

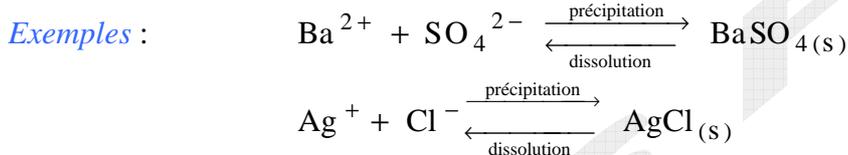
Précipitation - Produit de solubilité

A – Introduction :

Lors de l'addition de certains ions (OH^- , Cl^- , ...) dans une solution contenant des cations métalliques, nous constatons qu'il apparaît une phase solide.

L'apparition d'un solide, à partir des ions en solution, constitue une réaction de précipitation (on dit « le solide précipite »).

Lorsque la solution est au contact du solide, on obtient un état **d'équilibre chimique** hétérogène : la solution aqueuse qui coexiste avec le solide cristallisé est dite « saturée » (à la température considérée).



B - Constante d'équilibre : le produit de solubilité :

1°) Définition :

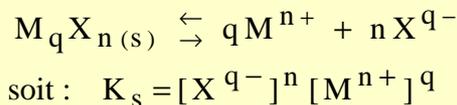
Soit la réaction de dissolution suivante : $\text{M}_q\text{X}_n(\text{s}) \rightleftharpoons q\text{M}^{n+} + n\text{X}^{q-}$

M^{n+} est un ion chargé positivement; charge : $+ne$ (c'est, par exemple, un cation métallique).

X^{q-} est un anion (ion chargé négativement); il est échangé entre le cation et le solide (c'est le ligand).

Attention ! L'électroneutralité du solide comme celle de la solution impose une écriture très stricte des coefficients stoechiométriques.

Le produit de solubilité K_s du solide $\text{M}_q\text{X}_n(\text{s})$ correspond à la constante d'équilibre de la réaction de dissolution de ce solide :



Remarque 1 : Le produit de solubilité est sans dimension.

Remarque 2 : Les produits de solubilité ont des valeurs faibles, souvent exprimées sous la forme 10^{-x} , ce qui justifie l'emploi fréquent du $\text{p}K_s$.

$$\text{p}K_s = -\log K_s \quad \text{donc} \quad K_s = 10^{-\text{p}K_s}$$

Remarque 3 : Pour utiliser le modèle du produit de solubilité, il ne faut pas utiliser de solutions trop concentrées ! Dans le cas contraire, il faut remplacer les concentrations molaires par les activités des ions..

2°) Quelques ordres de grandeur :

A 25°C *, on a :

Solubilité croissante →

Solides	$\text{AgI}(\text{s})$	$\text{AgCl}(\text{s})$	$\text{CaCO}_3(\text{s})$
$\text{p}K_s$	16,1	9,8	8,3
K_s	$\cong 7,94 \times 10^{-17}$	$\cong 1,58 \times 10^{-10}$	$\cong 5,01 \times 10^{-9}$

* Le produit de solubilité d'un solide dépend de la température !

C - Solubilité d'un solide :

1°) Définition :

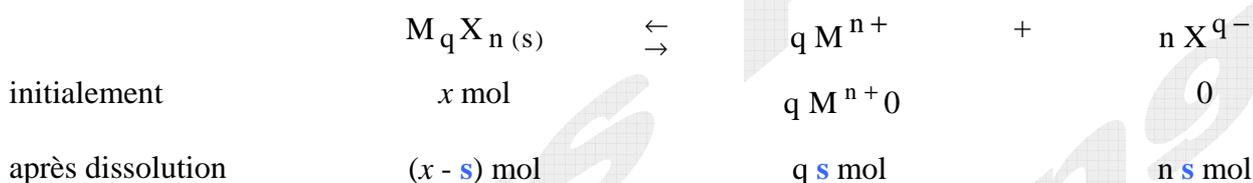
La solubilité molaire d'un solide ionique est définie comme la quantité maximale de ce solide qu'on peut dissoudre par litre de solution.

