

Quelques propriétés des ions en solution aqueuse

Il s'agit d'exposer brièvement quelques propriétés des ions en solution aqueuse, permettant en outre leur mise en évidence, afin d'initier les élèves des classes de 4^{me} et 3^{me} à cet aspect de la chimie. En restant à un niveau élémentaire, nous essayons de préparer les réponses que nous ferons aux plus curieux de nos jeunes élèves. Certaines des notions abordées, notamment celles portant sur les aspects quantitatifs ne font pas partie des progressions normales des classes du premier cycle.

I. LES IONS.

1) Définitions :

— Un ion est une espèce chimique chargée électriquement. Cela peut être un atome, ou bien un groupe d'atomes, ayant perdu, ou gagné, un ou plusieurs électrons.

— Un gain d'électrons fournira un ion négatif, appelé ANION.

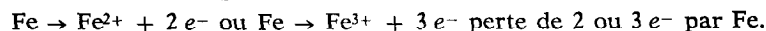
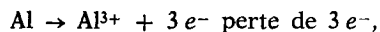
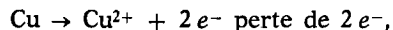
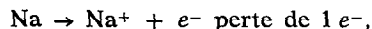
— Une perte d'électrons fournira un ion positif, appelé CATION.

2) Exemples :

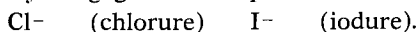
— Atomes ayant perdu un ou plusieurs électrons :



Le nombre d'électrons perdus dépend de l'atome de départ, soit par exemple :



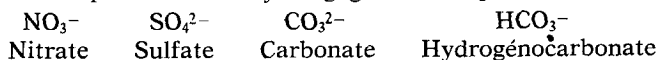
— Atomes ayant gagné un ou plusieurs électrons :



— Groupes d'atomes ayant perdu un ou plusieurs électrons :



— Groupes d'atomes ayant gagné un ou plusieurs électrons :



II. IONS EN SOLUTION AQUEUSE.

1) Origine des ions dans la solution :

La lecture de l'étiquette d'une bouteille d'eau minérale indique la présence d'ions dans cette eau.

Par exemple, on lit sur une étiquette d'eau de Contrexéville :

CATIONS		ANIONS	
Ca ²⁺	0,451 g/l	HCO ₃ ⁻	0,386 g/l
Mg ²⁺	0,066 g/l	SO ₄ ²⁻	1,058 g/l
K ⁺	0,003 g/l	NO ₃ ⁻	0,001 g/l
Na ⁺	0,008 g/l	Cl ⁻	0,006 g/l.

Les ions peuvent avoir été introduits dans l'eau pure de différentes façons :

a) DISSOLUTION D'UN SOLIDE.

Certains solides mis au contact de l'eau s'y dissolvent. L'eau est alors le « solvant », le solide dissous, le « soluté ». Si la structure initiale du solide est celle d'un solide « ionique », c'est-à-dire un assemblage régulier d'ions positifs et négatifs, la dissolution permettra la dispersion des ions *déjà existants* dans le solide au sein de la solution, qui sera alors dite « ionique ».

Exemple :

- Un cristal de chlorure de sodium (le sel marin) NaCl dissous dans l'eau libère des ions Na⁺ et Cl⁻.
- Un cristal de sulfate de cuivre CuSO₄ libère les ions Cu²⁺ et SO₄²⁻.
- De même, le chlorure d'ammonium NH₄Cl dissous libère les ions NH₄⁺ et Cl⁻.
- Le chlorure de lithium LiCl libère Li⁺ et Cl⁻.

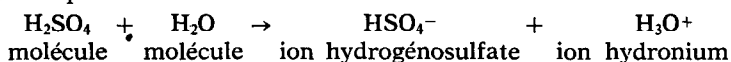
b) DISSOLUTION D'UN LIQUIDE.

Certains liquides peuvent se dissoudre dans l'eau et donner naissance à des solutions aqueuses ioniques.

