \frac{\alpha_0 \cdot [L]^n}{K_{D_1} \cdot K_{D_2} \cdot \dots \cdot K_{D_n}}$$

On peut alors écrire :

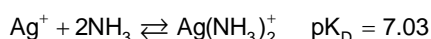
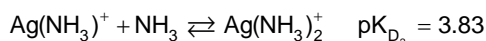
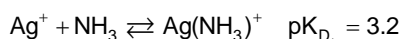
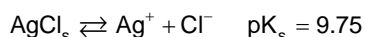
$$\alpha_0 = \frac{1}{1 + \frac{[L]}{K_{D_1}} + \frac{[L]^2}{K_{D_1} \cdot K_{D_2}} + \dots + \frac{[L]^n}{K_{D_1} \cdot K_{D_2} \cdot \dots \cdot K_{D_n}}} = \frac{1}{D} \quad ; \quad D = f(pL)$$

$$\alpha_1 = \frac{[L]}{K_{D_1} \cdot D} ; \alpha_2 = \frac{[L]^2}{K_{D_1} \cdot K_{D_2} \cdot D} ; \dots ; \alpha_n = \frac{[L]^n}{D \cdot \prod_{i=1}^n K_{D_i}} \quad \text{On pourrait tracer} \quad \alpha_i = f(pL)$$

2. Dissolution d'un précipité par complexation

- Exemple du chlorure d'argent en milieu ammoniacal (argenti-ammines) :

Si on ajoute à un précipité de chlorure d'argent $AgCl$ une quantité suffisante de NH_3 aqueux, le précipité disparaît par formation d'un ion complexe soluble :

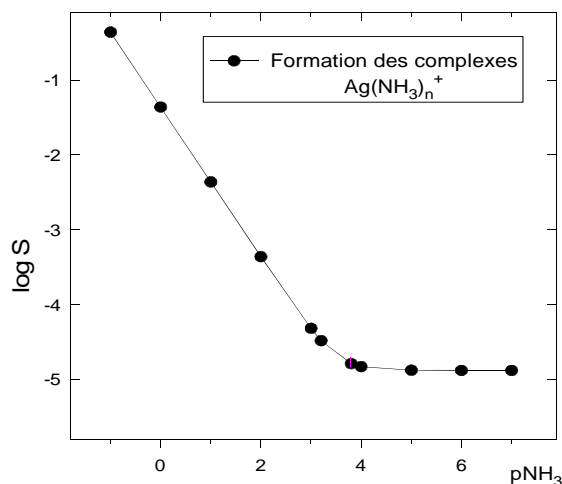


Solubilité : on peut étudier la variation de la solubilité S du chlorure d'argent avec la concentration en NH_3 . La solubilité S est égale à $[Ag^+_{total}]$ (concentration d'argent non précipité sous toutes ses formes) et/ou à $[Cl^-]$:

$$S = [Ag^+_{total}] = [Ag^+] + [Ag(NH_3)^+] + [Ag(NH_3)_2^+] = [Ag^+] \cdot \left\{ 1 + \frac{[Ag(NH_3)^+]}{[Ag^+]} + \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+]} \right\} = [Cl^-]$$

$$S^2 = [Ag^+_{total}] \cdot [Cl^-] = \underbrace{[Ag^+] \cdot [Cl^-]}_{K_s^0} \cdot \left\{ 1 + \frac{[NH_3]}{K_{D_1}} + \frac{[NH_3]^2}{K_{D_1} \cdot K_{D_2}} \right\}$$

$$\log S = \frac{1}{2} \left(\log \left(1 + \frac{[NH_3]}{K_{D_1}} + \frac{[NH_3]^2}{K_{D_1} \cdot K_{D_2}} \right) - pK_s^0 \right) \quad ; \quad \text{On trace} \quad \log S = f(pNH_3)$$



On constate bien que plus la concentration en NH₃ augmente (plus pNH₃ diminue), plus la solubilité d'AgCl augmente. On peut ainsi évaluer la quantité de NH₃ nécessaire à la dissolution d'une masse donnée de AgCl : (A. N. : pour pNH₃=0 ([NH₃]=1 mole/l) S=0.04 mole/l à comparer à la valeur trouvée en I - 1.).