Elle s'exprime en mol.L^{-1} .

2°) Conséquences :

Dans un litre d'eau pure, on introduit x mol du solide ionique $M_q X_n(s)$. Soit s la solubilité du solide.

En utilisant la définition ci-dessus, on peut établir le tableau de moles qui suit :



Les concentrations molaires des ions s'écrivent : $[M^{n+}] = q s$ et $[X^{q-}] = n s$

Le produit de solubilité s'écrit alors : $K_s = (q s)^q (n s)^n$

On obtient :

$$s^{n+q} = \frac{K_s}{q^q n^n}$$

3°) Exercice résolu :

Calculer la solubilité s du chlorure d'argent, à 298 K, dans les deux cas suivants :

- dans l'eau pure ;
- dans une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C = 1 \text{ mol.L}^{-1}$

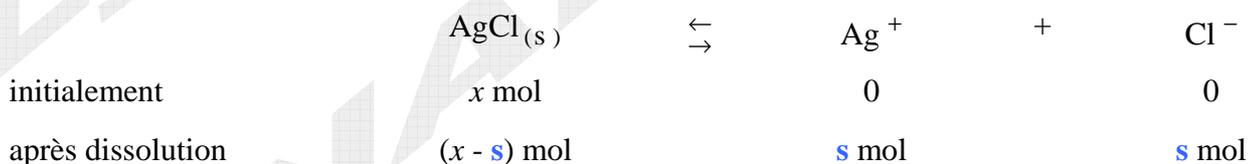
Comparer les deux solubilités et conclure.

On donne : $pK_s(\text{AgCl}) = 9,8$

Résolution :

- Solubilité du chlorure d'argent dans l'eau pure :

Soit x la quantité (en mol) de chlorure d'argent que l'on introduit dans un litre d'eau pure. La solubilité s du chlorure d'argent est la quantité maximale de ce solide qui passe en solution.



Le produit de solubilité du chlorure d'argent s'écrit : $K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$

Compte tenu du bilan molaire ci-dessus, on peut écrire : $K_s = s^2$

On obtient : $s = \sqrt{K_s} \cong 1,26 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

- Solubilité du chlorure d'argent dans la solution d'acide chlorhydrique :

Soit x la quantité de chlorure d'argent que l'on introduit dans un litre de solution. La solubilité s du chlorure d'argent est la quantité maximale de ce solide qui passe en solution.

Un litre de solution d'acide chlorhydrique de concentration $C = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ comporte 1 mol d'ions chlorure.

	$\text{AgCl}_{(s)}$	\rightleftharpoons	Ag^+	+	Cl^-
initialement	$x \text{ mol}$		0		1 mol
après dissolution	$(x - s) \text{ mol}$		$s \text{ mol}$		$(1 + s) \text{ mol}$

Le produit de solubilité du chlorure d'argent s'écrit : $K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$

Compte tenu du bilan molaire ci-dessus, on peut écrire : $K_s = s(s + 1)$

On obtient : $s \cong K_s$ (on néglige s devant 1) soit $s \cong 1,58 \times 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$

Conclusion : La solubilité du chlorure d'argent diminue fortement dans une solution contenant initialement des ions chlorure ! Il en serait de même dans une solution qui contiendrait initialement des ions argent !

D - Conditions de précipitation et de non précipitation

1°) Généralités :

Soit une solution de concentration C_i en ions métalliques M^{n+} .

On ajoute, **progressivement**, dans cette solution, l'anion X^{q-} .

On distingue, alors, deux situations :

- La solution reste limpide ; il n'y a pas de précipité ; la solution n'est donc pas saturée.

Condition de non précipitation : $[M^{n+}]^q [X^{q-}]^n < K_s$

- La solution est saturée ; il y a existence d'un précipité.

