

Université Paris XII-Val de Marne

ENPC

Université Paris 7



Module Physico-chimie

Chap. 2.3. Équilibres de dissolution - précipitation

D. Thévenot & B. Aumont

thevenot@cereve.enpc.fr

aumont@lisa.univ-paris12.fr

Cereve



Centre d'Enseignement
et de Recherche
Eau Ville Environnement

Documents pédagogiques disponibles à :

<http://www.enpc.fr/cereve/HomePages/thevenot/enseignement.html>

Chap. 2 Equilibres: Plan

- 2.1. Acide - base
- 2.2. Dissolution des gaz: cas de CO₂
- 2.3. Dissolution - précipitation
- 2.4. Complexation, chélation
- 2.5. Echange ionique et adsorption
- 2.6. Oxydo - réduction
- 2.7. Equilibres multiples
- 2.8. Conclusion

2.3. Dissolution – précipitation : Plan

- 2.3.1. Introduction: équilibres entre solides et solutions (rappels)
- 2.3.2. Oxydes et hydroxydes métalliques
- 2.3.3. Carbonates en système fermé
- 2.3.4. Carbonates en système ouvert
- 2.3.5. Application aux fleuves
- 2.3.6. Effet de la force ionique
- 2.3.7. Conclusion



2.3.1. Dissolution - précipitation

■ Introduction: équilibres entre solides et solutions (rappels)

⇒ Interaction entre cycle de l'eau et celui des roches → contrôle la composition de l'eau

⇒ Réactions généralement plus lentes que les réactions homogènes (en solution)



⇒ Solubilité de $A_a B_{b, \text{solide}}$ = nombre de mol/L de $A_a B_{b, \text{solide}}$ apportées au milieu par dissolution

⇒ $S = 1/a [A^{+b}]_{\text{équi}} = 1/b [B^{-a}]_{\text{équi}}$ si pas de A^{+b} ni B^{-a} avant l'apport de $A_a B_{b, \text{solide}}$

2.3.1. Sous & sursaturation

■ Sous et sursaturation

⇒ Si $(A^{+b})^a (B^{-a})^b = K_{so}$ → **équilibre**
(A^{+b}) et (B^{-a}) sont reliés

⇒ Si $(A^{+b})^a (B^{-a})^b < K_{so}$ → **sous saturation**
(A^{+b}) et (B^{-a}) ne sont pas reliés

⇒ Si $(A^{+b})^a (B^{-a})^b > K_{so}$ → **sursaturation**
(A^{+b}) et (B^{-a}) ↘
pour atteindre K_{so}

⇒ Cas de la solubilité de $A_a B_b$, solide en fonction de (B^{-a})
présent dans le milieu: exemple des cations
métalliques dans des solutions d'anions

2.3.1. Sous & sursaturation

■ Solubilité des cations métalliques dans une solution d'anions

Si $\gamma_i \cong 1$

$$S = 1/a [\text{Me}^{+b}] \text{ équ}$$

A l'équilibre :

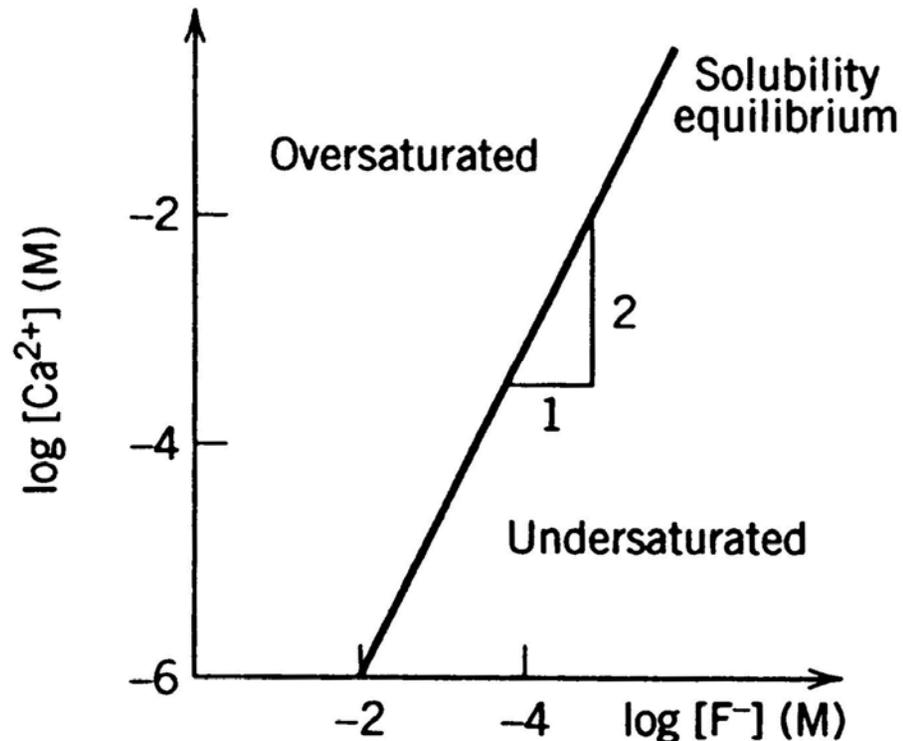
$$a \lg [\text{Me}^{+b}] = \lg K_{so} - b \lg [\text{B}^{-a}]$$

⇒ Exemple: CaF_2

$$\circ \lg [\text{Ca}^{2+}] = \lg K_{so} - 2 \lg [\text{F}^-]$$

pente = +2 avec pF^-

Stumm & Morgan, 1996

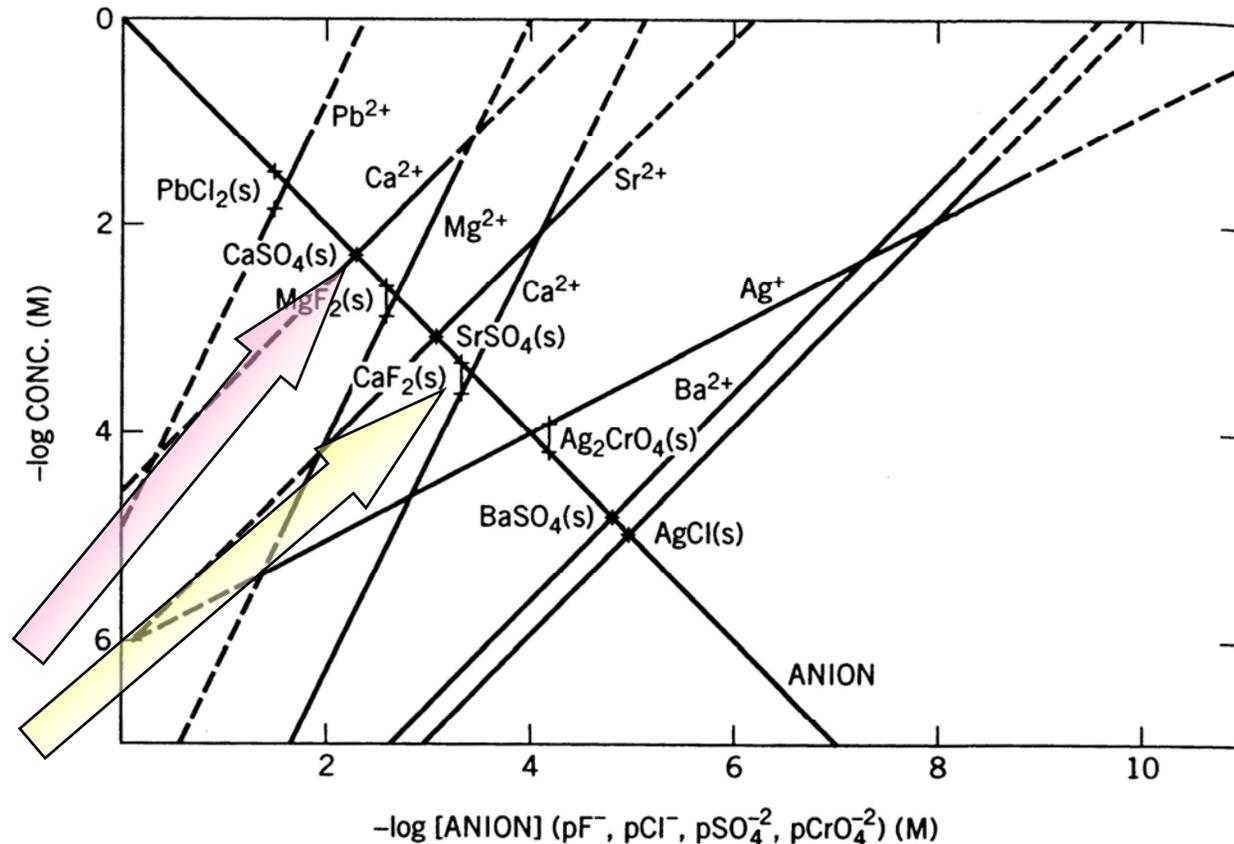
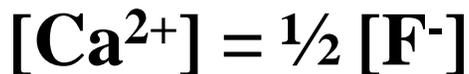
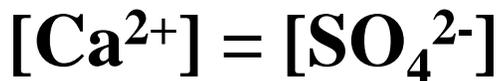


