

L'analyse qualitative et la solubilité

Exercices suggérés

Chang Volume II : #6.38, 6.39, 6.45, 6.47, 6.49, 6.50, 6.54, 6.55, 6.58, 6.60, 6.67, 6.68, 6.70, 6.85, 6.92, 6.96

Skoog : #7.14, 7.16

#9.7, 9.9, 9.1

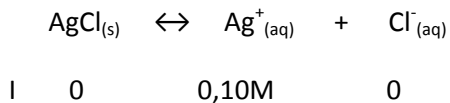
L'analyse qualitative des anions et des cations s'effectue par la division en groupes en fonction de la solubilité (la précipitation) sous certaines conditions. Les ions sont donc sélectivement précipités avec différents réactifs. L'explication de ces phénomènes de précipitation sera faite en se basant sur l'équilibre de solubilité (kps). Voici un rappel :



On a $kps = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.78\text{E-}10$; $s = \sqrt{kps} = 1.33\text{E-}5 \text{ mol/L}$

La solubilité des ions sera influencée par la concentration des espèces en présence. Il est alors possible de prévoir les concentrations requises pour amorcer la précipitation ou pour achever un taux quelconque de précipitation. Supposons que l'on travaille avec une solution d'argent 0,100M et que l'on veut précipiter l'ion sous la forme d'un chlorure...

On peut alors prévoir la concentration de l'ion précipitant (chlorure) qui sera requise pour amorcer la précipitation... La solution est saturée juste avant que le solide commence à apparaître.



$Kps = 0.10\text{M} \times [\text{Cl}^-]$ $[\text{Cl}^-] = 1.78\text{E-}9\text{M}$

Si la concentration initiale de l'ion argent était de 1.0M, la concentration en chlorure requise serait alors $1.78^{\text{E-}}10\text{M}$.

Plus il y a de cation à précipiter en solution, plus la concentration de l'ion précipitant pourra être petite.

Note : Le problème pourrait aussi être traité comme étant celui d'un ion commun...
C'est-à-dire comme si l'on essayait de déterminer la solubilité d'un sel dans une solution qui contient déjà un des ions ...

	$\text{AgCl}_{(s)}$	\leftrightarrow	$\text{Ag}^+_{(aq)}$	+	$\text{Cl}^-_{(aq)}$
I	?		0,10M		0
R	-s		+s		+s
E	?-s		0.1+s		s

$K_{ps} = (0.1+s) \times s \dots\dots\dots s = 1.78^E-9M$ si $[\text{Ag}^+] = 0.1M$ et 1.78^E-10 si elle était de $1M$.

L'interprétation serait alors... La solubilité du sel AgCl est s dans une solution saturée qui contient initialement $0,1M$ de l'ion argent... La concentration de l'ion chlorure est alors 1.78^E-9M et la solution est saturée.

On peut ensuite calculer la teneur en chlorure requise pour précipiter 99% des ions argent. Il restera alors en solution $0,001M \text{Ag}^+$. De la même façon, on trouve que la concentration en chlorure requise en solution sera 1.78^E-7M .

Supposons que 1 mL de la solution d'argent a été traité par ajout de chlorures (HCl) et que la solution de HCl utilisée est à $6M$... Pour atteindre une concentration de chlorures de 1.78^E-9M , il faudra ajouter :

$$1.78E - 9M = \frac{6V}{1+V} \quad (V = 0,3^E-9 \text{ mL} \dots \text{pas énorme} \text{ ☺})$$

Il faudra ensuite ajouter .099 mmoles pour neutraliser 99% des ions Ag ... 0.017mL de HCl 6M

Le volume de HCl requis est donc très limité.

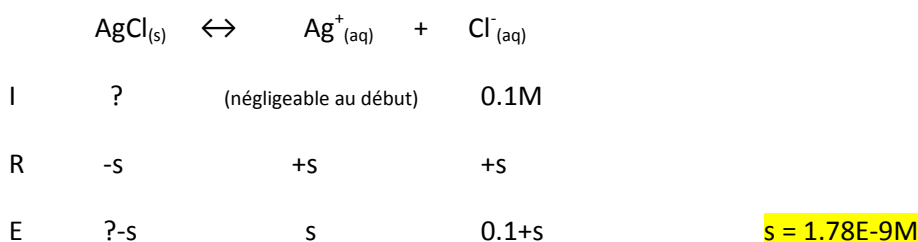
Il est possible d'entrevoir la précipitation sélective d'ions lorsque l'on connaît les k_{ps} de différents sels... Par exemple, il serait possible de séparer une solution d'argent $0,1M$ et une solution de mercure (II) de même concentration. Nous savons déjà que $[\text{HCl}]$ doit être de 1.78^E-9M pour amorcer la précipitation et de 1.78^E-7M pour précipiter 99% de l'ion Ag^+ . Par un même raisonnement, on trouve que la concentration de chlorures requise pour amorcer la précipitation de Hg (II) sous la forme de HgCl_2 ($k_{ps} = 8.1^E-2$ la solubilité du sel est de $7.4g/100mL$) devra être de ...

