

## caractérisation et propriétés de quelques ions en solution aqueuse réactions de précipitation et de redissolution

**objectifs** : revoir les conventions d'écriture des réactions bilans et quelques règles de nomenclature  
savoir reconnaître un ion en solution, un précipité, un ion complexes en effectuant quelques réactions typiques avec du matériel usuel.

**1. formation de précipités** ("sels" insolubles), **ou réactions caractéristiques** Dans le cas d'une espèce solide en équilibre avec des ions, on appelle "produit de solubilité", la constante de la réaction de dissolution du précipité :

**exemple** : pour la réaction  $\text{AgCl(s)} \leftrightarrow \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$  le produit réactionnel s'écrirait

$$K^0(T) = (1)^{-1} \left( \frac{[\text{Ag}^+]}{c_0} \right) \left( \frac{[\text{Cl}^-]}{c_0} \right) \quad (\text{l'activité d'un solide est, comme celle d'un solvant, égale à 1})$$

et on appelle produit de solubilité :  $K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]/c_0^2$  ou en pratique  $K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$

Le précipité n'apparaît pas si le produit des concentrations exprimé en mol.l<sup>-1</sup> est inférieur à K<sub>s</sub>; si ce produit devient supérieur, (par ajout d'un constituant par exemple), un précipité se forme, jusqu'à ce que la valeur du produit des concentrations (c'est le "produit ou quotient réactionnel") redevienne égale à K<sub>s</sub>.

La valeur souvent très faible de cette constante (valeur élevée du pK<sub>s</sub> = -logK<sub>s</sub>) fait que le précipité apparaît pour des valeurs très faible des concentrations, et constitue dans certains cas un test caractéristique de tel ou tel ion pour pouvoir déceler sa présence dans les sols, les plantes, les engrais, les aliments, etc...voir ci après quelques valeurs de pK<sub>s</sub>

AgCl	Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	BaSO <sub>4</sub>	BaCO <sub>3</sub>	Ba <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
9,8	11,1	19,9	9,9	8,3	29,3
CaCO <sub>3</sub>	CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CaSO <sub>4</sub>	Fe(OH) <sub>3</sub>	Al(OH) <sub>3</sub>	Zn(OH) <sub>2</sub>
8,3	8,6	4,6	38	32,5	17

En fait, dans la plupart des cas, il faut faire intervenir les propriétés acido-basiques des ions, pour calculer les concentrations à partir desquelles le précipité apparaît.

### 1.1 mode opératoire :

Les ions à reconnaître sont les suivants.

cations	nom	potassium	calcium	ammonium		
	formule	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>		
anions	nom	chlorure	sulfate	nitrate	phosphate	carbonate
	formule	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>

Ecrire les formules des solutions aqueuses des ions à tester par la suite.

- sol aq de chlorure de potassium : .....+.....
- sol aq de chlorure de calcium : .....+.....
- sol aq de chlorure d'ammonium : .....+.....
- sol aq de phosphate de sodium : .....+.....
- sol aq de nitrate de sodium : .....+.....
- sol aq de sulfate de sodium : .....+.....
- sol aq de carbonate de sodium: .....+.....

Certains réactifs sont très coûteux; on ne devra utiliser que trois gouttes par test (par exemple 100 g de nitrate d'argent coûtent 150 € environ). D'autres réactifs sont moins coûteux; on pourra en utiliser 1 mL (1 cm<sup>3</sup>) par test si nécessaire. Dans tous les cas, n'utiliser que la quantité nécessaire.

Dans un tube à essai on introduit 1 mL environ de la solution à tester (cela correspond approximativement à une hauteur de 1 cm). On ajoute environ 3 gouttes de réactif (sauf instruction contraire).

**Attention aux doigts et aux vêtements lors de la manipulation des acides et de la soude**

S'il faut chauffer, tenir le tube à essai légèrement incliné au dessus de la flamme, avec une pince.

Agiter le tube tout en chauffant pour éviter les projections; retirer de la flamme si nécessaire.