Etude des coefficients de formation des complexes :

$pK_{D_1} = 3.2 ; pK_{D_2} = 3.83 ; A.N.: c_0 = 10^{-2} \text{ mole} \cdot l^{-1}$

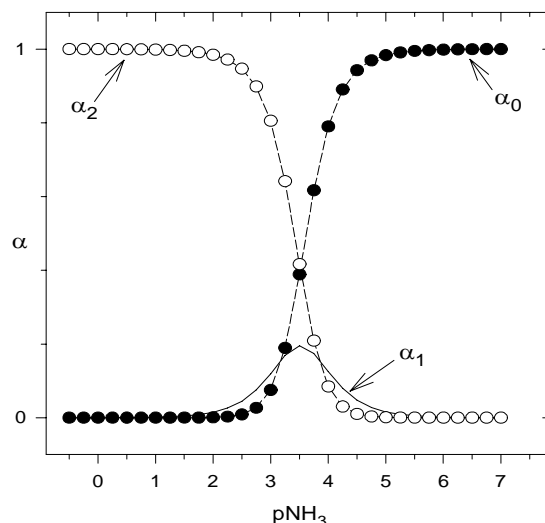
ici $D = 1 + \frac{[NH_3]}{K_{D_1}} + \frac{[NH_3]^2}{K_{D_1} \cdot K_{D_2}}$

$\alpha_0 = \frac{1}{D} \Leftrightarrow \left\{ \frac{[Ag^+]}{c_0} \right\}$

$\alpha_1 = \frac{[NH_3]}{D \cdot K_{D_1}} \Leftrightarrow \left\{ \frac{[Ag(NH_3)^+]}{c_0} \right\}$

$\alpha_2 = \frac{[NH_3]^2}{D \cdot K_{D_1} \cdot K_{D_2}} \Leftrightarrow \left\{ \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{c_0} \right\}$

Coefficients de formation des complexes Ag(NH₃)_n⁺



On constate que le complexe Ag(NH₃)⁺ participe peu ; dès que [NH₃] > 10⁻², l'argent se trouve sous la forme Ag(NH₃)₂⁺.

• Exemple du thiosulfate d'argent.

Les émulsions photographiques contiennent essentiellement des particules de AgBr dispersées dans de la gélatine. Les grains de AgBr touchés par un photon lors de l'exposition à la lumière subissent une réduction Ag⁺ + hv ⇌ Ag⁰, la phase de révélation consiste à transformer les zones initiées en Ag⁰. Cependant il reste de grandes quantités de AgBr (peu soluble pK_{s0} = 12.1) non exposé qui reste sensible à la lumière. Il est nécessaire de « fixer » (extraire puis récupérer) cet argent inutile et dommageable pour la conservation du film (c'est en même temps une bonne affaire). C'est la fixation. L'argent est complexé par l'ion thiosulfate S₂O₃²⁻ (le fixateur contient Na₂S₂O₃) qui forme des complexes solubles du type Ag(S₂O₃²⁻)_n⁽²ⁿ⁻¹⁾⁻ avec n=1, 2, 3 (respectivement pK_{D_n} = 8.82 , 4.64 et 0.69

Solubilité de l'argent (issu de AgBr_s) : un traitement analogue à celui réalisé pour AgCl en milieu ammoniacal, conduit à l'expression suivante de la solubilité :

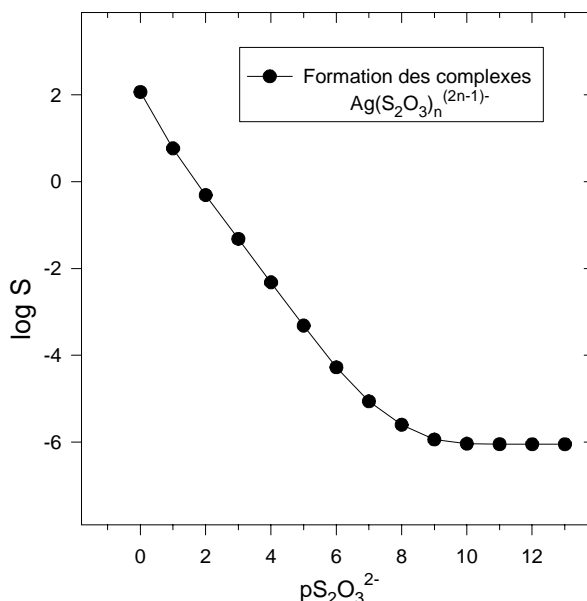
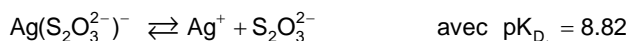
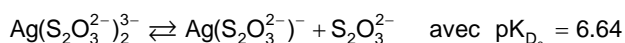
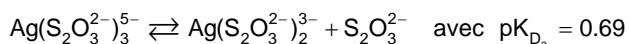
$\log S = \frac{1}{2} (\log(1 + \frac{[S_2O_3^{2-}]}{K_{D_1}} + \frac{[S_2O_3^{2-}]^2}{K_{D_1} \cdot K_{D_2}} + \frac{[S_2O_3^{2-}]^3}{K_{D_1} \cdot K_{D_2} \cdot K_{D_3}}) - pK_s^0) ; \text{ On trace } \log S = f(pS_2O_3^{2-})$

n	3	2	1
pK _D	0.69	6.64	8.82
S (mole/l)	13.8	1.55 10 ⁻⁵	1.03 10 ⁻⁶
S (AgBr g/l)	2594	9.0	2.40 10 ⁻⁴