2.3.1. Sous & sursaturation

■ Solubilité des cations métalliques dans une solution d'anions

Pentes 1 ou 2

Si dissolution dans eau pure :
équilibre si électroneutralité



2.3.1. Sous & sursaturation

■ Sous et sursaturation: effet du pH

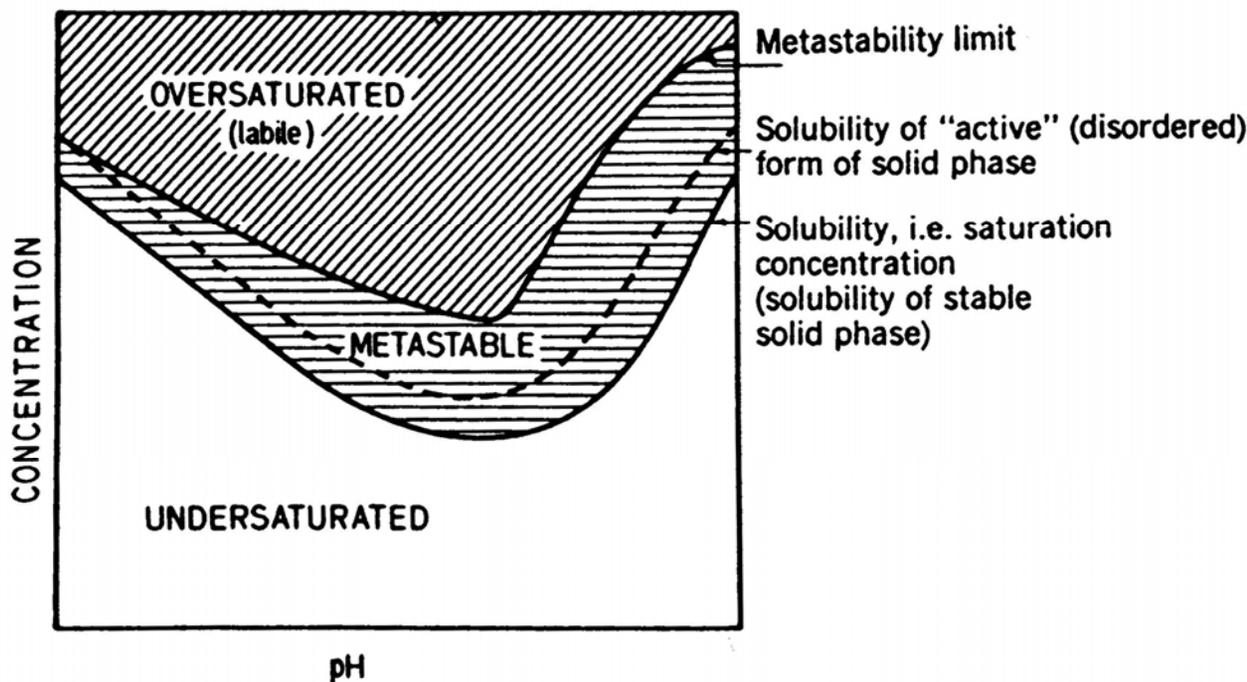
Sur saturé: instable (labile) \rightarrow précipité

Méta stable:

peut
rester

longtemps
homogène

Forme active
évolution
vers stable!



2.3.1. Sous & sursaturation

■ Sous et sursaturation: utilisation du produit d'activité ionique (PAI)

⇒ $PAI = (A^{+b})^a (B^{-a})^b$

⇒ Si $PAI = K_{so} \rightarrow$ équilibre !

⇒ Calcul du rapport PAI / K_{so}

○ Si $PAI / K_{so} = 1$ il est probable que (A^{+b}) et (B^{-a}) soient reliés entre eux, du fait de l'équilibre avec $A_a B_{b, solide}$

○ Si $PAI / K_{so} < \text{ou} > 1$ le système n'est pas à l'équilibre, ou d'autres réactions doivent être prises en compte

2.3.1. Sous & sursaturation

- Des questions ?



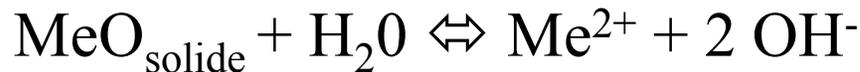
2.3.2. Oxydes & hydroxydes

■ Principaux minéraux en contact avec l'eau

⇒ Oxydes et hydroxydes métalliques : MeO , $\text{Me}(\text{OH})_n$

⇒ Carbonates : MeCO_3

■ Réactions de dissolution des oxydes/hydroxydes



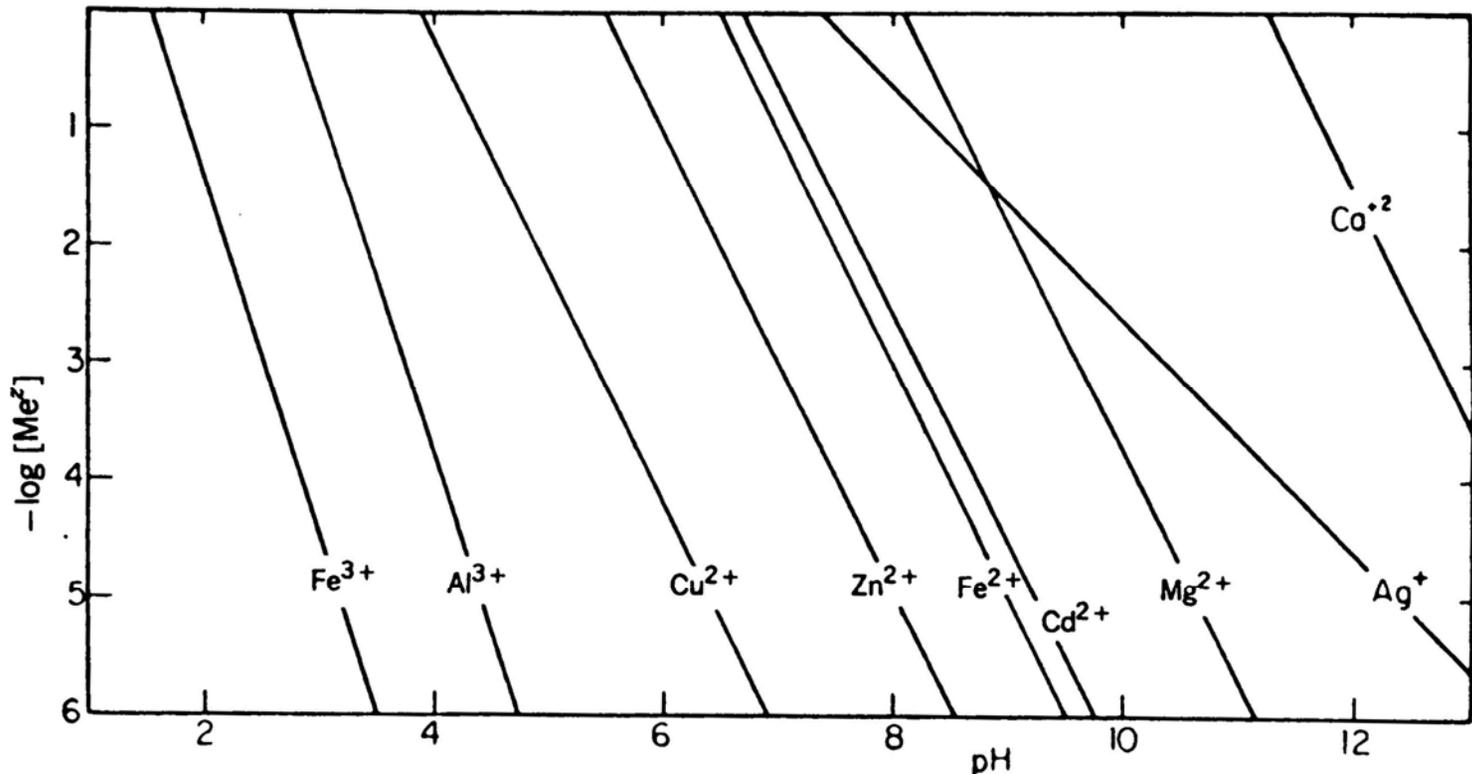
■ Solubilité dans l'eau pure: $S = (\text{Me}^{2+})$

$$\lg (\text{Me}^{2+}) = \lg {}^*K_{\text{so}} - 2 \text{pH} = \lg K_{\text{so}} + 2 \text{pK}_w - 2 \text{pH}$$

2.3.2. Oxydes & hydroxydes

■ Solubilité dans l'eau pure: $S = (Me^{2+})$

⇒ $Fe^{3+} < Al^{3+} < Cu^{2+} < Zn^{2+} < Fe^{2+}, Cd^{2+} < Mg^{2+} < Ca^{2+}$

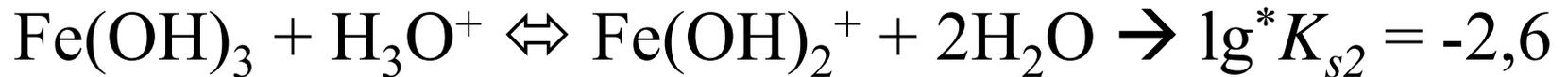


2.3.2. Oxydes & hydroxydes

Minéral	Composition	$\lg^* K_{so}$
Portlandite	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	22,8
Brucite	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	16,84
Pyrolusite	MnO_2	41,38
Hausmanite	Mn_3O_4	61,03
Manganite	MnOOH	25,34
Gibbsite	$\text{Al}(\text{OH})_3$	8,11
Goethite	FeOOH	-1,0
Hydroxyde ferrique	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	3 à 5

2.3.2. Oxydes & hydroxydes

■ Caractère amphotère des hydroxydes métalliques : cas de l'hydroxyde ferrique



■ Solubilité de l'hydroxyde ferrique à pH fixé

$$S = [\text{Fe III}] = [\text{Fe}^{3+}] + [\text{FeOH}^{2+}] + [\text{Fe}(\text{OH})_2^+] + [\text{Fe}(\text{OH})_4^-]$$

$$= {}^*K_{s0} [\text{H}^+]^3 + {}^*K_{s1} [\text{H}^+]^2 + {}^*K_{s2} [\text{H}^+] + {}^*K_{s4} [\text{H}^+]^{-1}$$

