

S. IV - PRÉCIPITÉS

1. Notion(s) de “solubilité”

1.1. Solubilité au sens strict

• Un soluté (noté ici “Sol”), est soluble au sens strict s'il peut se dissoudre sans dissociation ni association : $\text{Sol} \rightarrow \text{Sol}_{\text{aq}}$ (on se limite ici à la solubilité, dans l'eau, de composés à l'état solide).

C'est le cas par exemple pour des molécules comme le saccharose, ou des composés “ioniques” comme AgCl (très légèrement soluble sous forme de complexe $\{\text{AgCl}\}$).

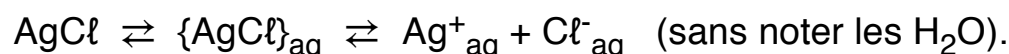
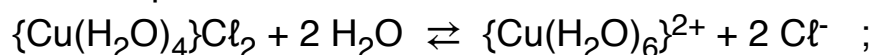
• Certains composés sont très solubles au sens strict (voire en toutes proportions), mais dans de très nombreux cas la solubilité est limitée par une concentration maximum.

Si on met le soluté en excès, il s'établit un équilibre : $\text{Sol} \rightleftharpoons \text{Sol}_{\text{aq}}$ dont la constante est : $S_0 = [\text{Sol}_{\text{aq}}]$ (avec dégénérescence puisque l'activité chimique du soluté non dissous est constante, tant qu'il y en a).

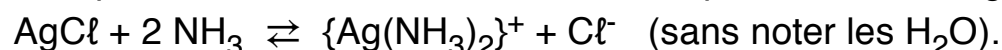
Au contraire, si on met le soluté en défaut, tout se dissout et $[\text{Sol}_{\text{aq}}] < S_0$ (il n'y a alors pas d'équilibre).

1.2. Solubilité au sens large ; produit de solubilité

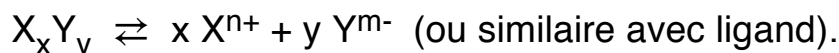
• Certains composés sont solubles sous forme dissociée :



D'autres espèces sont solubles sous forme complexée avec un ligand :



• On considère ici la solubilité au sens large, généralement nettement supérieure à celle au sens strict, et on est ainsi amené à considérer les équilibres directs entre le solide et les espèces dissoutes sous forme dissociée :



On appelle “produit de solubilité” (par opposition à la constante d’équilibre de solubilité stricte) la constante de dissociation : $K_s = [X^{n+}]^x [Y^{m-}]^y$.

☞ remarque : comme pour la solubilité au sens strict, ces relations ne sont vérifiées que s’il y a équilibre (avec un excès de solide non dissous).

• Ainsi, par exemple : $AgCl \rightleftharpoons \{AgCl\}_{aq}$ a pour constante $S_0 = 1,25 \cdot 10^{-7}$ et $\{AgCl\}_{aq} \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$ a pour constante $K_d = 1,4 \cdot 10^{-3}$, donc :

$$K_s = K_d S_0 = 1,75 \cdot 10^{-10} \quad (pK_s = pK_d + pS_0 = 9,75).$$

Si on met $AgCl$ en solution dans l'eau, il peut s'en dissoudre :

♦ au sens strict : $\{AgCl\} = S_0 = 1,25 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ (négligeable) ;

♦ sous forme dissociée : $[Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{K_s} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$;

donc la solubilité est $S \approx \sqrt{K_s} \gg S_0$ (et encore plus en présence de NH_3).

☞ remarque : ce cas est assez général pour les composés ioniques ; quand elle est possible, la solubilité au sens large est souvent prépondérante et on néglige la solubilité au sens strict.

• De façon analogue, pour Ag_2SO_4 , on ne considère que $K_s = 1,6 \cdot 10^{-5}$. Si on met Ag_2SO_4 en solution dans l'eau, il peut s'en dissoudre sous forme dissociée :

$$S = \frac{1}{2}[Ag^+] = [SO_4^{2-}] = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$$

📖 *exercice n° 1.*

2. Exemples de réactions


2.1. Effet d'ion commun

• Pour Ag_2SO_4 ($K_s = 1,6 \cdot 10^{-5}$) en solution dans l'eau : $S = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; mais si on veut dissoudre Ag_2SO_4 dans une solution de AgNO_3 (totalement soluble) à la concentration $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, il y a déjà des ions Ag^+ dans la solution initiale et cela défavorise la dissolution du solide ajouté.

