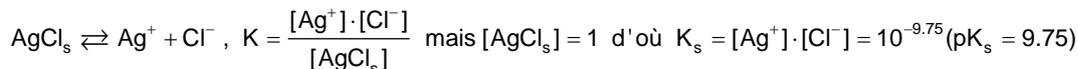


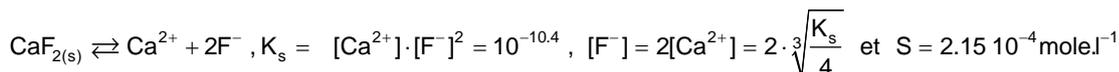
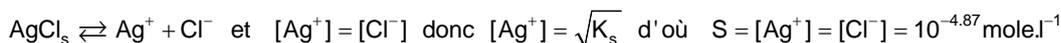
# Précipitation et produit de solubilité

## I - Produit de solubilité

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



### 1. Solubilité (dans l'eau pure).



### 2. Précipitation par excès de réactif

On prend une solution d'ions Ag<sup>+</sup> et on ajoute des ions Cl<sup>-</sup>: comme  $K_s = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$  la précipitation commence dès que  $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] \geq K_s$ ; la précipitation des ions Ag<sup>+</sup> sera d'autant plus complète ([Ag<sup>+</sup>] petit) que [Cl<sup>-</sup>] 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 AgNO<sub>3</sub> 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  $1.33 \cdot 10^{-5} \text{ mole.l}^{-1}$ .

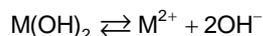
### 3. Application à la séparation par précipitation.

Dans le mélange équimoléculaire d'ions Be<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> et Fe<sup>2+</sup> ( $[M^{2+}]_{\text{initial}} = 1$ ), quels ions peut-on séparer en les précipitant sous forme d'hydroxyde ?

	Be(OH) <sub>2</sub>	Mg(OH) <sub>2</sub>	Pb(OH) <sub>2</sub>	Fe(OH) <sub>2</sub>
pK <sub>s</sub>	21	11.15	16	15

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

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



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

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

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

Appliqué aux différents ions :

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

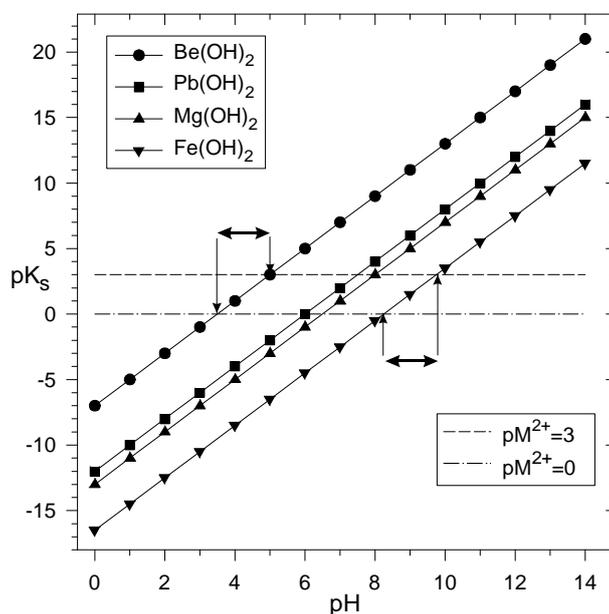
$$\text{pMg}^{2+} = 2\text{pH} - 16.85$$

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

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

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

On peut séparer Be<sup>2+</sup> (fin de précipitation avant celle de Pb<sup>2+</sup>), et Mg<sup>2+</sup> (début de précipitation après la fin de précipitation de Fe<sup>2+</sup>).



## 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  $ML, ML_2, \dots, ML_n$ . (constantes de dissociation successives  $K_{D_1}, K_{D_2}, \dots, K_{D_n}$ ). Les relations suivantes expriment la conservation de la matière et les coefficients de formation  $\alpha$  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 :

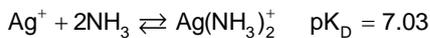
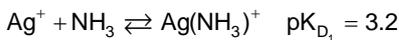
$$\alpha_0 = \frac{1}{1 + \frac{[L]}{K_{D_1}} + \frac{[L]^2}{K_{D_1} \cdot K_{D_2}} + \dots + \frac{[L]^n}{K_{D_1} \cdot K_{D_2} \cdot \dots \cdot K_{D_n}}} = \frac{1}{D} \quad ; \quad D = f(pL)$$