Condition de précipitation : $[M^{n+}]^q [X^{q-}]^n = K_s$

2°) Domaine d'existence du précipité :

Plaçons-nous à la limite de précipitation (le précipité apparaît).

Dans ce cas, on a : $[M^{n+}] \cong C_i$ (à la dilution près ! mais celle-ci est très faible !)

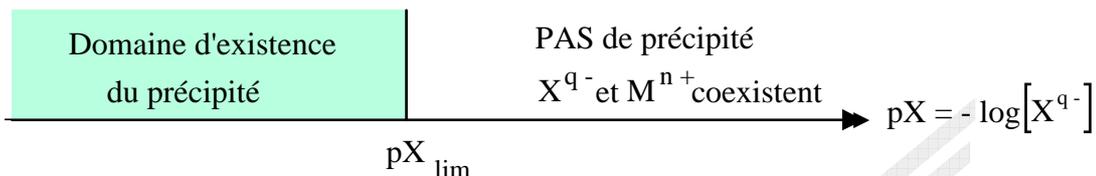
On a donc : $C_i^q [X^{q-}]^n \cong K_s$; on en tire : $[X^{q-}]_{\text{lim}}^n = \frac{K_s}{C_i^q}$

On passe aux logarithmes : $-n \log [X^{q-}]_{\text{lim}} = -\log K_s + q \log C_i$

On pose : $pX_{\text{lim}} = -\log [X^{q-}]_{\text{lim}}$ et on obtient : $pX_{\text{lim}} = \frac{1}{n} (pK_s + q \log C_i)$

Le domaine d'existence du précipité s'obtient alors simplement le long d'un axe croissant en $pX = -\log [X^{q-}]$

Diagramme d'existence du précipité :

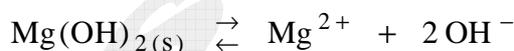


3°) Exercice résolu :

Déterminer le domaine d'existence de l'hydroxyde de magnésium de formule $\text{Mg(OH)}_{2(s)}$, en fonction du pOH, dans une solution de concentration initiale en ions magnésium égale à $C = [\text{Mg}^{2+}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

On donne : $K_s(\text{Mg(OH)}_{2(s)}) = 10^{-11}$.

Résolution :



Quand le précipité existe, on a : $K_s = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2$

Plaçons-nous à la limite de précipitation (c'est-à-dire quand le précipité commence à apparaître).

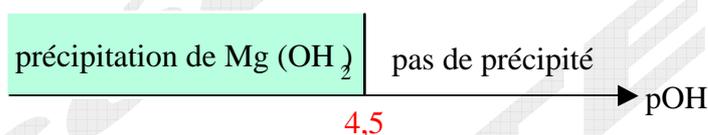
La concentration en ions magnésium est alors voisine de C (la dilution est très faible).

$$\text{On a, donc : } K_s \cong C[\text{OH}^-]_{\text{lim}}^2$$

Le précipité commence à apparaître pour $\text{p}K_s = -\log C - 2 \log [\text{OH}^-]_{\text{lim}}$ soit :

$$(\text{pOH})_{\text{lim}} = \frac{1}{2} (\text{p}K_s + \log C)$$

Diagramme d'existence du précipité :



Remarque : le domaine d'existence est souvent donné en fonction du pH : $\text{pH} + \text{pOH} = 14$



E – Étude de la solubilité du carbonate de calcium dans l'eau :

1°) Position du problème :

On étudie la dissolution de n moles de carbonate de calcium dans un volume V d'eau, à la température T et à la pression p.

HYP 1 : On suppose que la phase liquide est en équilibre avec la phase gazeuse en ce qui concerne les échanges de dioxyde de carbone.

HYP 2 : Les activités des ions sont pratiquement égales aux concentrations molaires des ions.