En négligeant la variation du volume lors de l'addition de Ag_2SO_4 solide, on obtient : $S' = \frac{1}{2} ([\text{Ag}^+] - C) = [\text{SO}_4^{2-}]$ et $K_s = [\text{Ag}^+]^2[\text{SO}_4^{2-}] = S' \cdot (2S' + C)^2$.

On peut résoudre numériquement cette équation de degré trois, mais on peut aussi considérer que $S' < 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \ll C$; par suite, en première approximation : $S' \approx \frac{K_s}{C^2} = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (ce qui justifie l'hypothèse).

♦ remarque : le résultat exact est $S'' = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; on peut l'obtenir en considérant en deuxième approximation : $S'' \approx \frac{K_s}{(2S' + C)^2}$.

 exercices n° II, III, IV et V.

2.2. Mélange de deux solutions

• On considère l'exemple du précipité BaSO_4 ($\text{p}K_s = 9,9$) en négligeant la basicité (très faible) de SO_4^{2-} , les complexes de Ba^{2+} avec OH^- et Cl^- , ainsi que le précipité de Ba^{2+} avec OH^- .

• Soit un mélange de $V_1 = 2 \text{ mL}$ de solution de BaCl_2 à $C_1 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et de $V_2 = 8 \text{ mL}$ de solution de Na_2SO_4 à $C_2 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; alors, pour ces concentrations “assez grandes” et ce $\text{p}K_s$ “assez grand” (précipité stable), on peut supposer la précipitation : $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4 \downarrow$ quasi-totale.

La réaction s'arrête par défaut de SO_4^{2-} , ce qui peut s'écrire :

$$[\text{Ba}^{2+}] = C'_1 - C'_2 = \frac{C_1 V_1 - C_2 V_2}{V_1 + V_2} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} ;$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{K_s}{[\text{Ba}^{2+}]} = 1,05 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1} \ll C'_1 \text{ et } C'_2 \text{ (calcul cohérent)} ;$$

$$[\text{BaSO}_4] = C'_2 = \frac{C_2 V_2}{V_1 + V_2} = 0,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.$$

(pour comparer aux autres espèces, on peut convenir d'utiliser ici la notation "bâtarde" : $[\text{BaSO}_4] = \frac{n(\text{BaSO}_4)}{V}$ où $n(\text{BaSO}_4)$ est la quantité de précipité "hors" de la solution et où V est le volume de la solution).

• Pour des solutions plus diluées : $C_1 = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ et $C_2 = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, la limite de précipitation n'est pas atteinte, donc il n'y a pas de précipité :

$$[\text{Ba}^{2+}] = C'_1 = 0,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} ;$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = C'_2 = 0,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} ;$$

$$[\text{BaSO}_4] = 0 ; C'_1 C'_2 = 1,6 \cdot 10^{-12} < 1,25 \cdot 10^{-10} = K_s.$$

 *exercice n° VI.*

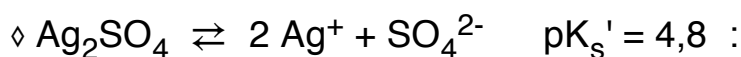
2.3. Précipitation préférentielle

• Dans une solution contenant deux types d'anions pouvant précipiter avec les cations (ou l'inverse), il y a concurrence entre deux précipités. Ceci peut être utilisé pour séparer deux types d'ions par précipitation préférentielle.

• Considérons une solution contenant AgNO_3 et $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ dissous chacun à la concentration $C = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. Si on ajoute Na_2SO_4 solide (en supposant que la variation de volume est négligeable), il peut intervenir :



$$\text{CaSO}_4 \text{ apparaît pour } [\text{SO}_4^{2-}] = \frac{K_s}{[\text{Ca}^{2+}]} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} ;$$



$$\text{Ag}_2\text{SO}_4 \text{ apparaît pour } [\text{SO}_4^{2-}] = \frac{K'_s}{[\text{Ag}^+]^2} = 0,16 \text{ mol.L}^{-1}.$$

Si on ajoute Na_2SO_4 jusqu'avant la deuxième limite, seul se forme le premier précipité de telle façon que : $[\text{Ca}^{2+}] = \frac{K_s}{[\text{SO}_4^{2-}]} = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. La quantité de précipité ainsi formé correspond à : $[\text{CaSO}_4] = C - [\text{Ca}^{2+}]$, ce qui correspond à une proportion : $\frac{[\text{CaSO}_4]}{C} = 1 - \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{C} = 98,4 \%$.