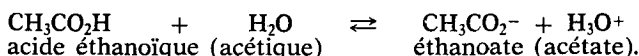
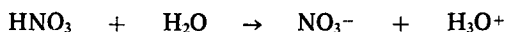
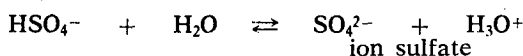
C'est le cas de H₂SO₄, l'acide sulfurique, ou HNO₃, l'acide nitrique.

Pourtant, ces liquides à température ordinaire, ont des structures *moléculaires*, et ne contiennent que peu d'ions avant d'être mis au contact de l'eau.

Il y a alors dans ce cas *réaction chimique*, de H₂SO₄ ou HNO₃ sur l'eau avec *formation* d'ions, de sorte que la solution obtenue est ionique :



puis :

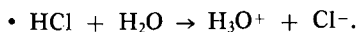


La flèche simple ou double indique que la réaction est « complète » ou « équilibrée » respectivement :

- par exemple pour H_2SO_4 ou HNO_3 , la réaction est « complète ». Toutes les molécules de H_2SO_4 ou HNO_3 réagissent sur l'eau pour donner les ions correspondants qui, eux, ne réagissent pas l'un sur l'autre en retour. Il n'y a plus de molécules H_2SO_4 ou HNO_3 dans ces solutions ;
- pour CH_3COOH , la réaction est dite « équilibrée », qu'est-ce que cela veut dire ? Dans une solution d'acide acétique, il reste un pourcentage important de molécules non dissociées ; il n'apparaît qu'un faible pourcentage d'ions acétates. Ces pourcentages sont constants. Cet équilibre résulte en fait de la présence de deux phénomènes inverses ayant lieu en même temps : l'action des molécules d'acide sur l'eau donnant les ions et l'action des ions entre eux redonnant les molécules. Ces deux phénomènes ont lieu avec la même vitesse c'est-à-dire que pendant une unité de temps, le nombre de molécules dissociées est égal au nombre de molécules créées. C'est la présence simultanée de 2 réactions inverses qui est appelée « réaction équilibrée » (expression ambiguë) et qui est bien représentée par la double flèche ;
- bien sûr, les liquides moléculaires ne réagissent pas tous sur l'eau. Par exemple, l'action de l'alcool éthylique (éthanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) sur l'eau est négligeable.

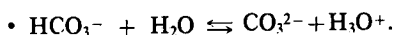
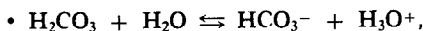
c) DISSOLUTION D'UN GAZ.

L'état gazeux est un état de structure moléculaire ; pourtant certains gaz peuvent se dissoudre dans l'eau en donnant des solutions ioniques. Il y a alors là aussi réaction chimique entre les molécules de gaz et les molécules d'eau ; c'est le cas pour le chlorure d'hydrogène, HCl qui, dissous dans l'eau, fournit la solution d'acide chlorhydrique, ionique, contenant les ions Cl^- et H_3O^+ mais qui ne contient pas de molécule HCl .

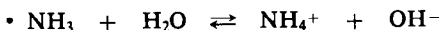


De même, le dioxyde de carbone CO_2 dissous dans l'eau, donne une solution ionique par :





Les réactions sont ici équilibrées. Dans une solution de dioxyde de carbone existent les molécules CO_2 et H_2CO_3 , les ions hydrogénocarbonates HCO_3^- et carbonates CO_3^{2-} . De même encore, l'ammoniac NH_3 dissous dans l'eau donne une solution aqueuse ionique :



Cette solution contient à la fois la molécule NH_3 et l'ion ammonium NH_4^+ .

2) Hydratation :

L'eau n'est en général pas inerte vis-à-vis des ions qu'elle soutient. En effet, ces ions chargés créent un champ électrique dans leur voisinage, qui a pour effet d'orienter autour d'eux les molécules d'eau ; les molécules d'eau les plus proches sont liées à ces ions qui sont dits « hydratés ».

a) IONS HYDRATÉS.

En général, il n'est pas possible de connaître exactement le nombre de molécules d'eau entourant un ion. Mais pour indiquer la présence de ces molécules, on peut noter l'ion sous la forme $(\text{ion})_{\text{aq}}$ en notant « aq » (pour « aqueux ») la présence du solvant.