Réaction de dissolution : $\text{CaCO}_{3(s)} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$ (réaction 1)

On se place à la limite de précipitation ; on a : $[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = K_s$ (relation 1)

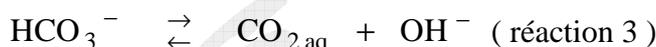
L'ion carbonate (CO_3^{2-}) est la base conjuguée de l'ion hydrogénocarbonate ; il réagit avec l'eau suivant la réaction dont le bilan est indiqué ci-dessous :



La constante d'acidité du couple ($\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$) s'écrit :

$$K_2(\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad (\text{relation 2})$$

L'ion hydrogénocarbonate (HCO_3^-) est la base conjuguée du couple ($\text{CO}_{2\text{aq}} / \text{HCO}_3^-$) ; il réagit avec l'eau suivant la réaction 3 :



La constante d'acidité du couple ($\text{CO}_{2\text{aq}} / \text{HCO}_3^-$) s'écrit :

$$K_1(\text{CO}_{2\text{aq}} / \text{HCO}_3^-) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_{2\text{aq}}]} \quad (\text{relation 3})$$

L'eau est, elle-même le siège d'un équilibre : $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^-$

La constante de cet équilibre (appelé produit ionique de l'eau) est : $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_e$ (relation 4)

La solubilité s du carbonate de calcium représente la quantité maximale de ce solide que l'on peut dissoudre dans le volume V d'eau, à la température T .

La solubilité s , compte tenu du bilan de la réaction 1, vaut :

$$s = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (\text{relation A})$$

En faisant intervenir les constantes d'acidité des couples et le produit de solubilité du carbonate de calcium, on peut écrire, successivement :

$$s = [\text{Ca}^{2+}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-]}{K_1} + \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{K_2} + \frac{K_s}{[\text{Ca}^{2+}]}$$
$$s = [\text{Ca}^{2+}] = \frac{K_s}{[\text{Ca}^{2+}]} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_1 K_2} + \frac{K_s}{[\text{Ca}^{2+}]} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_2} + \frac{K_s}{[\text{Ca}^{2+}]}$$

et, enfin : $[\text{Ca}^{2+}]^2 = s^2 = K_s \left[\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_1 K_2} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_2} + 1 \right]$

2°) Calculs :

Conformément à la relation ci-dessus, la solubilité du carbonate de calcium dépend du pH de la solution. Il est plus simple, dans ce cas, d'étudier le pS du carbonate de calcium en fonction du pH. Les domaines de prédominance des espèces CO_2 , HCO_3^- et CO_3^{2-} étant relativement bien délimités, nous nous placerons, successivement, dans chacun de ces domaines.

Rappels : $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$; $\text{pS} = -\log s$; $\text{pK}_1 = -\log K_1$ et $\text{pK}_2 = -\log K_2$

A la température de 25°C : $\text{pK}_1 = 6,35$; $\text{pK}_2 = 10,35$; $\text{pK}_s = 8,4$; $\text{pK}_e = 14$

Le dioxyde de carbone, à saturation, a une concentration maximale de $3,4 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Diagramme de prédominance des espèces CO_2 , HCO_3^- et CO_3^{2-} (à 25°C) :



Remarque importante : les constantes d'équilibre et la solubilité du dioxyde de carbone dépendent toutes de la température !

□ Dans le domaine de prédominance des ions carbonate : (la solubilité est notée s_3)

$$[\text{Ca}^{2+}]^2 = s_3^2 = K_s [\text{termes négligeables} + 1] \text{ d'où l'on tire : } 2 \text{ pS}_3 \cong \text{pK}_s$$

□ Dans le domaine de prédominance des ions hydrogénocarbonate : (la solubilité est notée s_2)

$$[\text{Ca}^{2+}]^2 = s_2^2 = K_s \left[\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_2} + \text{termes négligeables} \right] \text{ d'où l'on tire :}$$

$$2 \text{ pS}_2 \cong \text{pK}_s + \text{pH} - \text{pK}_2$$

□ Dans le domaine de prédominance du dioxyde de carbone : (la solubilité est notée s_1)

$$[\text{Ca}^{2+}]^2 = s_1^2 = K_s \left[\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_2 K_1} + \text{termes négligeables} \right] \text{ d'où l'on tire :}$$

$$2 \text{ pS}_1 \cong \text{pK}_s + 2 \text{ pH} - \text{pK}_2 - \text{pK}_1$$

La concentration maximale en dioxyde de carbone limite la solubilité à une valeur pS_{\min} telle que :