♦ remarque : on néglige la basicité (très faible) de SO_4^{2-} et les complexes et précipités avec OH^- .

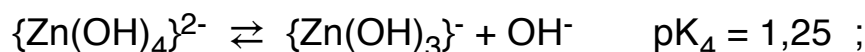
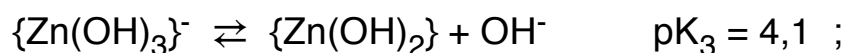
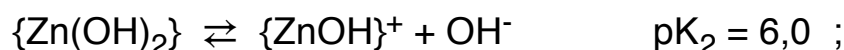
♦ remarque : il faut ne pas comparer trop simplement les $\text{p}K_s$ quand ils ne correspondent pas au même nombre d'anions ou de cations ; dans le cas précédent, K_s correspond à une constante de dissociation simple par rapport à Ca^{2+} et SO_4^{2-} mais double par rapport à Ag^+ .

 *exercices n° VII et VIII.*

3. Influence du pH et de la complexation

• Les diverses influences mutuelles entre réactions de transfert sont analogues ; on considère ici les influences entre complexation et précipitation de Zn^{2+} en présence de OH^- , qui dépend également du pH.

On recherche ainsi, en fonction du pH, quelles sont les espèces prépondérantes pour une solution de concentration totale $C(\text{Zn(II)}) = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$; on considère pour cela les équilibres suivants :



(tous les autres équilibres entre ces espèces peuvent s'écrire comme combinaisons des équilibres précédents).

- En milieu “très” acide, il y a peu d'ions OH^- et Zn^{2+} est prépondérant :

$$[\text{Zn}^{2+}] \approx C ; \log([\text{Zn}^{2+}]) \approx -pC ;$$

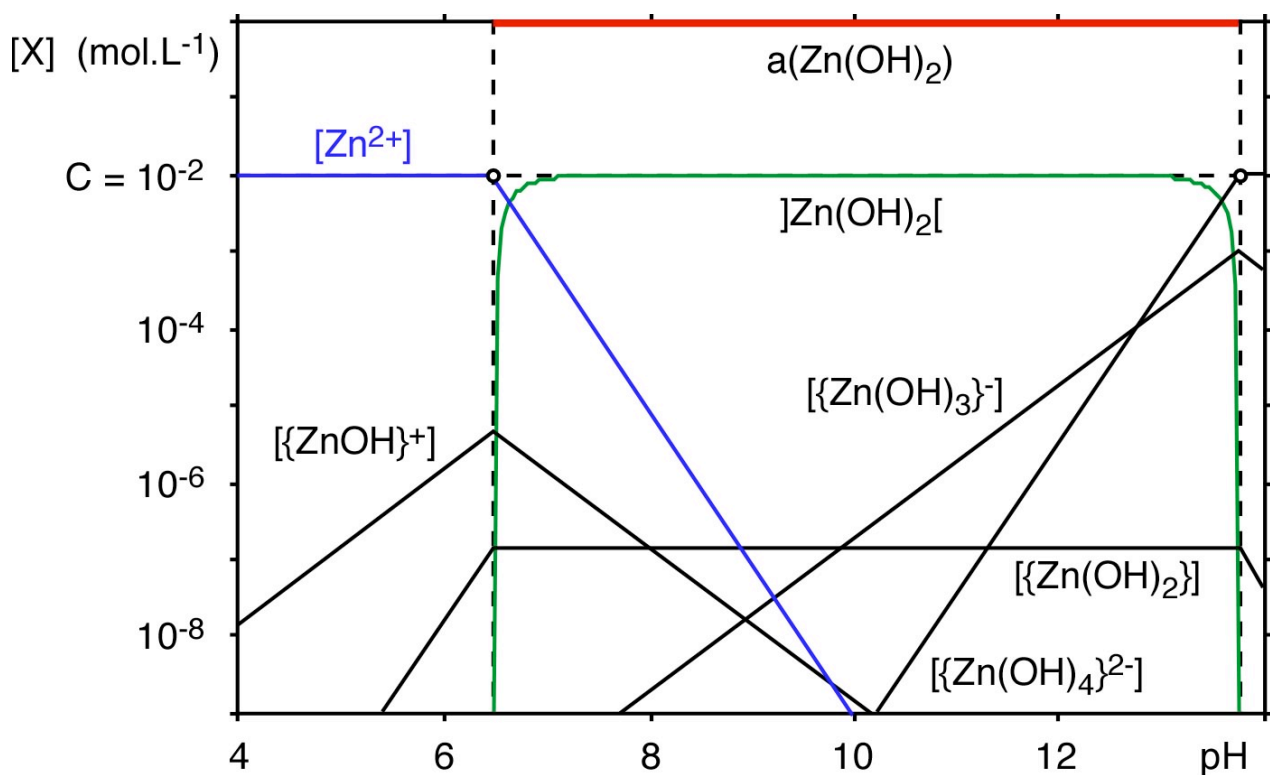
$$(\text{sans précipité pour : } p\text{OH} > \frac{1}{2}(pK_s - pC) ; pH < 6,5) ;$$