2.3.2. Oxydes & hydroxydes

■ Solubilité de l'hydroxyde ferrique



pente -3



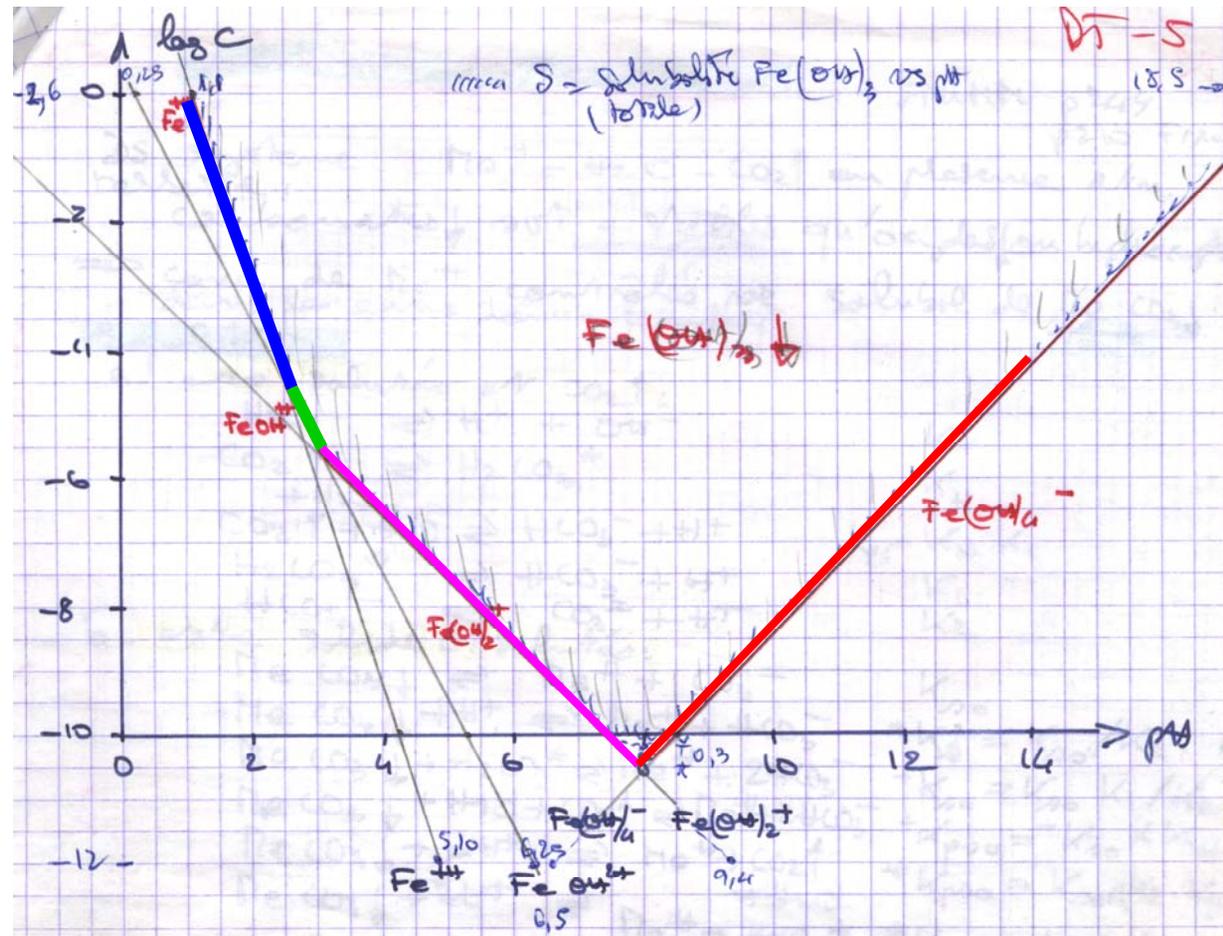
pente -2



pente -1

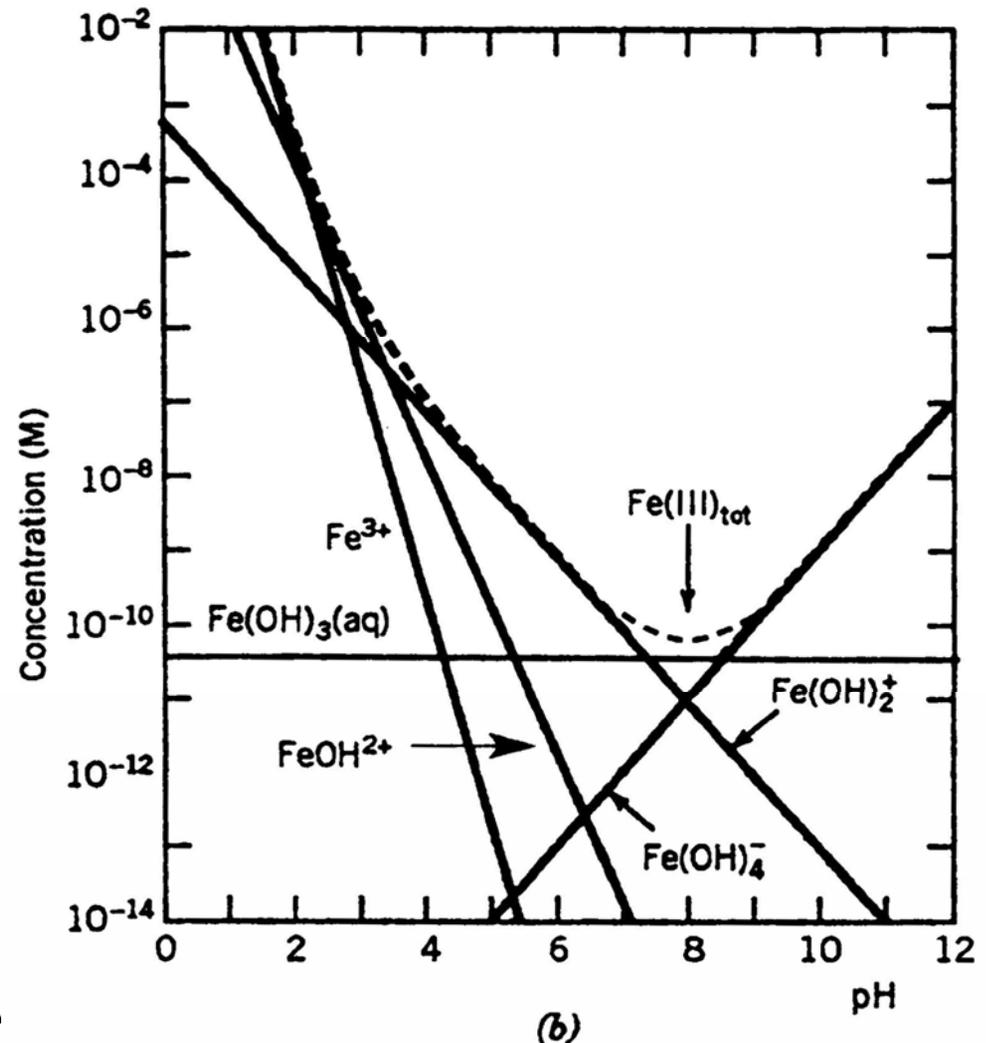


pente +1



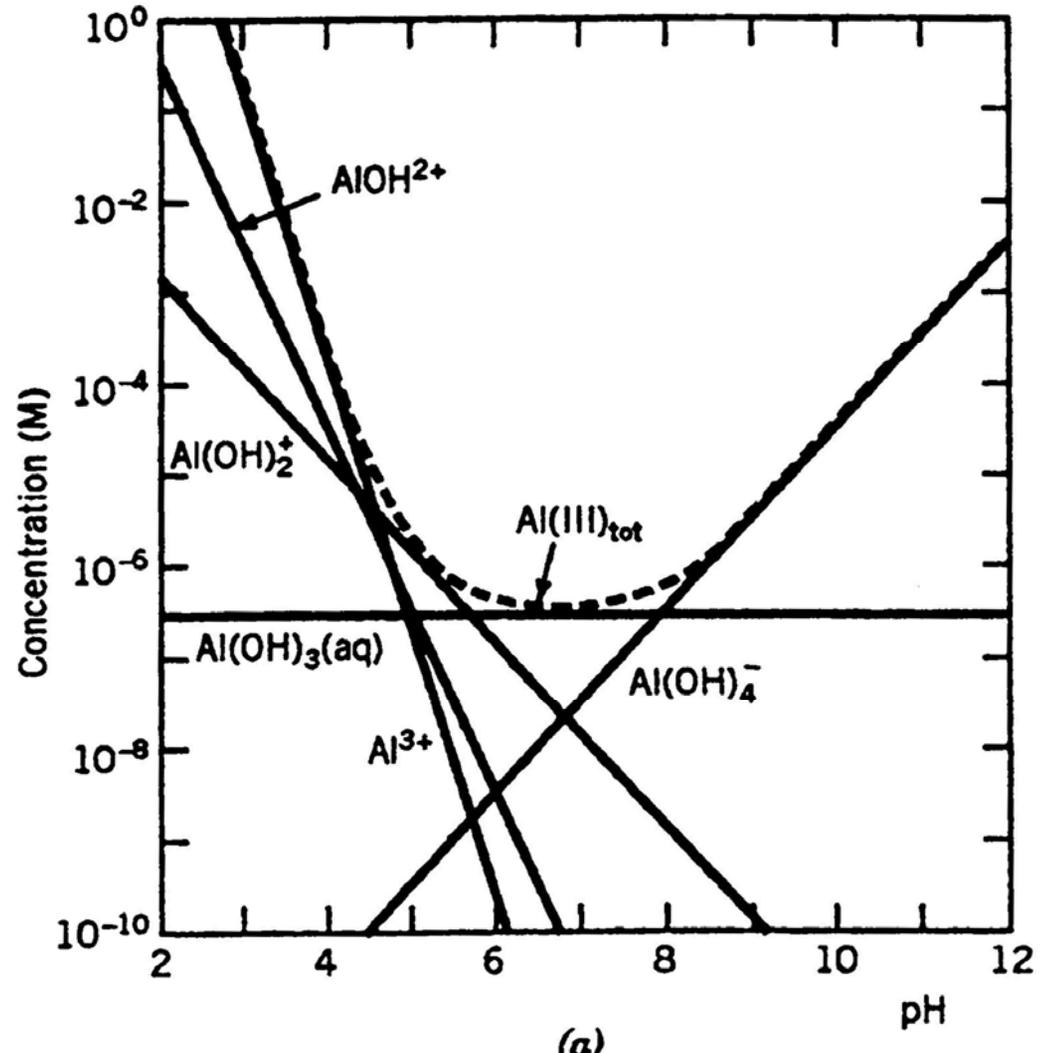
2.3.2. Oxydes & hydroxydes

■ Solubilité Fe III vs pH



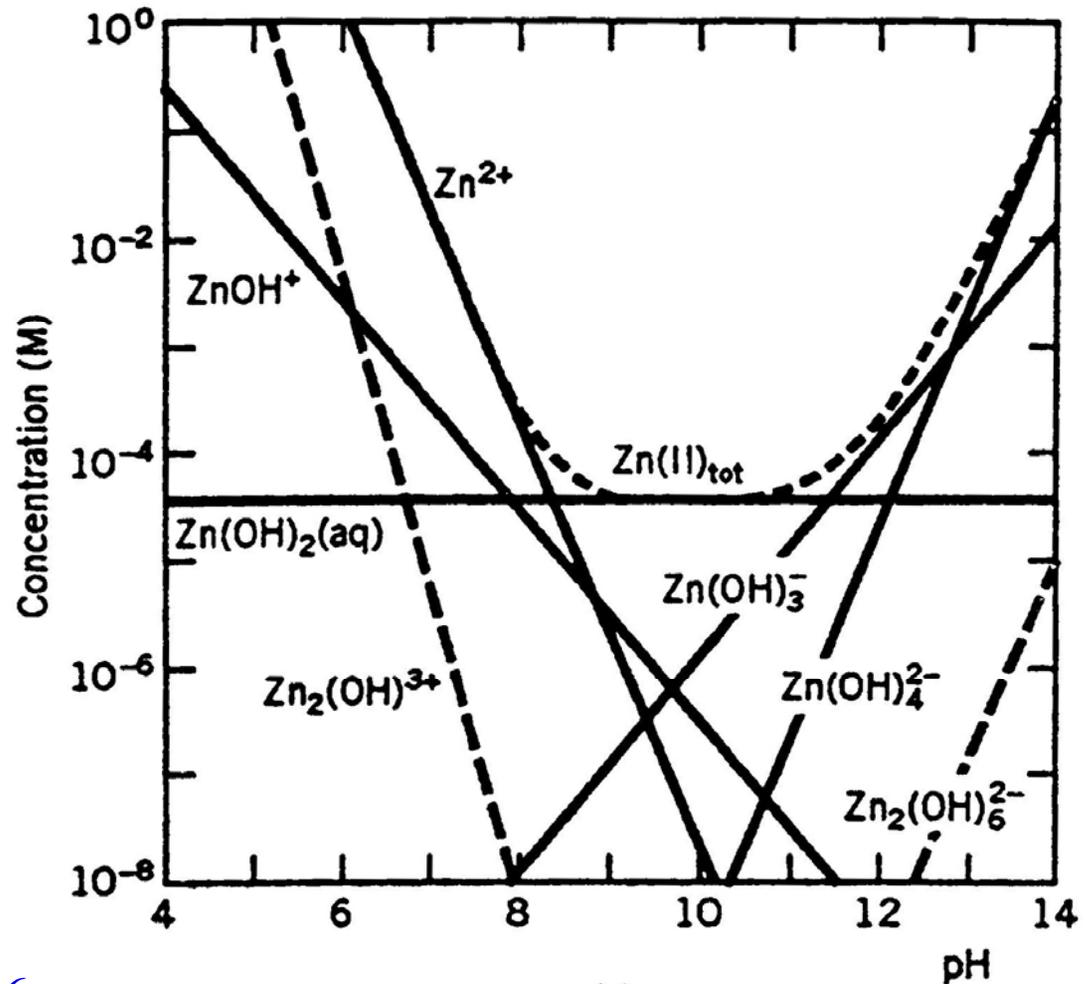
2.3.2. Oxydes & hydroxydes

■ Solubilité Al III vs pH



2.3.2. Oxydes & hydroxydes

■ Solubilité Zn II vs pH



2.3.2. Oxydes & hydroxydes

■ Conclusion

- ⇒ La solubilité des oxydes et hydroxydes diminue si pH ↗ puis augmente si des formes anioniques existent: Fe III, Al III, Zn II
- ⇒ Application environnementale: élimination de Me^{n+} dans les eaux industrielles par augmentation du pH et formation d'hydroxyde très insoluble
- ⇒ Mais attention à ne pas dépasser le pH optimal car l'hydroxyde se dissout en milieu basique !

2.3.2. Oxydes & hydroxydes

- Des questions ?



2.3.3. Carbonates en système fermé

■ Introduction: Système $\text{Me}^{n+} - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$

- ⇒ Carbonates souvent plus stables que les hydroxydes
- ⇒ Dans les eaux de surface (rivières, lacs), $[\text{Me}^{n+}]$ souvent contrôlé par la solubilité de MeCO_3 , solide en présence de CO_2 , gaz

■ Deux situations

- ⇒ Système fermé: isolé de l'atmosphère
- ⇒ Système ouvert: en contact avec $p_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5}$

2.3.3. Carbonates en système fermé

■ Solubilité de CaCO_3 dans solution (fermée) de carbonates à $C_T = 5 \text{ mM}$ et pH fixé

$$\Rightarrow C_T = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = 5 \text{ mM}$$

$$\Rightarrow \text{Si } \gamma_i \cong 1, \text{ alors } S = [\text{Ca}^{2+}] = K_{so} / [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$\text{Comme } [\text{CO}_3^{2-}] = C_T / \{[\text{H}^+]^2/K_{a,1}K_{a,2} + [\text{H}^+]/K_{a,2} + 1\}$$

$$S = [\text{Ca}^{2+}] = K_{so} / C_T \{[\text{H}^+]^2/K_{a,1}K_{a,2} + [\text{H}^+]/K_{a,2} + 1\}$$