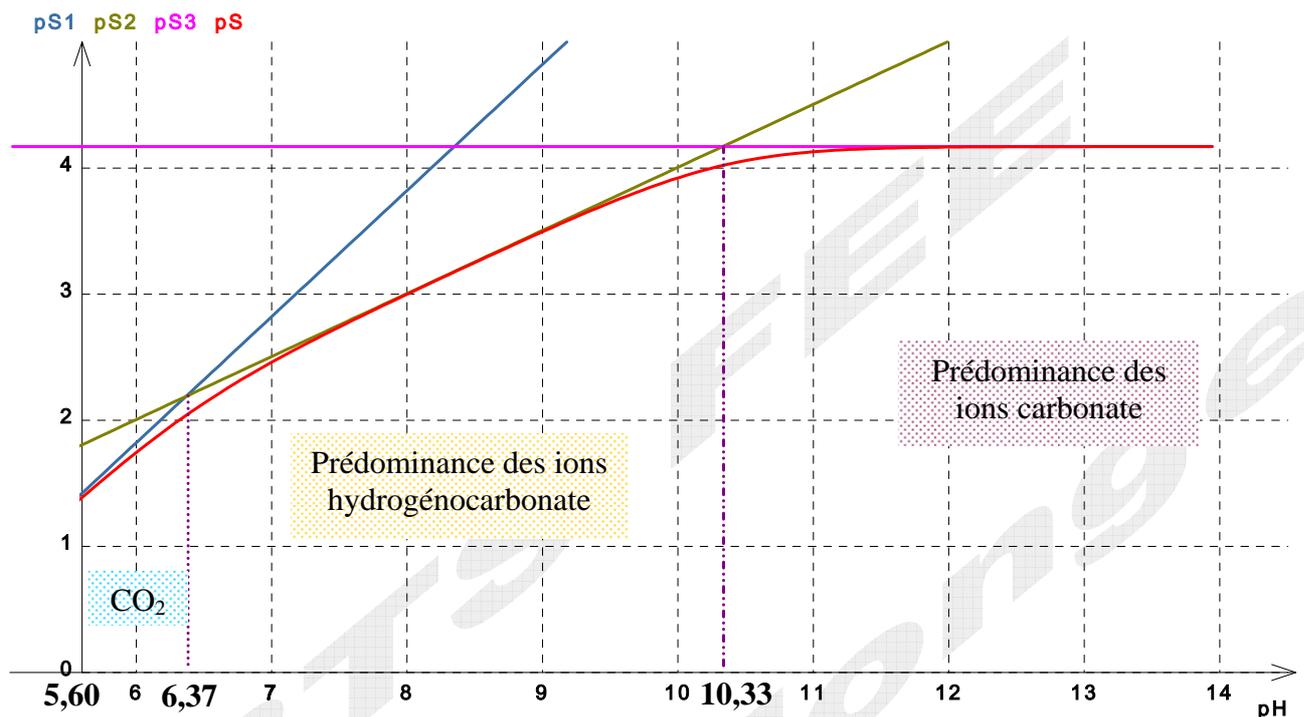
$$\text{pS}_{\min} \cong -\log[\text{CO}_2]_{\max} \text{ soit : } \text{pS}_{\min} \cong 1,5 \text{ ce qui correspond à un pH de } 5,61 \text{ environ.}$$

3°) *Diagrammes de solubilité* :

Sur le premier diagramme apparaissent les zones de prédominance des espèces dioxyde de carbone, ions carbonate et ions hydrogénocarbonate. Le pS du carbonate de calcium est représenté **en rouge**.