Exemples :

Na^+ devient dans l'eau Na^+_{aq} ,

Cl^- » » » Cl^-_{aq} .

Dans ce cas, les liaisons ion-molécules sont de type électrostatique.

Parfois pourtant, cas des cations métalliques, les molécules d'eau se fixent plus fortement sur le cation (liaisons covalentes) jusqu'à former une entité définie appelée « complexe » : ce sont les aquo-complexes. Le nombre de molécules d'eau fixées au cation central est alors connu.

Exemples :



La couleur bleue d'une solution de sulfate de cuivre est due à la présence d'ions $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$.

Ces complexes sont sans doute d'ailleurs également hydratés, c'est-à-dire liés par des liaisons faibles à d'autres molécules d'eau.

b) DISSOLUTION - HYDRATATION.

La dissolution d'un cristal dans l'eau s'accompagne souvent d'un effet thermique plus ou moins important : ainsi LiCl, NaCl, NH_4Cl sont tous très solubles dans l'eau :

- La dissolution de LiCl s'accompagne d'un échauffement très important.
- La dissolution de NaCl ne provoque qu'une très faible variation de température.
- La dissolution de NH_4Cl s'accompagne au contraire d'une baisse très sensible de la température.

Cet effet thermique provient du fait que pour dissoudre le solide dans l'eau, il faut :

- disperser les ions qui, de proches dans le solide, sont amenés à l' « infini ». Ceci nécessite de l'énergie ;
- les hydrater. L'hydratation en général fournit de l'énergie.

Les 2 phénomènes contradictoires rendent compte d'effets thermiques variables :

- Dans le cas du sulfate de cuivre, l'addition d'eau au sulfate de cuivre anhydre CuSO_4 blanc produit un grésillement semblable à celui que produit de l'eau projetée sur un poêle chaud. Il y a alors apparition de la couleur bleue de $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. La formation de ce complexe est très exothermique.

3) Expérience de H_3O^+ et OH^- dans l'eau pure :

Nous avons déjà parlé de la formation de l'ion hydronium H_3O^+ lors de la dissolution de H_2SO_4 par exemple dans l'eau, par réaction chimique entre les 2 molécules H_2SO_4 et H_2O .

En fait, l'eau pure contient déjà des ions H_3O^+ et OH^- qui se forment par la réaction équilibrée :



Il s'agit de la réaction d'autoprotolyse de l'eau.

A 25°C , la concentration des ions H_3O^+ et OH^- dans l'eau pure est :

$$(\text{H}_3\text{O}^+) = (\text{OH}^-) = 10^{-7} \text{ mol/l.}$$

En général, on sera amené à utiliser des solutions ioniques dont les concentrations en ions seront supérieures à 10^{-7} mol/l , et on pourra négliger devant les autres ions, les ions H_3O^+ et OH^- provenant de la dissociation de l'eau.

4) Electroneutralité des solutions aqueuses :

La présence simultanée d'ions positif *et* négatifs dans l'eau d'une solution aqueuse est essentielle pour assurer la neutralité

électrique de la solution. Le nombre de charges positives contenues dans une solution y est toujours égal au nombre de charges négatives.

Ceci peut être illustré par l'étude d'une étiquette d'eau minérale, ici de Contrexéville (voir II.1).

On compte pour cela le nombre d'ions de chaque sorte en :

- divisant par la masse molaire de chaque ion la quantité fournie en g/l. On obtient ainsi la concentration de chaque ion en mol/l,
- multipliant la valeur obtenue par le nombre d'Avogadro : $6 \cdot 10^{23}$. On obtient alors le nombre d'ion par litre de solution.