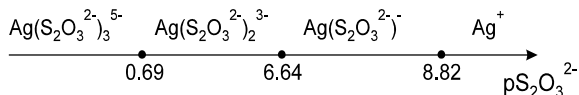
Sur le graphe et dans le tableau, on constate que la solubilité croît très vite dans l'intervalle 0.69-6.64 ; il faut utiliser une solution dont le pS₂O₃²⁻ ≈ 4 .

Domaines de prédominance : Cet exemple est une occasion de repratiquer la notion de domaine de prédominance au sens utilisé en acidimétrie (particule échangée : H⁺) mais ici la particule échangée est S₂O₃²⁻.

On peut écrire la suite des équilibres de dissociation des complexes (le pK_D est alors identique au pK_a). On aura :



On peut ainsi représenter les domaines de prédominance des 4 espèces présentes :

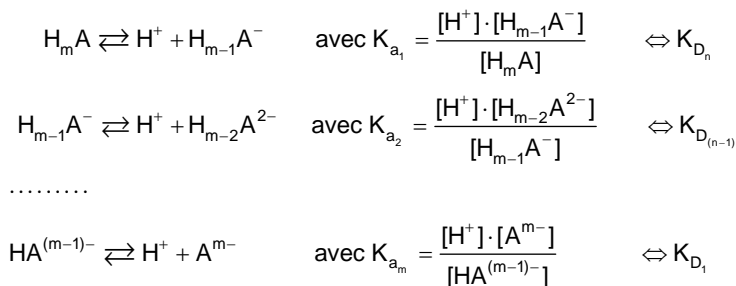


On vérifie qu'à $\text{pS}_2\text{O}_3^{2-} \approx 4$ l'argent se trouve alors solubilisé essentiellement sous forme $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_2^{-3}$.

La connaissance des domaines de prédominance complète celle de la solubilité qui reste cependant la grandeur la plus intéressante.

III - Influence du pH sur la solubilité d'un sel peu soluble.

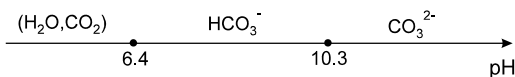
Si les espèces résultant de la dissolution du sel peu soluble ont des propriétés acido-basiques, la solubilité dépendra du pH. Dans le cas d'un sel $\text{M}_m\text{A}_n \rightleftharpoons m\text{M}^{n+} + n\text{A}^{m-}$, si A^{m-} est la base conjuguée d'un acide faible, les équilibres acido-basiques vont participer :



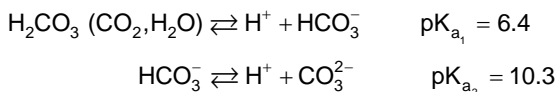
La solubilité du sel peut alors s'écrire : $S = \frac{[\text{M}^{n+}]}{m} = \frac{\sum_{i=0}^{i=m} [\text{H}_i\text{A}^{(m-i)-}]}{n}$ avec $K_s = [\text{M}^{n+}]^m \cdot [\text{A}^{m-}]^n$ tant que la solution est saturée. On remarquera l'analogie avec la complexation décrite au II (la particule est ici H^+).

1. Exemple des carbonates alcalino-terreux

	MgCO ₃	CaCO ₃	SrCO ₃	BaCO ₃
pK _s	5.0	8.32	10.0	8.30



Eau pure : on obtient l'expression de la solubilité en négligeant la formation du complexe $\text{Ca}(\text{HCO}_3^-)^+$:



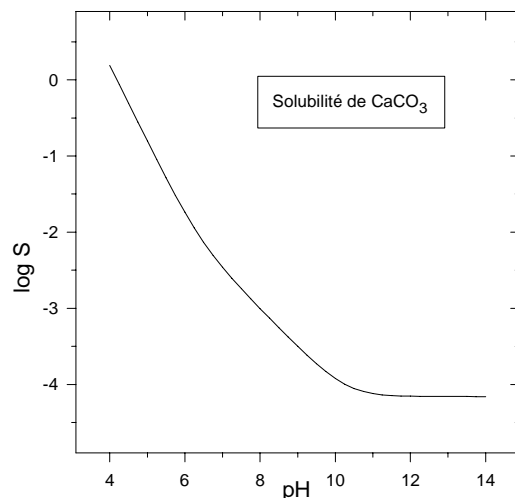
$$S = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]$$

$$\log S = \frac{1}{2} (\log(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a_2}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a_2} \cdot K_{a_1}}) - \text{p}K_s^0)$$