\Rightarrow Pentes de $\lg S$ en fonction du pH : -2, -1 & 0

2.3.3. Carbonates en système fermé à C_T fixé

$[H^+]$, $[OH^-]$

$[H_2CO_3^*]$

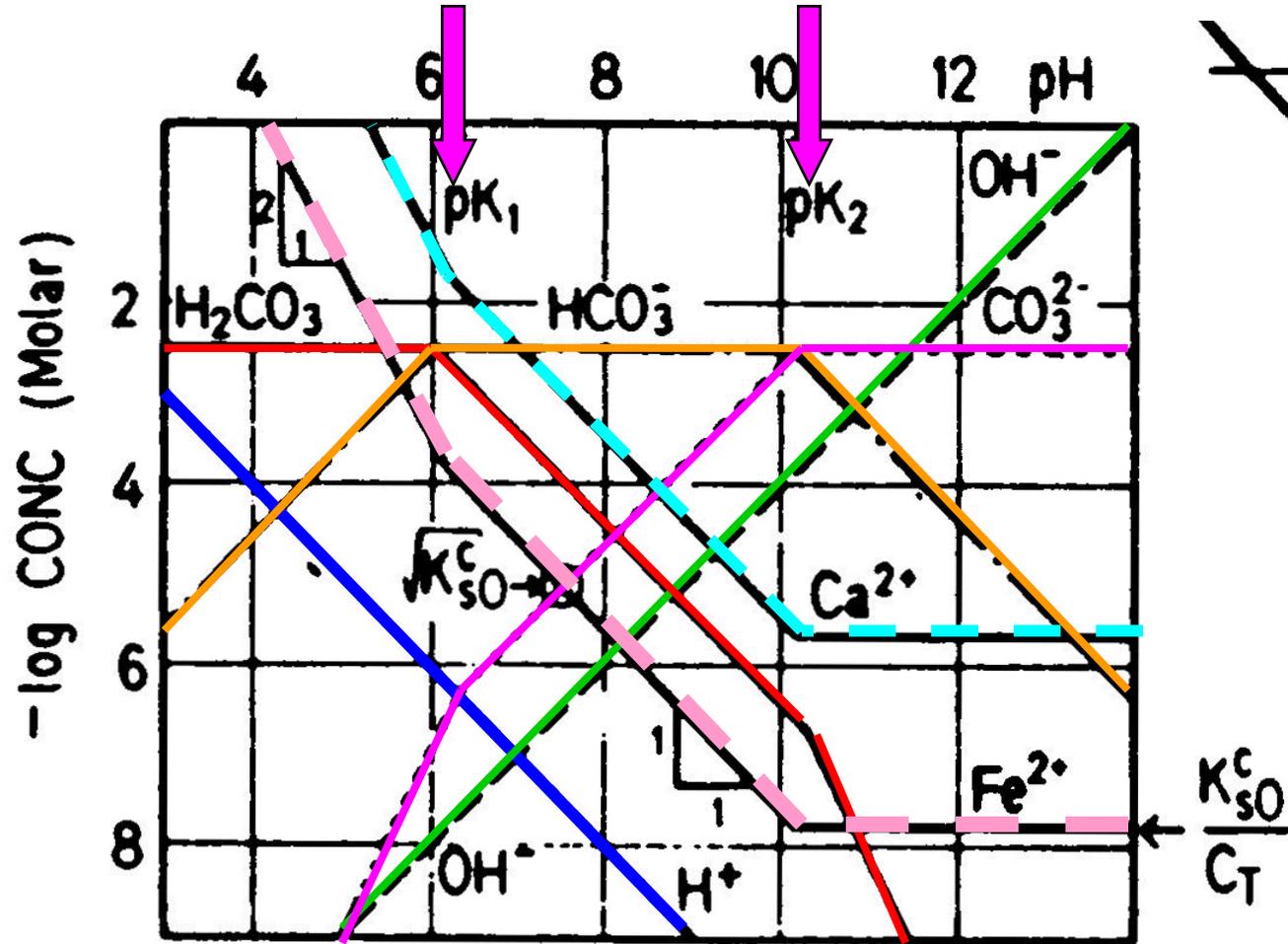
$[HCO_3^-]$

$[CO_3^{2-}]$

$[Ca^{2+}]$

ou

$[Fe^{2+}]$



2.3.3. Carbonates en système fermé à C_T fixé

$[H^+]$, $[OH^-]$

$[H_2CO_3^*]$

$[HCO_3^-]$

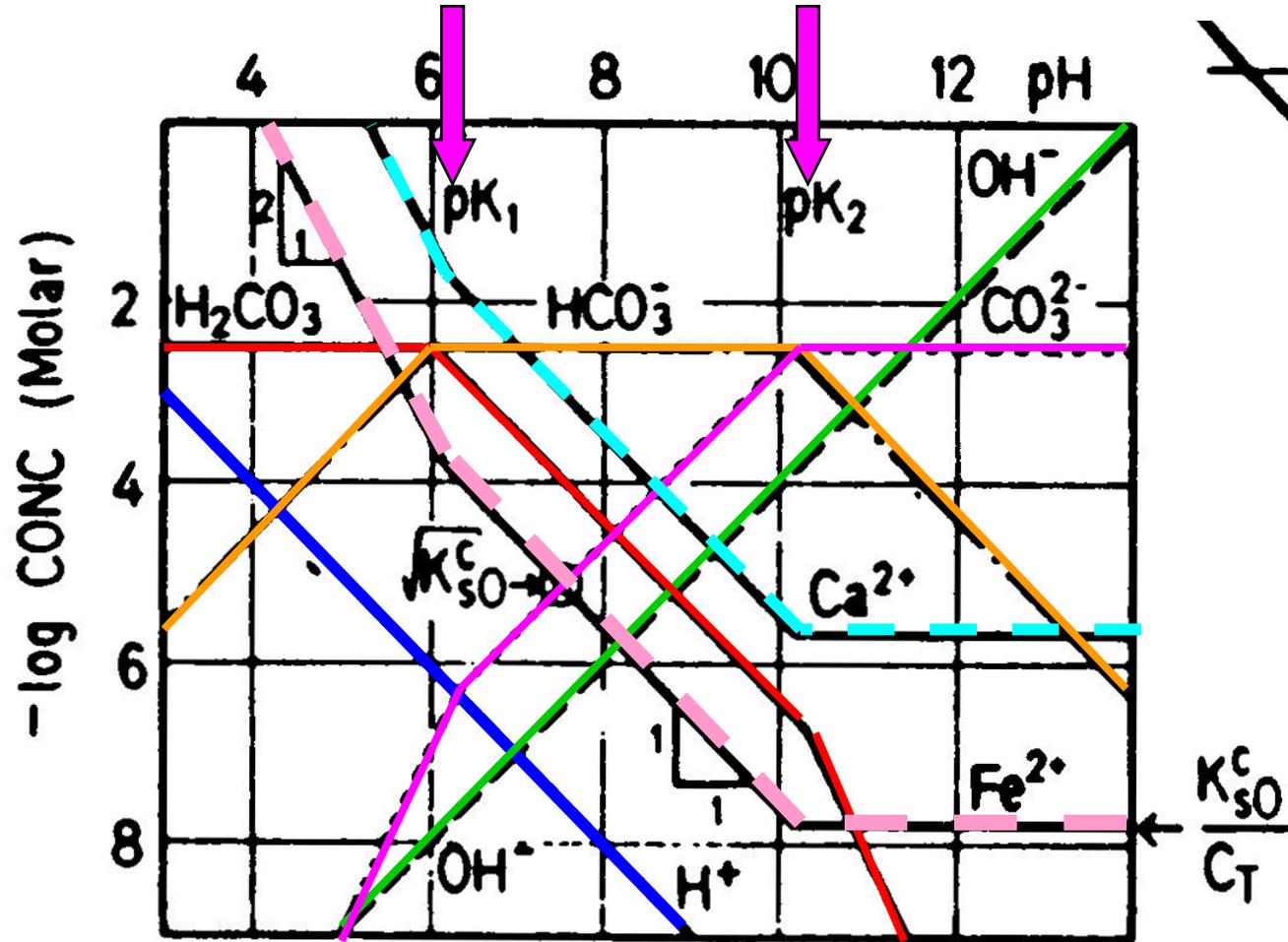
$[CO_3^{2-}]$

$[Ca^{2+}]$

$[Fe^{2+}]$

Solubilité dépend du
pH si $pH < pK_{a2}$

Sous/sursaturation?



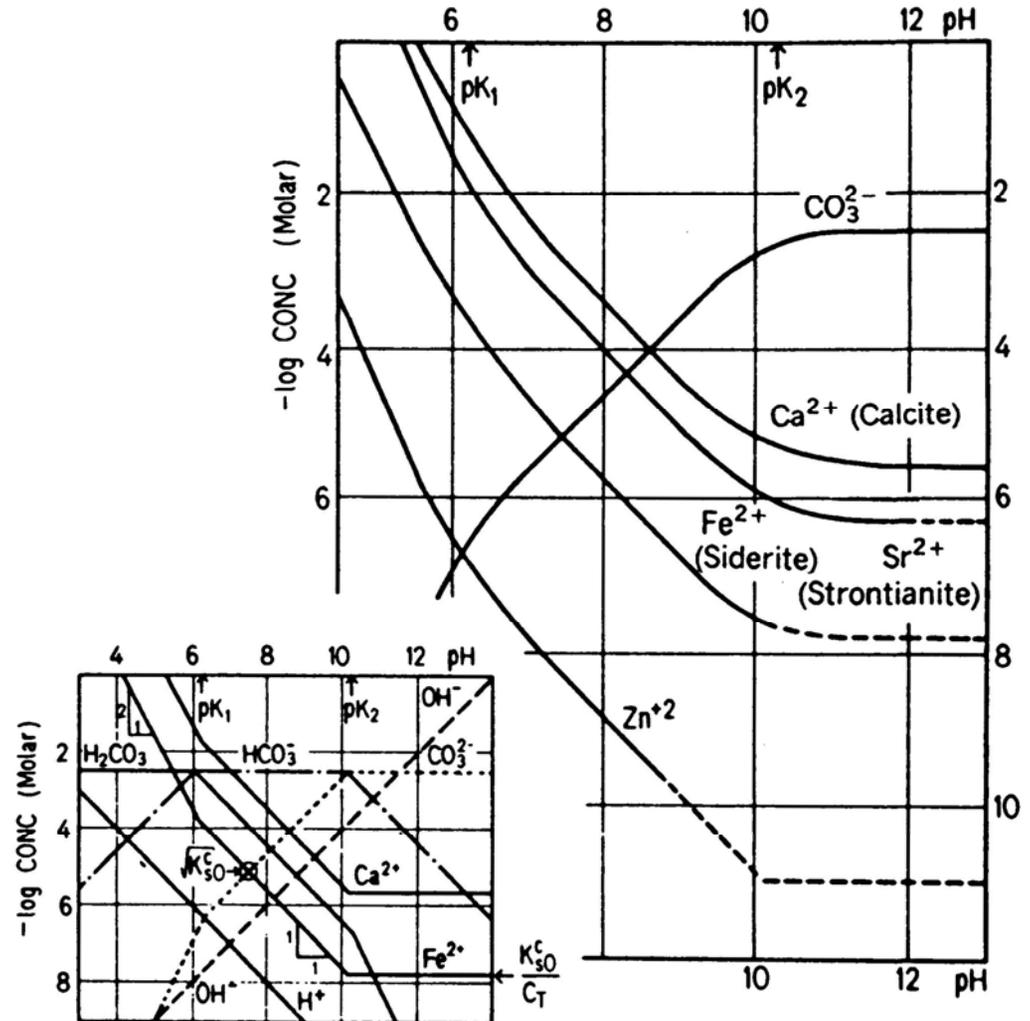
2.3.3. Carbonates en système fermé à C_T fixé

■ Cas d'autres métaux



⇒ Effet de K_{SO}

■ Eau sous-saturée ?



2.3.3. Carbonates en système fermé dans eau pure

■ Cas de la solubilité de CaCO_3 dans l'eau pure, en système fermé: pH équilibre ?

⇒ Bilan matière

$$S = [\text{Ca}^{2+}] = C_T = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

⇒ Bilan de charges (électroneutralité)

$$2 [\text{Ca}^{2+}] + [\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

⇒ Soit