Soit :

Ion	g/l	Nombre d'ion/l	Nombre de charge/l
Ca ²⁺	0,451	$\frac{0,451}{40} \times 6 \cdot 10^{23} = 67,8 \cdot 10^{20}$	$135,6 \cdot 10^{20}$
Mg ²⁺	0,066	$\frac{0,066}{24,3} \times 6 \cdot 10^{23} = 16,3 \cdot 10^{20}$	$32,6 \cdot 10^{20}$
K ⁺	0,003	$\frac{0,003}{39,1} \times 6 \cdot 10^{23} = 0,5 \cdot 10^{20}$	$0,5 \cdot 10^{20}$
Na ⁺	0,008	$\frac{0,008}{23} \times 6 \cdot 10^{23} = 2,2 \cdot 10^{20}$	$2,2 \cdot 10^{20}$
HCO ₃ ⁻	0,386	$\frac{0,386}{61} \times 6 \cdot 10^{23} = 38 \cdot 10^{20}$	$38 \cdot 10^{20}$
SO ₄ ²⁻	1,058	$\frac{1,058}{96} \times 6 \cdot 10^{23} = 66 \cdot 10^{20}$	$132 \cdot 10^{20}$
NO ₃ ⁻	0,001	$\frac{0,001}{62} \times 6 \cdot 10^{23} = 0,09 \cdot 10^{20}$	$0,09 \cdot 10^{20}$
Cl ⁻	0,006	$0,006 \times 6 \cdot 10^{23} = 10^{20}$	10^{20}

Soit :

nombre de charges positives :

$$(135,6 + 32,6 + 0,5 + 2,2) \cdot 10^{20} = 171 \cdot 10^{20}$$

nombre de charges négatives :

$$(38 + 132 + 0,09 + 1) \cdot 10^{20} = 171 \cdot 10^{20}$$

III PROPRIETES CHIMIQUES DES IONS.

1) Acides - bases :

a) IONS ACIDES.

Dans la théorie de BRÖNSTED, un acide est une entité capable de céder un proton H^+ .

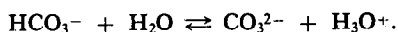
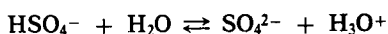
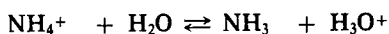
Des ions possèdent cette propriété :



sont des acides.

En solution aqueuse, ces ions cèdent ce proton à l'eau. Il y a réaction chimique et formation de H_3O^+ .

Exemple :



Certains ions hydratés sont aussi acides. C'est alors l'eau qu'ils contiennent qui réagit comme acide sur l'eau. Par exemple l'aquo-complexe de l'aluminium III.



b) IONS BASIQUES.

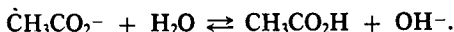
Dans la théorie de BRÖNSTED, une base est une entité capable de capter un proton H^+ .

Des ions possèdent cette propriété :



sont des bases.

En solution aqueuse, ils captent un proton de l'eau, libérant OH^- . Exemple :



c) IONS H_3O^+ et OH^- , pH.

Les ions hydronium H_3O^+ et hydroxyle OH^- sont présents dans toutes les solutions aqueuses, nous l'avons déjà vu.

Les réactions acido-basiques dans l'eau augmentent ou diminuent la concentration de ces ions dans la solution. Ces ions sont donc très particuliers dans l'eau. C'est pourquoi on définit le pH d'une solution aqueuse par :

$pH = \text{Log}(aH_3O^+)$. Où (aH_3O^+) représente l'activité des ions H_3O^+ , que l'on prend égale à la concentration de ces ions si celle-ci reste faible (en gros ne dépasse pas 10^{-2} mol/l).

— Dans l'eau, les concentrations en ions H_3O^+ et OH^- sont liées par :

$$(\text{H}_3\text{O}^+) \times (\text{OH}^-) = 10^{-14} \text{ à } 25^\circ\text{C.}$$

- Dans l'eau pure $(\text{H}_3\text{O}^+) = (\text{OH}^-) = 10^{-7} \text{ mol/l.}$
- Si $(\text{H}_3\text{O}^+) > 10^{-7} \text{ mol/l}$ $\text{pH} < 7$ la solution est dite acide, alors $(\text{OH}^-) < 10^{-7} \text{ mol/l.}$
- Si $(\text{H}_3\text{O}^+) < 10^{-7} \text{ mol/l}$ $\text{pH} > 7$ la solution est dite basique, alors $(\text{OH}^-) > 10^{-7} \text{ mol/l.}$

On remarquera que :

H_3O^+ est un acide qui peut libérer H^+ ,

OH^- est une base qui peut capter H^+ .