Le deuxième diagramme montre l'évolution de pS en fonction de la température pour des pH compris entre 7 et 10.

θ (en $^\circ\text{C}$)	pK_1	pK_2	pK_e	pK_s
0	6,583	10,63	14,94	8,022
25	6,368	10,33	14,00	8,341
50	6,296	10,17	13,26	8,625



Conclusion :

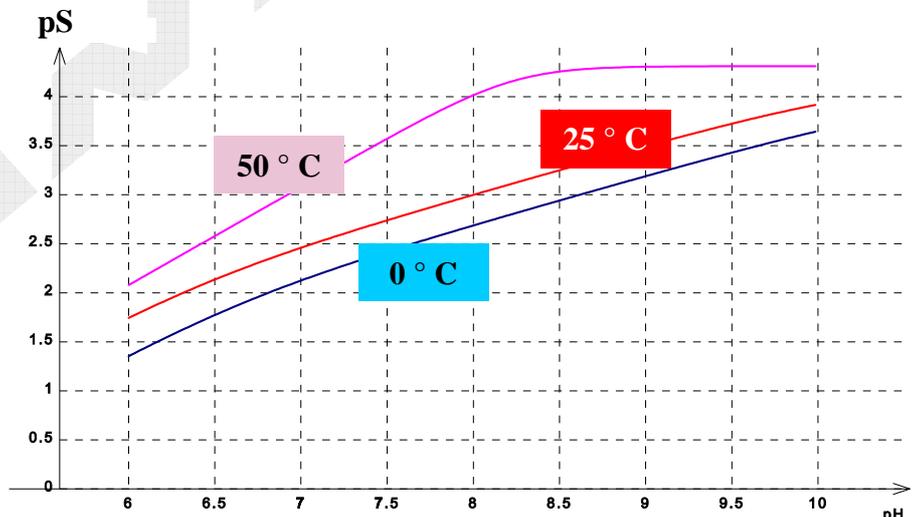
- La solubilité du carbonate de calcium est meilleure lorsque le pH de la solution est faible.

Cependant, pour éviter d'avoir une eau trop agressive (trop riche en dioxyde de carbone), tout en évitant la précipitation de carbonate de calcium (eau entartrante), il faut se placer dans le domaine de prédominance des ions hydrogencarbonate soit, en première approximation, entre les pH « extrêmes » de 6,37 et 10,33 .. à 25 °C (voir l'équilibre d'une eau).

- La décarbonatation de l'eau peut se faire de deux manières différentes :

- Précipitation de carbonate de calcium par élévation du pH du milieu ; on ajoute, à l'eau à traiter, de la chaux ou de la soude.
- Élimination du dioxyde de carbone par diminution du pH du milieu ; on ajoute, à l'eau à traiter, de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique.

Évolution de pS avec la température :



Conclusion : L'élévation de la température favorise la précipitation du carbonate de calcium.

F – Conséquence de la faible solubilité des carbonates ; duretés d'une eau :

La dureté totale se décompose en deux parties :

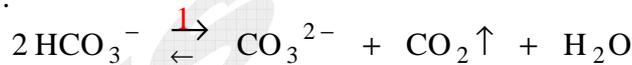
□ La dureté permanente

La dureté permanente représente la dureté résiduelle, après ébullition, donc après décomposition, à chaud, des bicarbonates de calcium et de magnésium. Cette dureté résiduelle est liée à la présence simultanée d'ions calcium (et d'ions magnésium) et d'ions chlorure et/ou d'ions sulfate.

En effet, le sulfate de magnésium, le chlorure de calcium (ou de magnésium) sont des sels très solubles même à chaud. Le sulfate de calcium est, quant à lui, plus soluble dans l'eau que le carbonate de calcium.