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

### 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 :

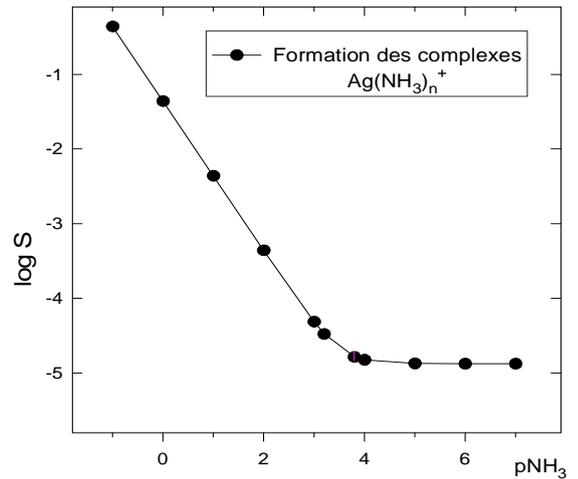


**Solubilité** : on peut étudier la variation de la solubilité  $S$  du chlorure d'argent avec la concentration en  $NH_3$ . La solubilité  $S$  est égale à  $[Ag^+_{total}]$  (concentration d'argent non précipité sous toutes ses formes) et/ou à  $[Cl^-]$  :

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

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

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



On constate bien que plus la concentration en NH<sub>3</sub> augmente (plus pNH<sub>3</sub> diminue), plus la solubilité d'AgCl augmente. On peut ainsi évaluer la quantité de NH<sub>3</sub> nécessaire à la dissolution d'une masse donnée de AgCl : (A. N. : pour pNH<sub>3</sub>=0 ([NH<sub>3</sub>]=1 mole/l) S=0.04 mole/l à comparer à la valeur trouvée en I - 1. ).

**Etude des coefficients de formation des complexes :**

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

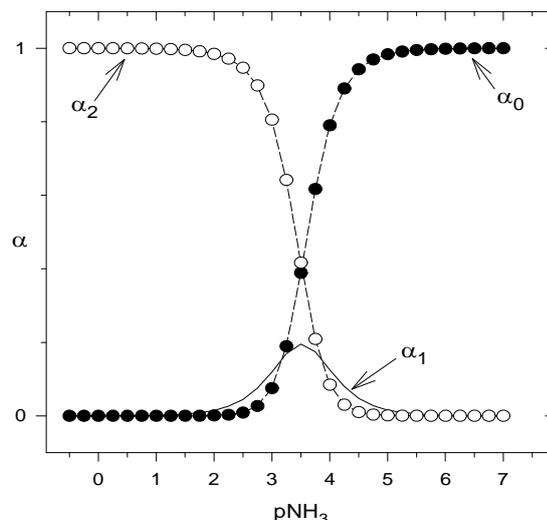
$$D = 1 + \frac{[NH_3]}{K_{D_1}} + \frac{[NH_3]^2}{K_{D_1} \cdot K_{D_2}}$$

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

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

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

Coefficients de formation des complexes Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub><sup>+</sup>



On constate que le complexe Ag(NH<sub>3</sub>)<sup>+</sup> participe peu ; dès que [NH<sub>3</sub>] > 10<sup>-2</sup>, l'argent se trouve sous la forme Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>.

• 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<sup>+</sup> + hv ⇌ Ag<sup>0</sup>, la phase de révélation consiste à transformer les zones initiées en Ag<sup>0</sup>. Cependant il reste de grandes quantités de AgBr (peu soluble pK<sub>s0</sub> = 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 S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> (le fixateur contient Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ) qui forme des complexes solubles du type Ag(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>)<sub>n</sub><sup>(2n-1)-</sup> avec n=1, 2, 3 (respectivement pK<sub>D<sub>n</sub></sub> = 8.82 , 4.64 et 0.69

**Solubilité** de l'argent (issu de AgBr<sub>s</sub>) : un traitement analogue à celui réalisé pour AgCl en milieu ammoniacal, conduit à l'expression suivante de la solubilité :