On trace $\log S = f(\text{pH})$ pour Ca^{2+}

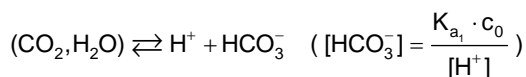
Valeurs de S aux $\text{p}K_a$ et au pH d'une eau carbonatée normale (non saturée en CO_2).

pH	5.5	6.4	10.3
S (mole/l)	0.05	$8.7 \cdot 10^{-3}$	$9.8 \cdot 10^{-5}$
S (CaCO ₃ g/l)	5.2	0.87	$9.8 \cdot 10^{-3}$



Eau saturée en CO_2 ; la concentration est imposée :

$$c_0 \approx [CO_2, H_2O] = 3.0 \text{ mole} \cdot l^{-1}, \text{ pH}=2.72.$$



la solubilité s'écrit : $S = [Ca^{2+}] + [Ca(HCO_3^-)^+]$; si on néglige

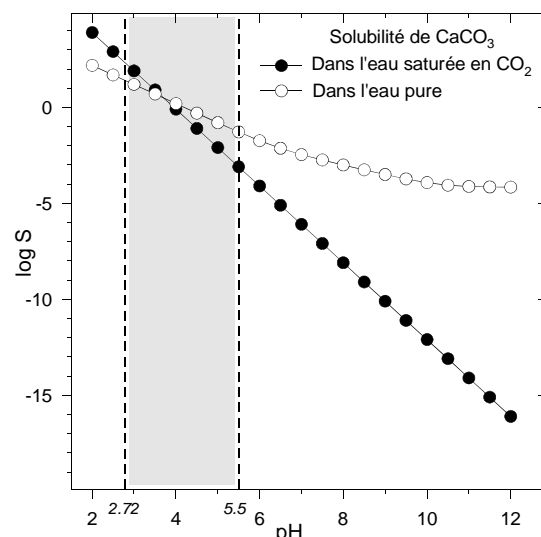
le complexe $Ca(HCO_3^-)^+$ alors :

$$S = [Ca^{2+}] = \frac{[H^+]^2 \cdot K_s}{K_{a_2} \cdot K_{a_1} \cdot c_0}$$

$$\log S = -2\text{pH} - \text{p}K_s + \text{p}K_{a_2} + \text{p}K_{a_1} - \log c_0$$

$$\log S = -2\text{pH} + 7.90$$

$$\text{on trace} \quad \log S = f(\text{pH})$$



La courbe de solubilité de $CaCO_3$ dans l'eau pure a été reportée avec celle obtenue en solution saturée en CO_2 .

L'eau pure carbonatée naturellement par le gaz carbonique de l'air a un $\text{pH} \approx 5.5$, la zone grisée représente le domaine de pH des eaux qui ont dissous du CO_2 (par barbotage de gaz) ou des ions HCO_3^- ou/et CO_3^{2-} en traversant des sols riches en carbonates minéraux. On peut faire les remarques suivantes :

- ◇ la dissolution de CO_2 dans l'eau provoque la diminution de la solubilité du calcaire (si on fait barboter du CO_2 dans une solution contenant des ions Ca^{2+} , on précipite $CaCO_3$).
- ◇ les eaux pétifiantes correspondent à l'intersection à $\text{pH}=2.72$ avec la courbe noire ; du CO_2 se dégageant (pour des raisons d'équilibre avec l'atmosphère, ou par choc) la concentration en CO_2 diminue, le pH augmente, la solubilité de $CaCO_3$ diminue : le calcaire se dépose.
- ◇ Pour dissoudre du calcaire, il faut diminuer le pH (attaque acide).

IV - La solubilité des sels.

	Solubilité	Exceptions
NO_3^-	Tous solubles, très hydratés	
Cl^-	solubles	$AgCl, Hg_2Cl_2, PbCl_2$
SO_4^{2-}	souvent solubles	sulfates alcalino-terreux et de plomb
CO_3^{2-}	insolubles	carbonates alcalins et d'ammonium
OH^-	insolubles	hydroxydes alcalins, $Sr(OH)_2, Ba(OH)_2, Ca(OH)_2$ est peu soluble,
S^{2-}	insolubles	sulfures alcalins, alcalino-terreux et d'ammonium

Un sel qualifié d'insoluble se caractérise par un $\text{p}K_s$ très grand.