□ La dureté temporaire

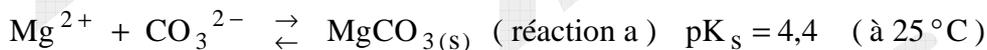
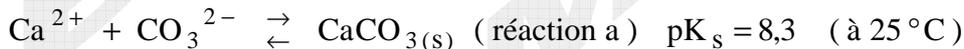
La dureté temporaire correspond à la présence simultanée d'ions hydrogencarbonate et d'ions calcium (ou magnésium). A chaud, les hydrogencarbonates de calcium (ou de magnésium) se décomposent suivant les bilans ci-dessous :



Le dégagement de dioxyde de carbone déplace largement l'équilibre dans le sens **1**.

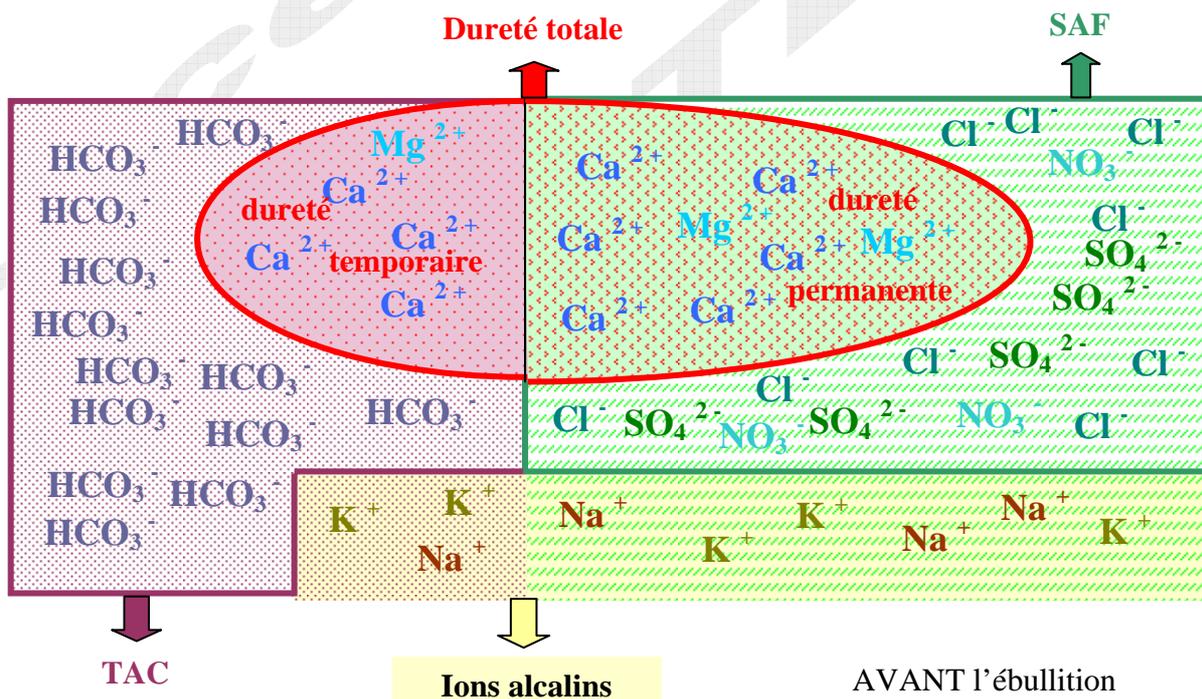
Les ions calcium (ou magnésium) et les ions carbonate précipitent car les carbonates de calcium et de magnésium sont peu solubles dans l'eau. La « disparition » des ions carbonate de la solution contribue aussi à rendre la réaction de décomposition précédente quasi-totale (sens **1**).

Réactions de précipitation :



On constate que l'abaissement de la dureté s'accompagne d'un abaissement du TAC.....