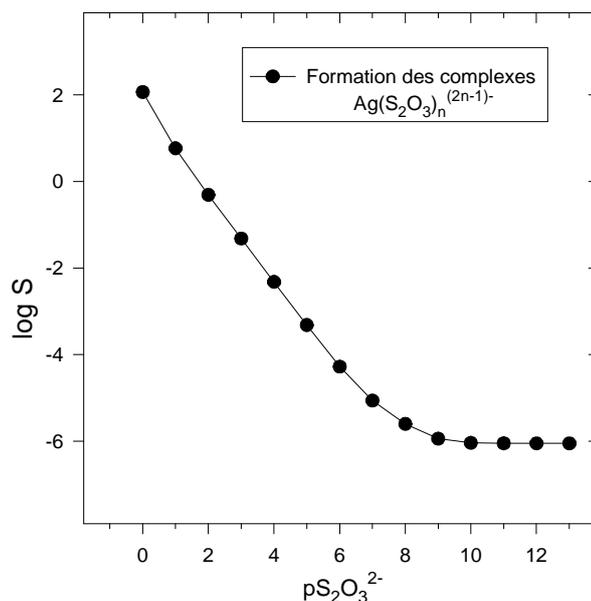
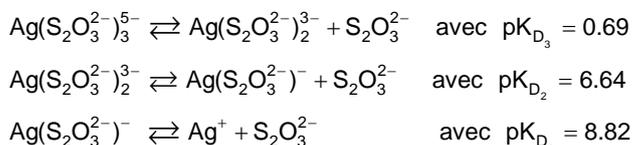
$$\log S = \frac{1}{2} \left( \log \left( 1 + \frac{[S_2O_3^{2-}]}{K_{D_1}} + \frac{[S_2O_3^{2-}]^2}{K_{D_1} \cdot K_{D_2}} + \frac{[S_2O_3^{2-}]^3}{K_{D_1} \cdot K_{D_2} \cdot K_{D_3}} \right) - pK_s^0 \right) ; \text{ On trace } \log S = f(pS_2O_3^{2-})$$

n	3	2	1
pK <sub>D</sub>	0.69	6.64	8.82
S (mole/l)	13.8	1.55 10 <sup>-5</sup>	1.03 10 <sup>-6</sup>
S (AgBr g/l)	2594	9.0	2.40 10 <sup>-4</sup>

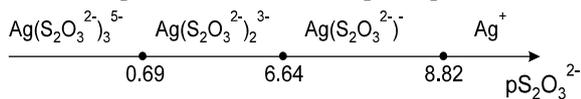
Sur le graphe et dans le tableau, on constate que la solubilité croît très vite dans l'intervalle 0.69-6.64 ; il faut utiliser une solution dont le pS<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> ≈ 4 .

**Domaines de prédominance :** Cet exemple est une occasion de repatiquer la notion de domaine de prédominance au sens utilisé en acidimétrie (particule échangée : H<sup>+</sup>) mais ici la particule échangée est S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>.

On peut écrire la suite des équilibres de dissociation des complexes (le pK<sub>D</sub> est alors identique au pK<sub>a</sub>). On aura :



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

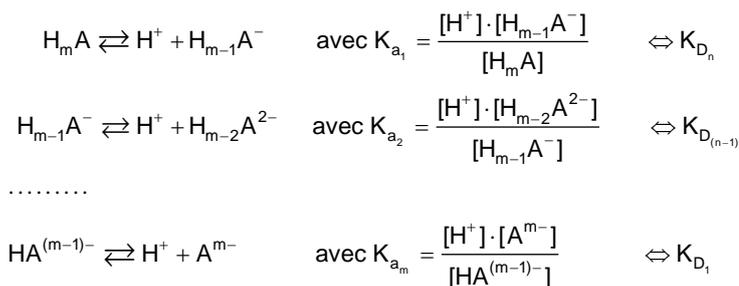


On vérifie qu'à  $\text{pS}_2\text{O}_3^{2-} \approx 4$  l'argent se trouve alors solubilisé essentiellement sous forme  $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_2^{-3}$ .

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.

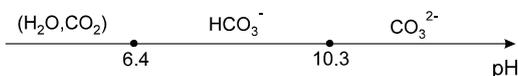
Si les espèces résultant de la dissolution du sel peu soluble ont des propriétés acido-basiques, la solubilité dépendra du pH. Dans le cas d'un sel  $\text{M}_m\text{A}_n \rightleftharpoons m\text{M}^{n+} + n\text{A}^{m-}$ , si  $\text{A}^{m-}$  est la base conjuguée d'un acide faible, les équilibres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



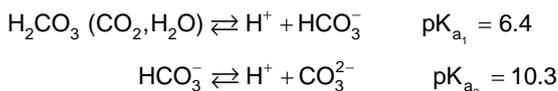
La solubilité du sel peut alors s'écrire :  $S = \frac{[\text{M}^{n+}]}{m} = \frac{\sum_{i=0}^{i=m} [\text{H}_i\text{A}^{(m-i)-}]}{n}$  avec  $K_s = [\text{M}^{n+}]^m \cdot [\text{A}^{m-}]^n$  tant que la solution est saturée. On remarquera l'analogie avec la complexation décrite au II (la particule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

#### 1. Exemple des carbonates alcalino-terreux

	MgCO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>	SrCO <sub>3</sub>	BaCO <sub>3</sub>
pK <sub>s</sub>	5.0	8.32	10.0	8.30