L'estimation du pH peut être obtenue en utilisant du « papier pH » comme détecteur d'ions H_3O^+ ou OH^- .

2) Oxydants - Réducteurs :

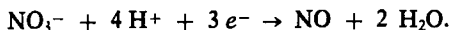
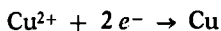
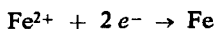
a) IONS OXYDANTS.

Un oxydant est une entité pouvant gagner un ou plusieurs électrons. Des ions peuvent présenter cette propriété :



sont des ions oxydants.

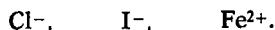
Exemples :



b) IONS RÉDUCTEURS.

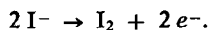
Un réducteur est une entité pouvant libérer un ou plusieurs électrons.

Des ions peuvent présenter cette propriété :



Ce sont des ions réducteurs.

Exemples :



c) LES RÉACTIONS D'OXYDO-RÉDUCTION.

Les électrons mis en jeu dans les réactions précédentes ne sont pas isolés dans la solution, mais directement échangés entre un oxydant et un réducteur.

Exemple 1 :

- Une lame de fer plongée dans une solution contenant des ions cuivriques Cu^{2+} se couvre de cuivre métallique. On a en fait la réaction :



que l'on peut écrire comme la somme des deux demi-réactions déjà vues :

$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^-$ le métal Fe est réducteur (cède des électrons),

$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$ les ions cuivre II sont oxydants (captent des électrons).

On a donc eu réduction des ions cuivre II Cu^{2+} en métal Cu par le métal Fe qui est réducteur, et oxydation du métal Fe par les ions cuivre II qui sont oxydants.

- L'ensemble noté Fe^{2+}/Fe forme un couple oxydo-réducteur dont Fe^{2+} est l'oxydant, et Fe le réducteur.
- L'ensemble noté Cu^{2+}/Cu forme un couple oxydo-réducteur dont Cu^{2+} est l'oxydant et Cu le réducteur.

Ces deux couples oxydo-réducteurs réagissent l'un sur l'autre par échange d'électrons, de façon que le Fer métallique Fe, plus réducteur que le cuivre métallique Cu, réduise l'ion oxydant Cu^{2+} plus oxydant que l'ion oxydant Fe^{2+} .

Dans ce sens, la réaction :



est possible et spontanée.

La réaction inverse $\text{Cu} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe} + \text{Cu}^{2+}$ n'est pas spontanée.

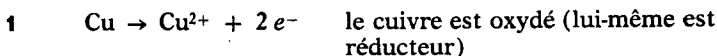
Une lame de cuivre plongée dans une solution contenant des ions Fer II ne se recouvre pas de Fer.

Exemple 2 :

Action de l'acide nitrique HNO_3 sur le cuivre.

- Une lame de cuivre plongée dans de l'acide nitrique s'y dissout sous forme d'ions Cu^{2+} cuivriques mis en évidence par l'apparition d'une coloration bleue de la solution (couleur de $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$).

On a ici aussi réaction d'oxydo-réduction



Les ions NO_3^- de l'acide nitrique sont réduits en NO, gaz incolore, qui, en se dégageant, forme au contact de l'oxygène de l'air NO_2 rouge-brun ($\text{NO} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$).

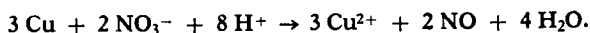
Les électrons ne sont pas apparents au cours de la réaction.

Il faut donc équilibrer la réaction complète en égalant le nombre d'électrons libérés par Cu et captés par NO_3^- . Ceci se fait en effectuant :



2 la seconde.

D'où :



d) ELECTROLYSE.

L'échange d'électrons entre deux couples oxydo-réducteurs peut se faire par l'intermédiaire d'un circuit électrique.

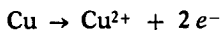
Par convention, il y a alors :

— réduction à la cathode. Il y a donc gain d'électrons. Par exemple : $\text{Cu}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Cu}$. Les électrons nécessaires sont apportés par le circuit extérieur.

— oxydation à l'anode. Il y a donc perte d'électrons. Par exemple : $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 e^-$. Les électrons libérés sont captés par l'électrode.