$$2 [\text{H}_2\text{CO}_3^*] + 2 [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

$$2 [\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$$

2.3.3. Carbonates en système fermé dans eau pure

■ Cas de la solubilité de CaCO_3 dans l'eau pure, en système fermé: pH équilibre ?

⇒ Produit de solubilité

$$S = [\text{Ca}^{2+}] = C_T = K_{so} / [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$\text{Comme } [\text{CO}_3^{2-}] = C_T / \{[\text{H}^+]^2/K_{a,1}K_{a,2} + [\text{H}^+]/K_{a,2} + 1\}$$

$$S = [\text{Ca}^{2+}] = K_{so} / C_T \{[\text{H}^+]^2/K_{a,1}K_{a,2} + [\text{H}^+]/K_{a,2} + 1\}$$

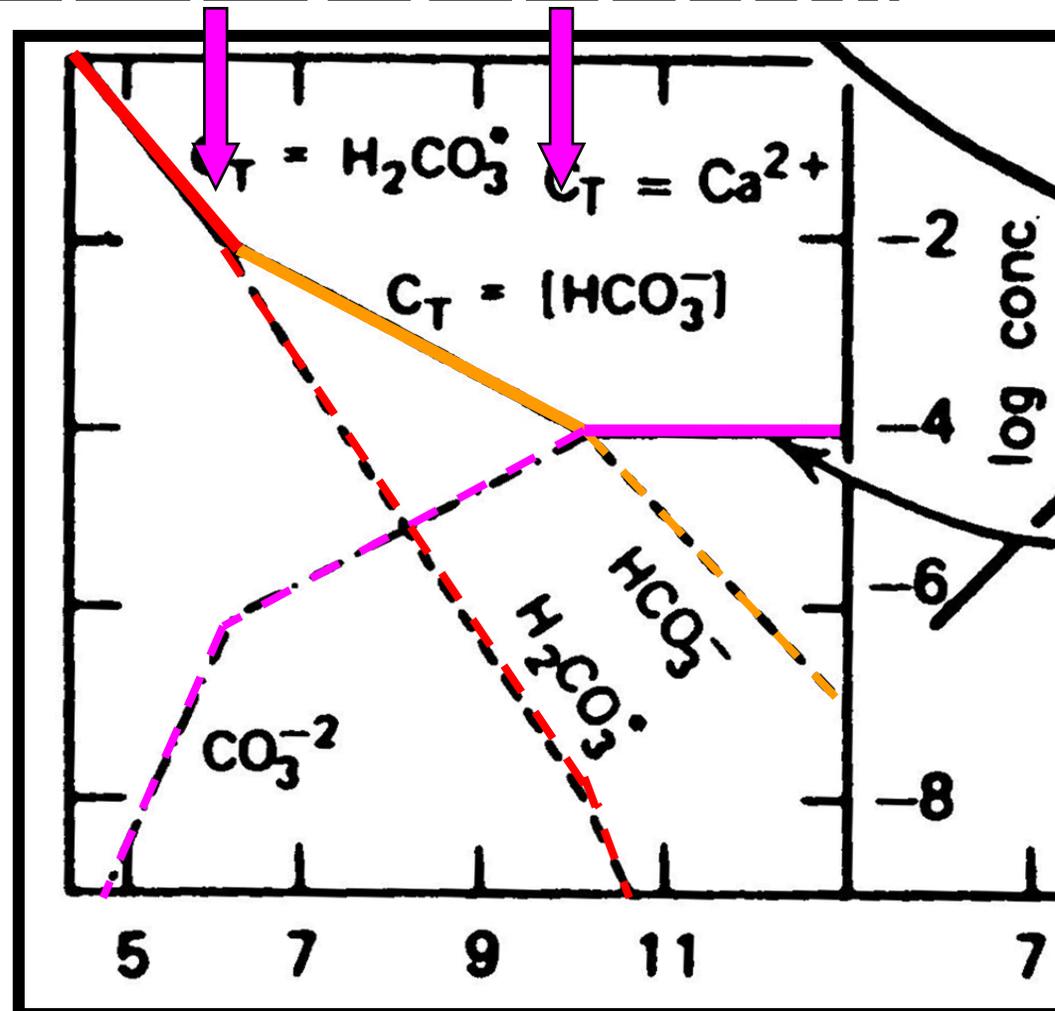
$$S = [\text{Ca}^{2+}] = C_T = K_{so}^{1/2} \{[\text{H}^+]^2/K_{a,1}K_{a,2} + [\text{H}^+]/K_{a,2} + 1\}^{1/2}$$

$$\Rightarrow \lg S = -1/2 pK_{so} + 1/2 \lg \{[\text{H}^+]^2/K_{a,1}K_{a,2} + [\text{H}^+]/K_{a,2} + 1\}$$

pente $\lg S$ vs pH: -1, - 1/2 et 0

2.3.3. Carbonates en système fermé dans eau pure

■ Tracé $\lg S$ vs pH



2.3.3. Carbonates en système fermé dans eau pure

■ Bilan charges:

Hypothèse:

$7 < \text{pH}$

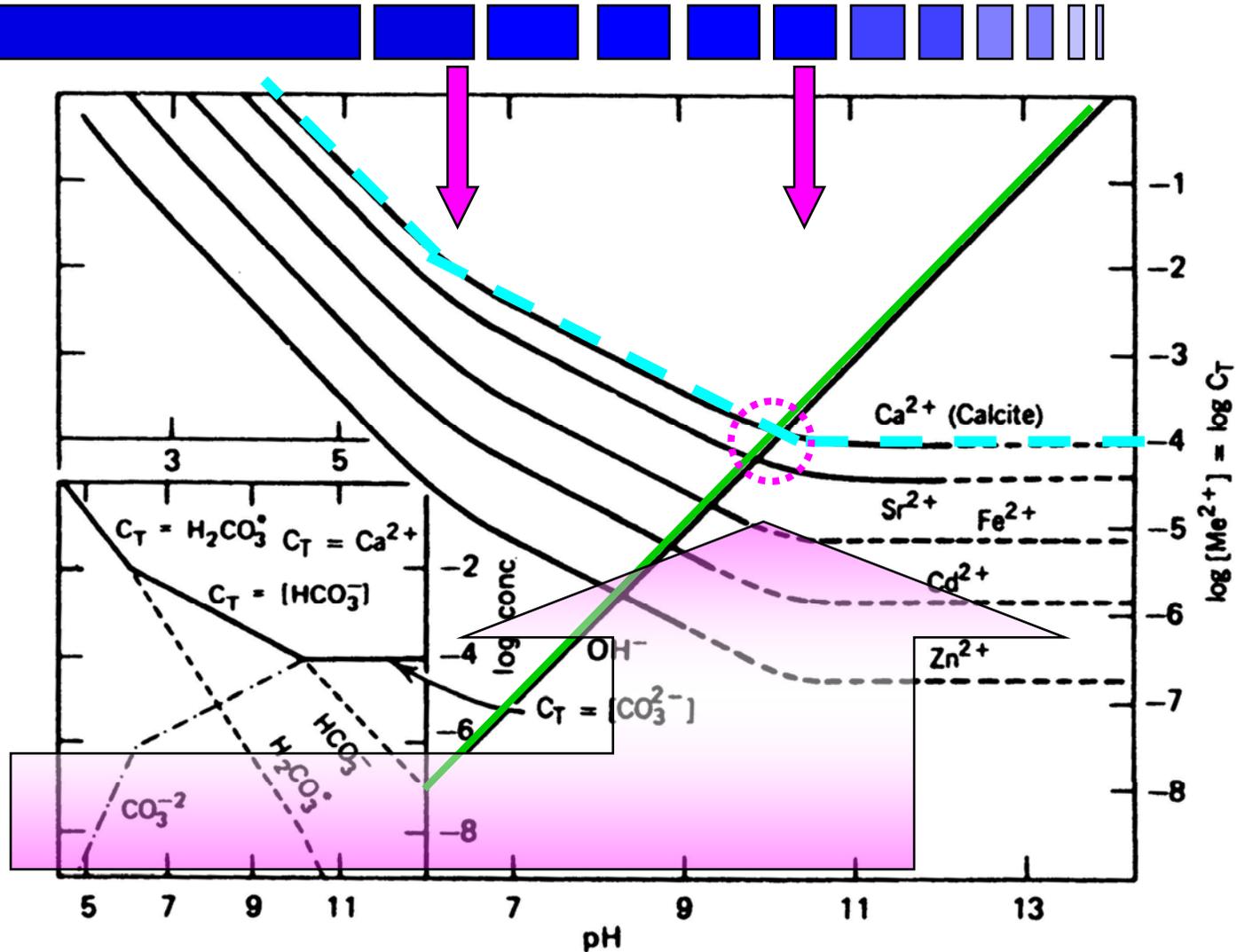
$< 10,3$

$S \cong [\text{HCO}_3^-]$

$\cong [\text{OH}^-]$

Equilibre:

$\text{pH} = 9,9$

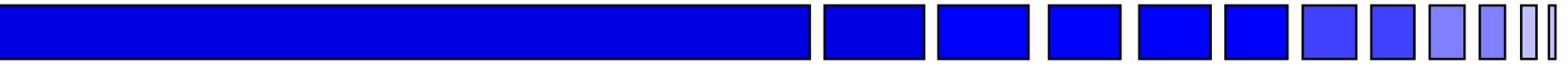


2.3.3. Carbonates en système fermé

■ Dissolution des carbonates en milieu fermé

- ⇒ Solubilité de CaCO_3 dans solution (fermée) de carbonates à $C_T = 5 \text{ mM}$ et pH fixé
 - Pentes de $\lg S$ en fonction du pH : -2, -1 & 0
- ⇒ Solubilité de CaCO_3 dans l'eau pure, en système fermé
 - Pente de $\lg S$ en fonction du pH : -1, - $\frac{1}{2}$ et 0
- ⇒ Dans tous les cas: solubilité ↗ si pH ↘ ($< pK_{a,2}$)
 - Eau agressive: dissolution de la couche protectrice de 'tartre' (CaCO_3) dans les canalisations de distribution d'eau potable

2.3.3. Carbonates en système fermé



- Des questions ?



2.3.4. Carbonates en système ouvert

■ Système $\text{Me}^{n+} - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$

⇒ Dans les bassins versants calcaires, 80% des éléments dissous d'un lac sont déterminés par la dissolution des carbonates en présence de CO_2

⇒ En milieu ouvert: $p_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5}$ atm

■ Dissolution des carbonates dans l'eau pure, en milieu ouvert

⇒ Dissolution de CO_2 dans eau pure déjà vu: [§ 2.2.4.](#)

⇒ Produit de solubilité de CaCO_3 à ajouter !

2.3.4. Carbonates en système ouvert

■ Bilan matière

$$\Rightarrow S = [\text{Ca}^{2+}] \neq C_T$$

■ Dissolution de CO_2 en milieu ouvert

$$\Rightarrow (\text{H}_2\text{CO}_3^*) = K_H^* p_{\text{CO}_2} = 10^{-1,5} \times 10^{-3,5} = 10^{-5} \text{ M}$$

\rightarrow pente = 0 en fonction du pH

$$\Rightarrow (\text{HCO}_3^-) = K_1^* (\text{H}_2\text{CO}_3^*) / (\text{H}^+) = K_1^* K_H^* p_{\text{CO}_2} / (\text{H}^+)$$

$$= 10^{-6,3} \times 10^{-5} / (\text{H}^+) \rightarrow \text{pente} = +1 \text{ vs } pH$$

$$\Rightarrow (\text{CO}_3^{2-}) = K_2 (\text{HCO}_3^-) / (\text{H}^+)$$

$$= K_2 K_1^* K_H^* p_{\text{CO}_2} / (\text{H}^+)^2$$

$$= 10^{-10,3} 10^{-6,3} \times 10^{-5} / (\text{H}^+)^2 \rightarrow \text{pente} = +2 \text{ vs } pH$$

2.3.4. Carbonates en système ouvert

■ Dissolution de CaCO_3

$$\Rightarrow S = [\text{Ca}^{2+}] \cong (\text{Ca}^{2+}) = K_{so} / (\text{CO}_3^{2-})$$

$$\Rightarrow S = (\text{H}^+)^2 K_{so} / K_2 K_1^* K_H^* p_{\text{CO}_2}$$

\Rightarrow Pente de $\lg S$ vs pH : -2

■ Bilan de charges: électroneutralité

$$\Rightarrow 2 [\text{Ca}^{2+}] + [\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

\Rightarrow Hypothèse: $7 < pH < 10,3$

○ $[\text{H}^+] < 2 [\text{Ca}^{2+}] \quad \rightarrow 2 [\text{Ca}^{2+}] \cong [\text{HCO}_3^-]$