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



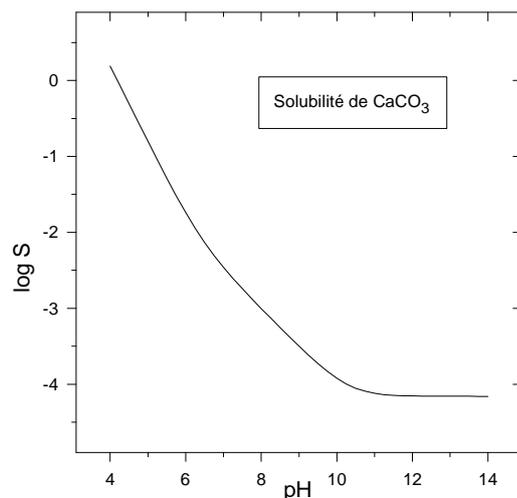
$$S = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]$$

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

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

Valeurs de S aux pK<sub>a</sub> et au pH d'une eau carbonatée normale (non saturée en CO<sub>2</sub>).

pH	5.5	6.4	10.3
S (mole/l)	0.05	8.7 10 <sup>-3</sup>	9.8 10 <sup>-5</sup>
S (CaCO <sub>3</sub> g/l)	5.2	0.87	9.8 10 <sup>-3</sup>



**Eau saturée en CO<sub>2</sub>**; la concentration est imposée :

$$c_0 \approx [\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}] = 3.0 \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1}, \text{pH} = 2.72.$$



la solubilité s'écrit :  $S = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Ca}(\text{HCO}_3^-)^+]$  ; si on néglige

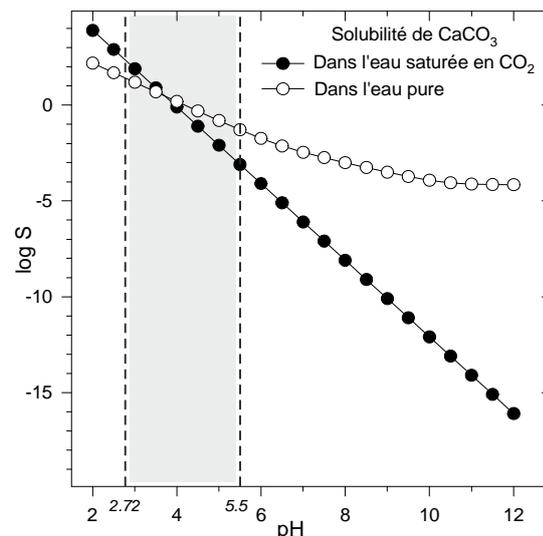
le complexe  $\text{Ca}(\text{HCO}_3^-)^+$  alors :

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

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

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

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



La courbe de solubilité de CaCO<sub>3</sub> dans l'eau pure a été reportée avec celle obtenue en solution saturée en CO<sub>2</sub>.

L'eau pure carbonatée naturellement par le gaz carbonique de l'air a un pH ≈ 5.5, la zone grisée représente le domaine de pH des eaux qui ont dissous du CO<sub>2</sub> (par barbotage de gaz) ou des ions HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ou/et CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> en traversant des sols riches en carbonates minéraux. On peut faire les remarques suivantes :

- ◇ la dissolution de CO<sub>2</sub> dans l'eau provoque la diminution de la solubilité du calcaire (si on fait barboter du CO<sub>2</sub> dans une solution contenant des ions Ca<sup>2+</sup>, on précipite CaCO<sub>3</sub>).
- ◇ les eaux pétifiantes correspondent à l'intersection à pH=2.72 avec la courbe noire ; du CO<sub>2</sub> se dégageant (pour des raisons d'équilibre avec l'atmosphère, ou par choc) la concentration en CO<sub>2</sub> diminue, le pH augmente, la solubilité de CaCO<sub>3</sub> diminue : le calcaire se dépose.
- ◇ Pour dissoudre du calcaire, il faut diminuer le pH (attaque acide).

#### IV - La solubilité des sels.

	Solubilité	Exceptions
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Tous solubles, très hydratés	
Cl <sup>-</sup>	solubles	AgCl, Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , PbCl <sub>2</sub>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	souvent solubles	sulfates alcalino-terreux et de plomb
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	insolubles	carbonates alcalins et d'ammonium
OH <sup>-</sup>	insolubles	hydroxydes alcalins, Sr(OH) <sub>2</sub> , Ba(OH) <sub>2</sub> , Ca(OH) <sub>2</sub> est peu soluble,
S <sup>2-</sup>	insolubles	sulfures alcalins, alcalino-terreux et d'ammonium

Un sel qualifié d'insoluble se caractérise par un pK<sub>s</sub> très grand.