Les équations chimiques indiquées sont celles qui interviennent lors de l'électrolyse d'une solution de sulfate de cuivre avec anode de cuivre.

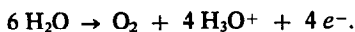
Pourtant, il pourrait, pour ce soluté, y avoir 2 réactions d'oxydation :



ou :



Il pourrait également y avoir oxydation du solvant eau :



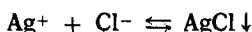
Mais le réducteur le plus fort (c'est-à-dire celui dont l'oxydation est la plus facile), ici le cuivre, s'oxydera d'abord à l'anode. Il n'y a donc pas d'ambiguïté.

3) Elimination des ions d'une solution :

a) ELIMINATION DES IONS PAR PRÉCIPITATION.

Pour un grand nombre de couples cation-anion, le produit des concentrations ne peut dépasser une certaine limite K_s appelée produit de solubilité.

Par exemple, quand on mélange une solution d'un chlorure avec une solution d'un sel d'argent, on voit apparaître un solide blanc (précipité) qui est du chlorure d'argent.



On note $\downarrow$ pour indiquer que AgCl , solide, se dépose : précipite.

Dans ce cas, quand une solution est en contact avec AgCl solide, $(\text{Ag}^+)(\text{Cl}^-) = K_s = 10^{-10}$ où (Ag^+) et (Cl^-) sont les concentrations en ions, Ag^+ et Cl^- en solution.

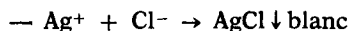
Si on met en contact de l'eau pure et un excès de AgCl solide, on a alors $(\text{Ag}^+) = (\text{Cl}^-) = \sqrt{K_s} = 10^{-5}$ mol/l. C'est très faible !

En fait, les ions Ag^+ et Cl^- ne peuvent coexister qu'en très faibles concentrations. Quand on mélange les solutions, la précipitation est pratiquement totale. Il ya donc « élimination » des ions Ag^+ et Cl^- par précipitation :

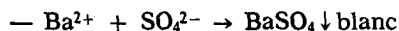
$$(\text{Ag}^+)(\text{Cl}^-) \leq K_s = 10^{-10}.$$

Les réactions de précipitation sont souvent utilisées comme test de présence de certains ions en solution aqueuse.

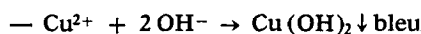
Exemples :



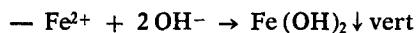
chlorure d'argent I
 $K_s = (\text{Ag}^+)(\text{Cl}^-) = 10^{-10}$



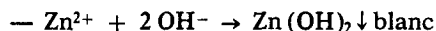
sulfate de baryum
 $K_s = (\text{Ba}^{2+})(\text{SO}_4^{2-}) = 10^{-10}$



hydroxyde de cuivre II
 $K_s = (\text{Cu}^{2+})(\text{OH}^-)^2 = 2 \cdot 10^{-20}$



hydroxyde de fer II
 $K_s = (\text{Fe}^{2+})(\text{OH}^-)^2 = 10^{-15}$

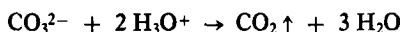


hydroxyde de zinc
 $K_s = (\text{Zn}^{2+})(\text{OH}^-)^2 = 7 \cdot 10^{-18}$

b) ELIMINATION DES IONS PAR DÉGAGEMENT GAZEUX.

L'élimination des ions de la solution peut aussi se faire par formation d'un gaz qui se dégage.

Exemple : Quand on verse une solution de HCl dans une solution d'un carbonate :



(c'est la conséquence des équilibres écrits précédemment).

La réaction de formation de CO_2 est pratiquement totale. Elle permet de mettre en évidence la présence de carbonate CO_3^{2-} dans la solution initiale.

CONCLUSION.

En conclusion de cette approche rapide des ions en solution aqueuse, nous espérons que les enfants qui verront des solutions bleues, des précipités blancs ou verts, seront émerveillés, et auront envie d'en savoir encore plus !

Anne-Lise MARTIN-CHRISTOL,
(*Lycée Charlemagne - Paris*).