○ $2 [\text{CO}_3^{2-}] < [\text{HCO}_3^-]$

○ $[\text{OH}^-] < [\text{HCO}_3^-]$

2.3.4. Carbonates en système ouvert

■ Tracés

⇒ $[H_2CO_3^*]$ → pente 0

⇒ $[HCO_3^-]$ → pente +1

⇒ $[CO_3^{2-}]$ → pente +2

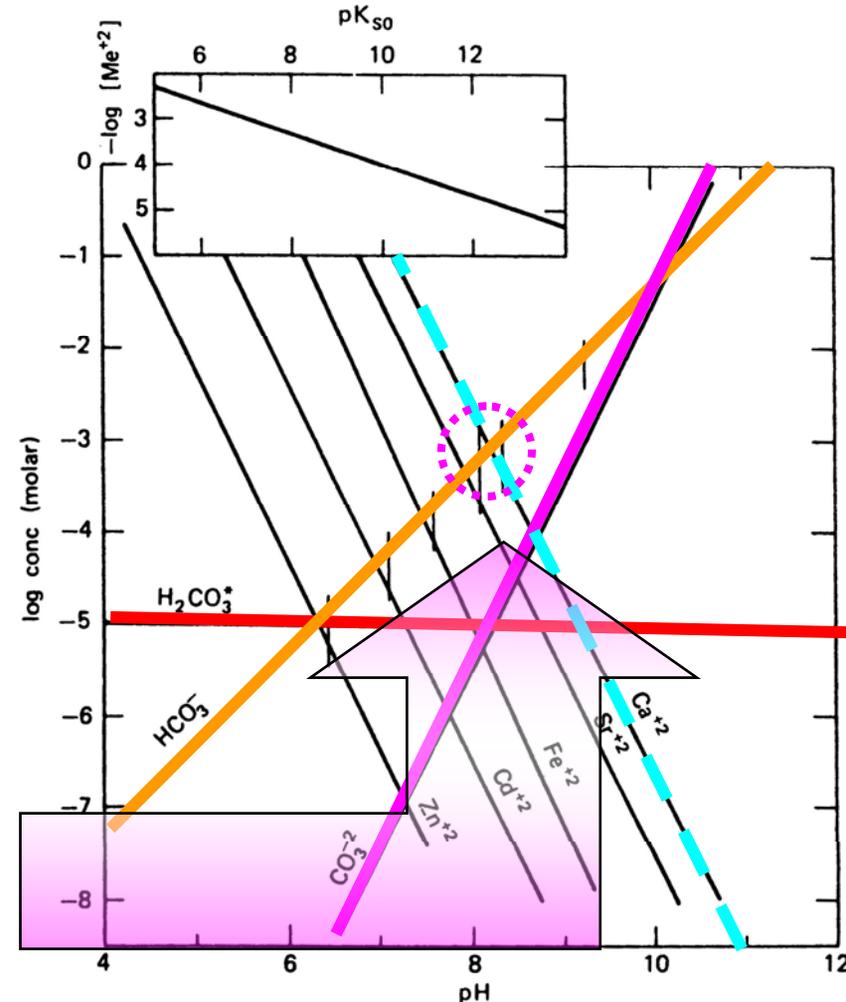
⇒ $[Ca^{2+}]$ → pente -2

■ pH d'équilibre

⇒ $2 [Ca^{2+}] \cong [HCO_3^-]$

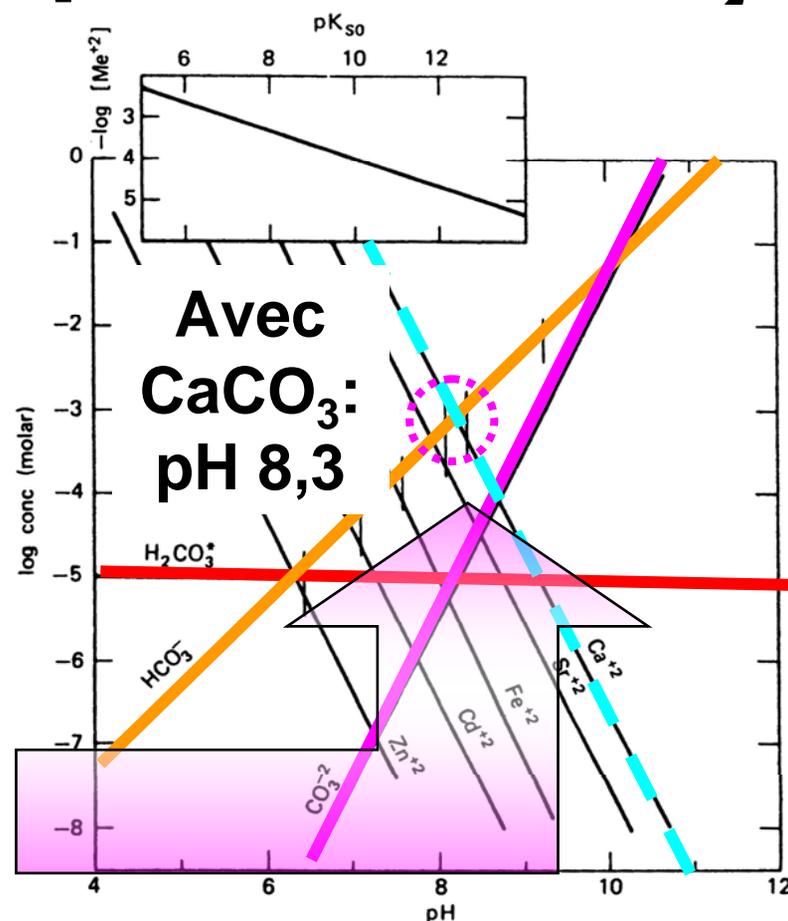
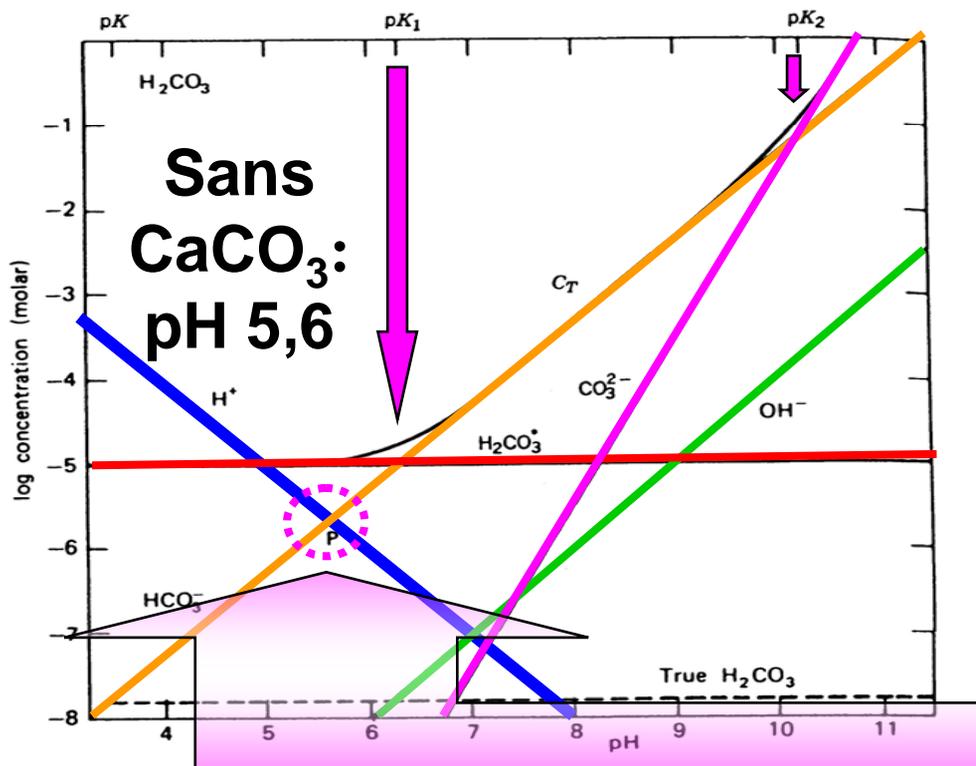
$\lg [Ca^{2+}] \cong \lg [HCO_3^-] - 0,3$

→ **pH = 8,3**



2.3.4. Carbonates en système ouvert

- Effet de la présence de CaCO_3 sur le pH de dissolution de CO_2



2.3.4. Carbonates en système ouvert

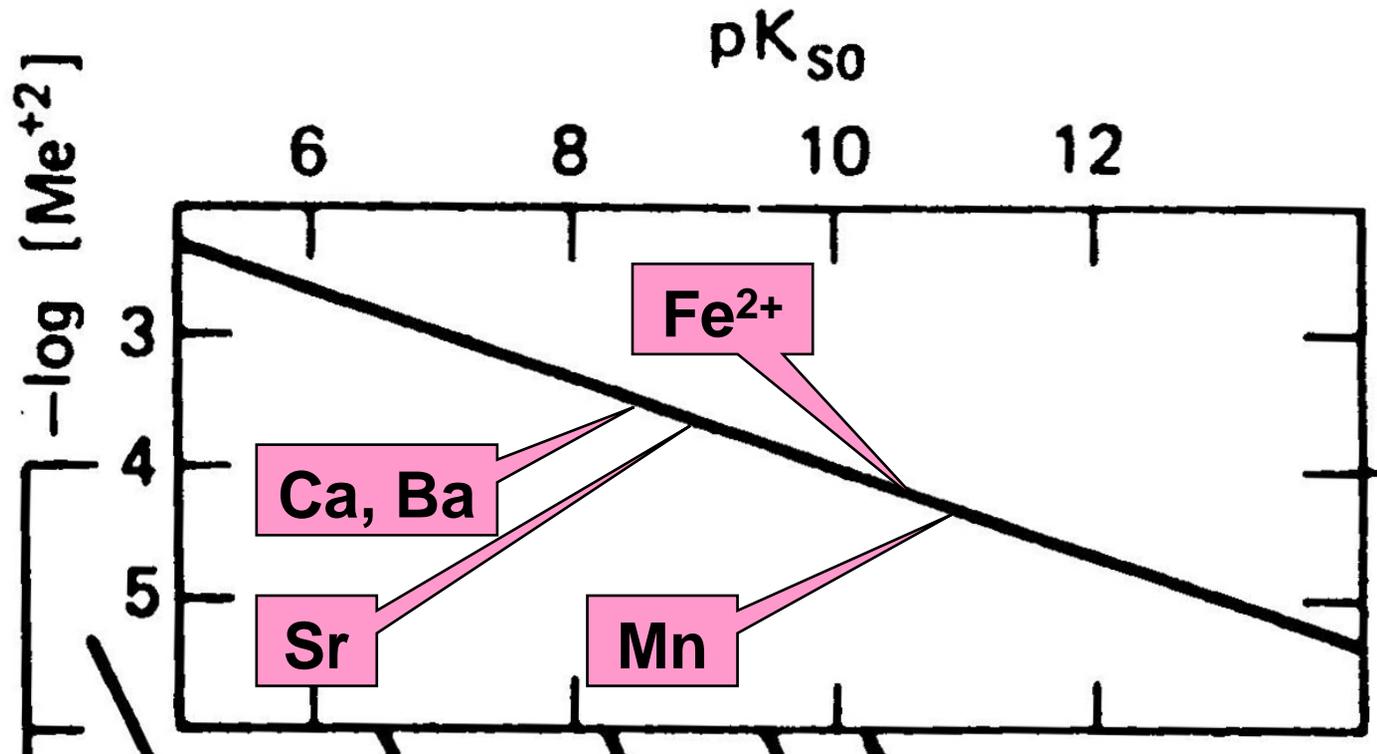


Minéral	Molécule	pK_{s0}
Calcite	CaCO₃	8,48
Aragonite	CaCO₃	8,34
Dolomite	CaMg(CO₃)₂	17,1
Strontianite	SrCO₃	9,3
Sidérite	FeCO₃	10,9
Witherite	BaCO₃	8,6
Rhodocrosite	MnCO₃	11,1

2.3.4. Carbonates en système ouvert

- Dissolution des carbonates dans l'eau pure, si $p_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5}$ atm \rightarrow lg $[\text{Me}^{2+}]$ vs pK_{so}

→ **Faible solubilité des carbonates sauf à pH acide**



2.3.4. Carbonates en système ouvert

■ Conclusion

- ⇒ Rôle du système $Me^{n+} - H_2O - CO_2$ dans la fixation du $pH_{\text{équil}}$ et des concentrations dans les systèmes aquatiques
- ⇒ Sans Calcite: pH eau de pluie pristine (sans effet anthropique) = 5,6
- ⇒ Avec Calcite: pH eau de rivière pristine = 8,3

2.3.4. Carbonates en système ouvert

- Des questions ?