$$8.1^E-2 = 0.1M * [\text{Cl}^-]^2 \quad [\text{Cl}^-] = 0.90M$$

Précipiter 99% du mercure demanderait une concentration de HCl de $9 M$ ☹

On voit ainsi une base de la séparation des cations du groupe I de ceux du groupe II. Le cuivre II ne précipite pas lorsque la quasi-totalité de l'ion mercurique est précipitée... La solution est non saturée. On pourrait alors précipiter l'argent, le filtrer et conserver ensuite une solution qui ne contient que les ions Hg⁺⁺.

La séparation semble simple et la précipitation de l'argent quasi complète en tenant compte de l'effet d'ion commun (surplus de Cl⁻). Prenons ici en compte que nous nous retrouvons à un certain moment avec le sel presque complètement précipité. La teneur en chlorures et en ions argent est alors dictée par la solubilité du sel dans l'eau, soit : $1.33 \times 10^{-5} \text{M}$ (le calcul fut effectué en début de discussion). Une augmentation de la teneur en chlorures aura donc pour effet de réduire la solubilité du sel, donc de la teneur en argent de la solution... Par exemple, si la teneur en HCl était de 0.100M, la teneur en argent serait :

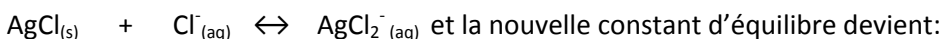


On observe donc que la présence de l'ion commun diminue la solubilité, donc la teneur en Ag⁺. À priori, on serait tenté d'augmenter la concentration de l'ion précipitant pour obtenir une précipitation complète... PROBLÈME... Il y a possibilité de former un complexe soluble, ici, AgCl_2^- . La constante de formation (de stabilité) de l'ion complexe est 2.5×10^5 .

La possibilité de produire un complexe avec un métal provient d'abord du fait que celui-ci possède un nombre imposant d'électrons. Il a alors la possibilité d'établir des liaisons de coordination (entre 2 et 8 liaisons) avec ses électrons d'une valence secondaire. Les principaux ligands qui s'associent aux métaux sont : l'ammoniac, les cyanures, les sulfures, les halogénures et quelques ions organiques (tartrate...). La stabilité du complexe est alors représentée par une constante d'équilibre, la constante de stabilité :



En additionnant l'équilibre de solubilité et celui de formation du complexe, on obtient :



$$1.78 \times 10^{-5} \times 2.5 \times 10^5 = K_{\text{glob}} = 4.45 \times 10^{-5}$$

La solubilité serait alors trouvée avec la relation $\frac{s}{0.1-s} = 4.45 \times 10^{-5}$ et l'on obtient $s = 4.45 \times 10^{-6} \text{M}$

Nous connaissons maintenant l'effet de l'ion commun et de la formation d'un complexe sur la solubilité. Un autre facteur qui affectera la solubilité sera le pH de la solution (soit lors de la précipitation ou lors de la solubilisation du solide). L'ajout d'un acide permettra d'augmenter la solubilité d'un solide dont l'anion est basique. Par exemple, l'hydroxyde ferrique sera plus soluble dans une solution d'acide nitrique car la base OH^- sera neutralisée par l'acide. Évidemment, la quantité d'acide (ou le pH) affectera l'effet. Imaginons que l'on ajoute de l'eau au sel hydroxyde ferrique... La solubilité du sel sera :

$$kps = s \times (3s)^3 \qquad s = 8.77 \times 10^{-11} \text{M} \qquad [\text{OH}^-] = 3 \times 8.77 \times 10^{-11} \text{M}$$

Le pH sera alors de 4.42 dans l'eau pure... Ainsi, à un pH sous 4.42, le sel sera plus soluble tandis qu'à un pH supérieur à 4.42, il y aura effet de l'ion commun, donc la solubilité sera plus faible (à moins que l'on ne forme un complexe avec un large excès de OH^-).