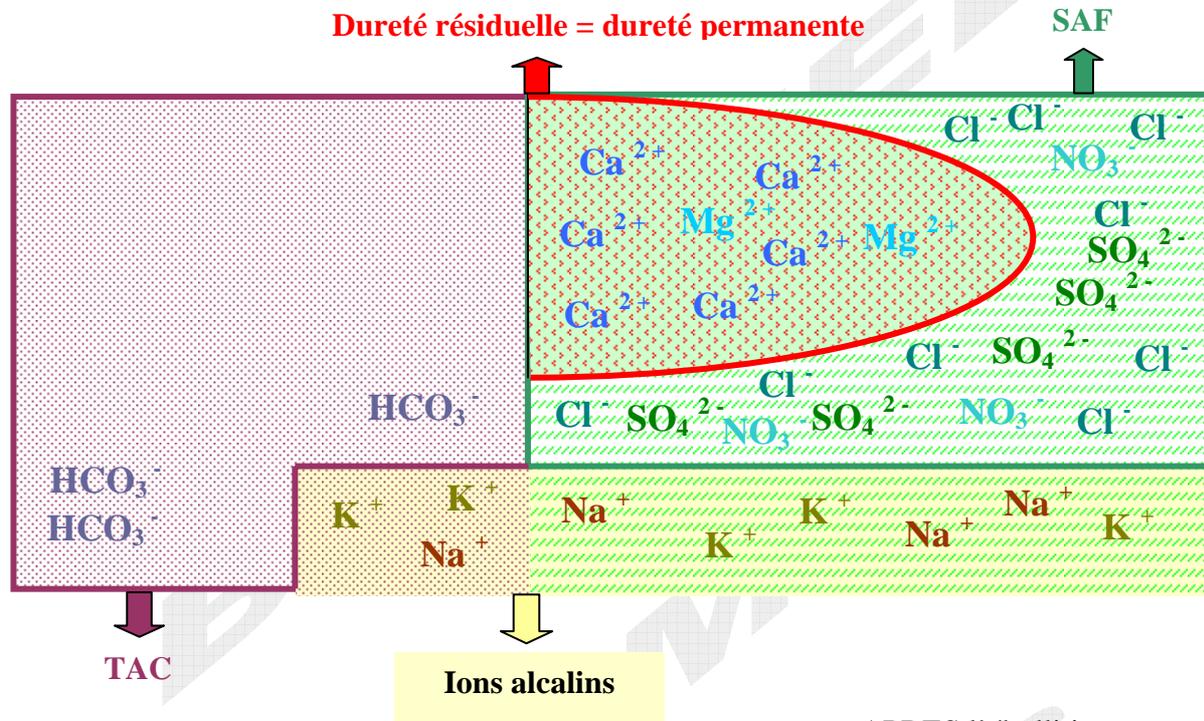
Si les ions potassium et sodium sont en faible quantité, les ions hydrogencarbonate sont pratiquement tous décomposés et le TAC final devient quasiment nul ! Dans ce cas, il y a égalité entre le TAC initial et la dureté temporaire. Ce raisonnement se suit bien en considérant le schéma représentant la minéralisation (simplifiée) d'une eau (ci-dessous).



Remarque 1 : Dans ce schéma, on a considéré que le TAC était dû essentiellement à la présence d'ions hydrogencarbonate ce qui représente le cas le plus fréquent (pH compris entre 6,37 et 10,33, 25 °C).

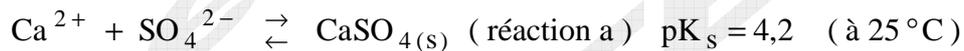
Remarque 2 : Pour cette eau dont la minéralisation est simplifiée, on a :

$$\text{Titre des alcalins} + \text{TH} = \text{TAC} + \text{SAF}$$



APRES l'ébullition

Remarque 3 : Le sulfate de calcium n'est pas très soluble dans l'eau. Une ébullition prolongée élimine aussi des ions sulfate et calcium de la solution par précipitation de sulfate de calcium mais ce phénomène reste assez marginal si la concentration en ions sulfate reste assez faible.



La solubilité du sulfate de magnésium est, en revanche, excellente.