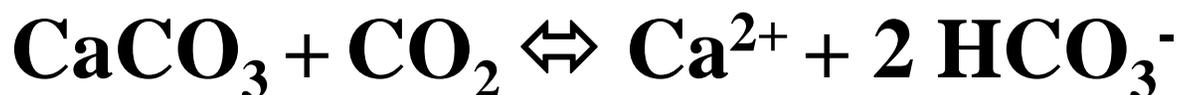
2.3.5. Application aux fleuves

■ Comparaison des grands fleuves terrestres à leur estuaire

- ⇒ Si pas d'impact anthropique, pH voisin de 8,3
- ⇒ Si rejet de nutriments ou de matière organique, l'eau du fleuve peut exprimer
 - La production de CO_2 par biodégradation de la matière organique → p_{CO_2} ↗ devient $> 10^{-3,5}$ atm
 - La consommation de CO_2 par production primaire (photosynthèse → p_{CO_2} ↘ devient $< 10^{-3,5}$ atm

2.3.5. Application aux fleuves

- Réaction de dissolution de la calcite par CO_2



- Valeur de la constante d'équilibre K ?



$$K = (\text{Ca}^{2+}) (\text{HCO}_3^-)^2 / p_{\text{CO}_2} = K_{s,0} K_{a,2}^{-1} K_{\text{H}} K_{a,1}^* = 10^{-5,9}$$

Si $p_{\text{CO}_2} = \text{constante} \rightarrow \lg [\text{HCO}_3^-]$ vs $\lg [\text{Ca}^{2+}]$ pente - $\frac{1}{2}$

2.3.5. Application aux fleuves

- **Dissolution de la calcite par CO_2 : bilan de charges (électroneutralité) (voir § 2.3.4.)**

$$\Rightarrow 2 [\text{Ca}^{2+}] \cong [\text{HCO}_3^-]$$

$$\lg [\text{HCO}_3^-] \cong \lg [\text{Ca}^{2+}] + 0,3 \rightarrow \text{pente } +1$$

- **Deux relations à l'équilibre**

$$\Rightarrow \lg [\text{HCO}_3^-] = -\frac{1}{2} \lg [\text{Ca}^{2+}] + \frac{1}{2} \lg K + \frac{1}{2} \lg p_{\text{CO}_2}$$

Familles de droites pour $p_{\text{CO}_2} =$ ou $> 10^{-3,5}$ atm

$$\Rightarrow \lg [\text{HCO}_3^-] = \lg [\text{Ca}^{2+}] + 0,3$$

\Rightarrow Etat d'équilibre à l'intersection de ces droites

2.3.5. Application aux fleuves

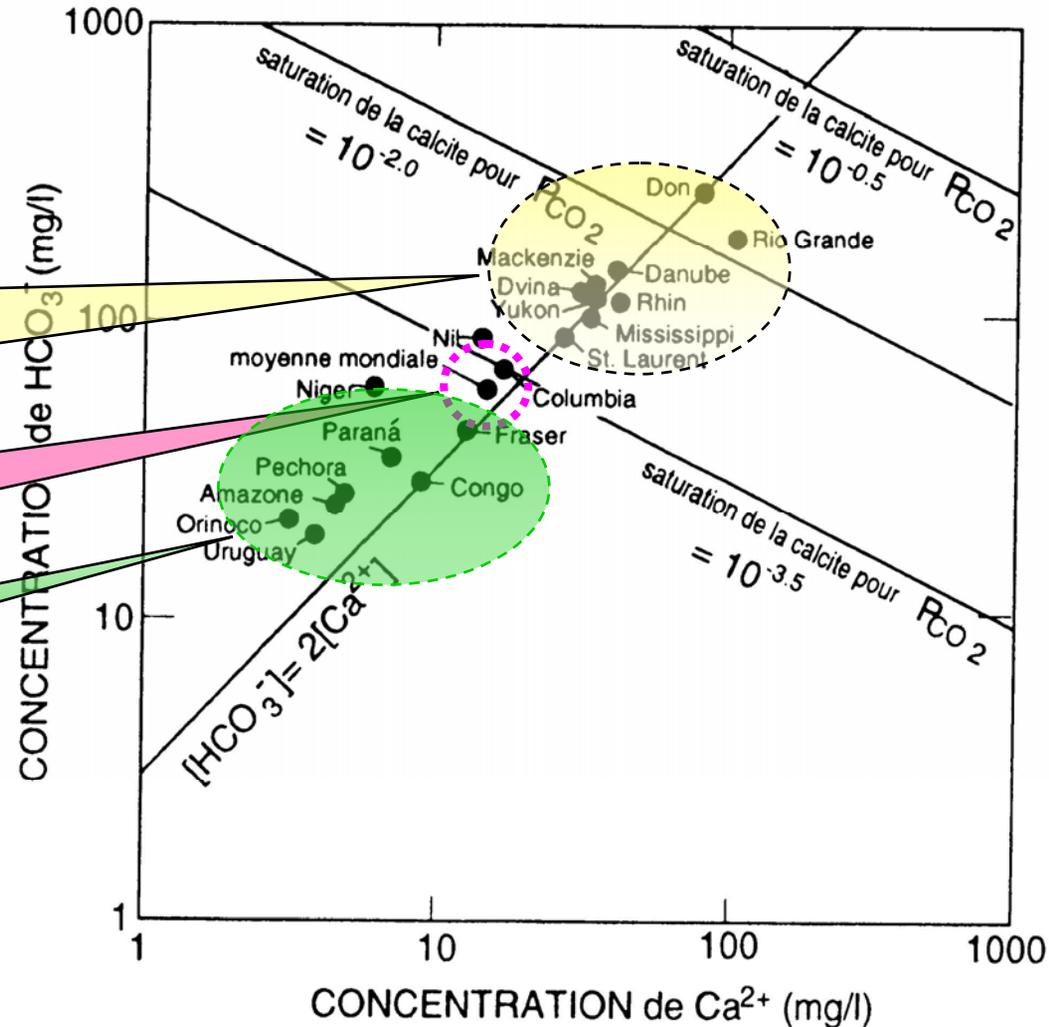
■ Grands fleuves

Biodégradation
matière organique:
 $p_{CO_2} > 10^{-3,5} \text{ atm}$

Moyenne mondiale
 $p_{CO_2} \approx 10^{-3,5} \text{ atm}$

Production primaire
 $p_{CO_2} < 10^{-3,5} \text{ atm}$

$Ca = 40, HCO_3 = 61$



2.3.5. Application aux fleuves

- Conclusion
- Une simple mesure de $[\text{Ca}^{2+}]$ et $[\text{HCO}_3^-]$ dissous permet de faire un diagnostic global sur le fonctionnement du fleuve
 - ⇒ Impact de rejets anthropiques de matière organique biodégradable $\rightarrow p_{\text{CO}_2} > 10^{-3,5} \text{ atm}$
 - ⇒ Impact de production primaire intense (fort ensoleillement, température élevée)
 $\rightarrow p_{\text{CO}_2} < 10^{-3,5} \text{ atm}$

2.3.5. Application aux fleuves

- Des questions ?



2.3.6. Effet de la force ionique

■ Produits de solubilité



■ Si salinité ↗ : rejets salins ou estuaires

⇒ Pour les anions et cations $\gamma_i \searrow (< 1)$

$$\Rightarrow K_{so} = (A^{+b})^a (B^{-a})^b = [A^{+b}]^a [B^{-a}]^b \gamma_A^a \gamma_B^b$$

⇒ Si ${}^c K_{so} = [A^{+b}]^a [B^{-a}]^b$ constante apparente
 ${}^c K_{so} > K_{so}$

⇒ La solubilité des solides augmente avec la force ionique du milieu !

2.3.6. Effet de la force ionique

- Des questions ?



2.3.7. Dissolution – précipitation :

Conclusion

- **Rôle du système Me^{n+} - H_2O – CO_2 dans la détermination des ions majeurs des eaux de surface**
- **Rôle des sulfures dans la détermination des teneurs métalliques dans les eaux interstitielles de sédiments**
 - ⇒ Système Me^{n+} - H_2O – H_2S
 - ⇒ Présence de H_2S – HS^- - S^{2-} résultant de la réduction bactérienne des sulfates par la matière organique

2.3.7. Dissolution – précipitation :

Conclusion

- **Rôle des phosphates peu solubles** (sauf les phosphates alcalins et alcalino-terreux)
- **Equilibre solide – soluté: plusieurs étapes**
 - ⇒ Progressivité des réactions de précipitation
 - ⇒ Formation de noyau (nucleus)
 - ⇒ Formation d'agrégats ('cluster') de noyaux
 - ⇒ Dépôt de matière sur les noyaux
 - ⇒ Mûrissement et croissance des cristaux
 - ➔ Multiplicité de constantes d'équilibre !

2.3. Dissolution - précipitation

- Des questions ?