**Ne jamais diriger l'orifice du tube à essai vers vous même ou vers un voisin; porter des lunettes**



**tests à effectuer** : compléter et rendre le tableau ci-dessous

ion à tester	sol aq à utiliser contenant cet ion	réactif utilisé	ion actif du réactif	équation bilan de la réaction remarques et observations (couleur, consistance)
<b>Cl<sup>-</sup></b>	sol aq de.....	sol aq de nitrate d'argent		
	(1 mL)	(3 gouttes)		
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	sol aq de.....	sol aq de chlorure de baryum		
	(1 mL)	(3 gouttes)		
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	sol aq de.....	cuivre métal+ sol aq d'acide sulfurique		
	(1 mL)	(3 gouttes) <b>à chaud</b>		cette manipulation se fera sous la hotte
<b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></b>	sol aq de.....	sol aq de nitrate d'argent		
	(1 mL)	(3 gouttes)		
	sol aq de.....	sol aq de chlorure de baryum		
	(1 mL)	(3 gouttes)		
<b>CO<sub>3</sub><sup>2-</sup></b>	sol aq de.....	sol aq d'ac chlorhydrique		
	(1 mL)	(3 gouttes)		effervescence du calcaire en presence d'acide
	sol aq de.....	sol aq de nitrate d'argent		
	(1 mL)	(3 gouttes)		
	sol aq de.....	sol aq de chlorure de baryum		
	(1 mL)	(3 gouttes)		
<b>Ca<sup>2+</sup></b>	sol aq de.....	sol aq d'oxalate d'ammonium		
	(1 mL)	(3 gouttes)		
<b>K<sup>+</sup></b>	sol aq de.....	sol aq de picrate de sodium		
	(1 mL)	(3 gouttes)		
	sol aq de.....	sol aq de perchlorate de sodium		
	(1 mL)	(3 gouttes)		

notes : acide oxalique :  $H_2C_2O_4$       oxalate d'ammonium :  $2NH_4^+ + C_2O_4^{2-}$   
 acide picrique :  $(NO_2)_3C_6H_2OH$       picrate de sodium :  $Na^+ + (NO_2)_3C_6H_2O^-$   
 acide perchlorique :  $HClO_4$       perchlorate de sodium :  $Na^+ + ClO_4^-$

rappel : dans l'écriture d'une réaction chimique, on ne fait figurer que ce qui réagit, et lorsque c'est nécessaire, on fait suivre un composé de (aq) pour aqueux, (l) pour liquide, (s) pour solide ou précipité. Une réaction chimique doit toujours être équilibrée.

## 2. réactions concernant les ions fer II (ferreux) et fer III (ferrique).

### 2.1 réaction de précipitation du fer II en milieu basique :

le produit de solubilité de  $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$  (constante de la réaction  $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^-$ ) vaut  $10^{-15}$ ; la concentration en  $\text{Fe}^{2+}$  étant connue (on prendra par exemple  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ), montrer qu'à  $\text{pH} = 1$  (milieu très acide), il n'y a pas précipitation.

Calculer le pH pour lequel il y a un début de précipitation, et chercher ensuite l'expression de  $c = [\text{Fe}^{2+}]$  en fonction du pH; tracer la courbe sur un diagramme logarithmique  $\log c = f(\text{pH})$ , mettre en évidence deux domaines (absence, puis présence du précipité)

remarque : on ne tient pas compte ici des propriétés acido-basiques de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , cette courbe n'est plus exacte pour des pH élevés.

**vérification expérimentale** : verser dans un tube à essais,  $5 \text{ cm}^3$  de la solution de Fer II, évaluer le pH de départ au moyen de papier pH.

remarque (une solution ne contenant que du Fer II n'étant pas stable, voir ci-après, on utilise en fait une solution de "sel de Mohr"  $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , fortement acidifiée, ce qui ne change rien à ce qui précède)

verser quelques gouttes de soude ( $\text{Na}^+ + \text{OH}^-$ ) il se forme un précipité vert de dihydroxy-fer II  $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$ ; écrire la réaction correspondante.

procéder de même avec une solution d'ammoniaque ( $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ). Ecrire les réactions correspondantes. (écrire d'abord l'action de l'ammoniac sur l'eau, puis la réaction bilan)  
prélever une partie du précipité dans un autre tube, verser de l'acide chlorhydrique concentré, et observer la redissolution lorsque le milieu redevient acide; interpréter.

### 2.2 réaction de précipitation du fer III en milieu basique :

reprenre ce qui précède avec une solution de chlorure de fer III ( $\text{Fe}^{3+} + 3\text{Cl}^-$ ) : le produit de solubilité de  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$  (constante de la réaction  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^-$ ) vaut  $10^{-38}$ ; tracer de la même façon la courbe  $\log c = f(\text{pH})$  avec maintenant  $c = [\text{Fe}^{3+}]$

l'hydroxyde  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  donne un ion complexe en milieu très basique :

prendre très peu de précipité dans un tube à essai, et ajouter de la soude concentrée.  
observer la redissolution due à la transformation de l'hydroxyde (insoluble) en ion complexe (soluble).