$$\log(\{\text{ZnOH}\}^+) \approx -pC + pK_1 - pK_e + pH$$

$$(\text{minoritaire pour : } p\text{OH} > pK_1 ; pH < 9,85) ;$$

$$\log(\{\text{Zn(OH)}_2\}) \approx -pC + pK_1 + pK_2 - 2 pK_e + 2 pH$$

$$(\text{minoritaire pour : } p\text{OH} > \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2) ; pH < 8,9) ; \text{etc...}$$



- Inversement, en milieu “très” basique $\{\text{Zn(OH)}_4\}^{2-}$ est prépondérant :

$$\{\text{Zn(OH)}_4\}^{2-} \approx C ; \log(\{\text{Zn(OH)}_4\}^{2-}) \approx -pC ;$$

$$(\text{sans précipité pour : } p\text{OH} < \frac{1}{2}(pC + pK_1 + pK_2 + pK_3 + pK_4 - pK_s) ;$$

$$\text{soit } pH > 13,75 \text{ dans l'approximation des solutions diluées) ;}$$

$$\log(\{\text{Zn(OH)}_3\}^-) \approx -pC - pK_4 + pK_e - pH$$

$$(\text{minoritaire pour : } p\text{OH} < pK_4 ; pH > 12,75) ;$$

$$\log(\{\text{Zn(OH)}_2\}) \approx -pC - pK_3 - pK_4 + 2 pK_e - 2 pH$$

$$(\text{minoritaire pour : } p\text{OH} < \frac{1}{2}(pK_3 + pK_4) ; pH < 11,3) ; \text{etc...}$$

- Dans la zone intermédiaire $6,5 < \text{pH} < 13,75$ le précipité Zn(OH)_2 est "prépondérant", avec une activité chimique $a(\text{Zn(OH)}_2) = 1$, mais il est hors de la solution :

$$\log([\text{Zn}^{2+}]) = 2 \text{pK}_e - \text{pK}_s - 2 \text{pH} ;$$

$$\log(\{\text{ZnOH}\}^+) = \text{pK}_e + \text{pK}_1 - \text{pK}_s - \text{pH} ;$$


$$\log(\{\text{Zn(OH)}_2\}) = \text{pK}_1 + \text{pK}_2 - \text{pK}_s = -6,85 \text{ (négligeable)} ;$$

$$\log(\{\text{Zn(OH)}_3\}^-) = \text{pK}_1 + \text{pK}_2 + \text{pK}_3 - \text{pK}_e - \text{pK}_s + \text{pH} ;$$

$$\log(\{\text{Zn(OH)}_4\}^{2-}) = \text{pK}_1 + \text{pK}_2 + \text{pK}_3 + \text{pK}_4 - 2 \text{pK}_e - \text{pK}_s + 2 \text{pH}.$$

- Le graphique montre que $\{\text{ZnOH}\}^+$ est toujours minoritaire (comme le laissait prévoir l'inversion : $\text{pK}_2 > \text{pK}_1$) et que $\{\text{Zn(OH)}_2\}$ et $\{\text{Zn(OH)}_3\}^-$ sont pratiquement partout négligeables.

♦ remarque : on a aussi représenté $]\text{Zn(OH)}_2[$ ("équivalent en concentration" du précipité), mais l'usage est de représenter son activité chimique.

 *exercices n° IX, X, XI, XII et XIII.*