### 2.3 oxydation du fer II par le dioxygène de l'air :

déposer sur un papier filtre un peu de précipité de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  obtenu comme au 2.1 et observer le changement de couleur dû à la transformation du fer II en fer III; écrire les demi-réactions redox faisant intervenir les couples ( $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ) et ( $\text{O}_2(\text{g})/\text{OH}^-(\text{aq}) : \text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{OH}^-$ ), puis la réaction bilan d'oxydation du fer II par le dioxygène de l'air.

### 2.4 réactions des ions fer II et fer III avec différents réactifs

dans trois tubes à essai, verser quelques  $\text{cm}^3$  de solution de fer II puis ajouter quelques gouttes de chacun des réactifs suivants :  
hexacyanoferrate II :  $4\text{K}^+ + \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  (ferrocyanure de potassium)  
hexacyanoferrate III :  $3\text{K}^+ + \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  (ferricyanure de potassium)  
thiocyanate de potassium :  $\text{K}^+ + \text{SCN}^-$

procéder de même avec une solution de fer III.

Noter dans chaque cas la couleur des précipités lorsqu'il s'en produit, sans chercher à écrire les réactions.

	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	$\text{SCN}^-$
$\text{Fe}^{2+}$			
$\text{Fe}^{3+}$			

### 3. réactions avec les ions cuivre I $\text{Cu}^+$ (ion cuivreux) et cuivre II $\text{Cu}^{2+}$ (ion cuivrique)

#### 3.1 précipitation du chlorure de cuivre I :

diluer quelques gouttes de solution chlorhydrique de cuivre I dans de l'eau ; il se forme un précipité blanc de  $\text{CuCl}$ .

observer les précipités rose et rouge obtenus avec les ions hexacyanoferrate II et hexacyanoferrate III en présence d'ions  $\text{Cu}^+$  (ne pas chercher à écrire les réactions )

#### 3.2 déshydratation du sulfate de cuivre II $\text{CuSO}_4$

dans une coupelle en Pyrex: déposer une pincée de cristaux de sulfate de cuivre  $\text{CuSO}_4$  (la couleur bleue est due à la formation du complexe tétraaquocuvivre II  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$  ), et chauffer avec précaution au bec bunsen. Observer le changement de couleur du à la déshydratation. Après complet refroidissement, verser quelques gouttes d'eau; que se passe-t-il?

#### 3.3 réactions caractéristiques avec les ions hexacyanoferrate II et hexacyanoferrate III

effectuer les tests résumés dans le tableau ci-après :  $\text{Cu}^+$  (ne pas chercher à écrire les réactions )

réactif-->	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$
$\text{Cu}^+$ (dans $\text{CuCl}$ )		
$\text{Cu}^{2+}$		

#### 3.4 formation de l'ion complexe tétraaminocuvivre II ( $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ )

précipiter le dihydroxy-cuvivre II en ajoutant de l'ammoniaque ( $\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$ ) à quelques  $\text{cm}^3$  d'une solution de sulfate de cuivre suffisamment dilué, écrire la réaction se produisant. Garder très peu de précipité, et continuer à verser l'ammoniaque jusqu'à disparition du précipité, et formation d'une solution limpide bleu foncé, du complexe tétraaminocuvivre II  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  . Ecrire la réaction correspondante.

#### 3.5 déshydratation de l'hydroxyde de cuivre II.

former dans un tube à essais, un peu d'hydroxyde de cuivre II (  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  ) en ajoutant quelques gouttes de soude à une solution de sulfate de cuivre. Vider le maximum de liquide, de façon à ne garder que le précipité;

A l'aide d'un bec Bunsen, chauffer avec précaution le tube à essai contenant l'hydroxyde de cuivre II jusqu'à disparition de la couleur bleue.

la déshydratation correspond à l'élimination de l'eau; le produit noir obtenu est un solide ionique formé des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{O}^{2-}$  qui se nomme oxyde cuivrique et a pour formule  $\text{CuO}$

Ecrire l'équation bilan de la réaction de déshydratation de l'hydroxyde de cuivre II.

### 4 tests à la flamme

en présentant à la flamme du bec Bunsen un papier filtre imbibé d'une solution particulière ou une spatule contenant des cristaux, observer la coloration particulière à chaque ion :

élément	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Cu}^{2+}$
couleur de flamme				

### 5 ion aluminium III $\text{Al}^{3+}$

verser dans quelques  $\text{cm}^3$  d'une solution d'ion  $\text{Al}^{3+}$  de la soude ou de l'ammoniaque; qu'observe-t-on ? Que se passe-t-il si le milieu devient très basique ? Justifier au moyen du diagramme de prédominance ci-après le caractère amphotère de l'hydroxyde d'aluminium :

