

Agrégation

(Concours Externe)

OPTION : PHYSIQUE

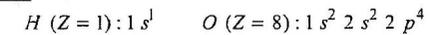
Composition de chimie - Session : 1999

L'EAU

A. L'eau : constituant physico-chimique

1. La molécule d'eau

1.1. Configuration électronique :



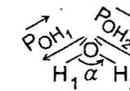
1.2. Schéma de Lewis : H— $\overset{\ominus}{O}$ —H

– Géométrie de type : $A X_2 E_2$ coudée 

– Angle : $\hat{H}OH = 105^\circ < 109^\circ 28'$ (tétraédrique $A X_4$) car répulsion des doublets non-liants plus forte que celle des doublets liants.

1.3. – Mise en évidence du moment dipolaire : déviation du filet d'eau à l'aide d'une règle en Plexiglas, électrisée par frottement.

– Moment dipolaire des liaisons : $\vec{P}_{H_2O} = \vec{P}_{OH_1} + \vec{P}_{OH_2}$



or : $\|\vec{P}_{OH_1}\| = \|\vec{P}_{OH_2}\| = \|\vec{P}_{OH}\|$

donc : $P_{H_2O} = 2 P_{OH} \cos \frac{\alpha}{2}$

$P_{OH} = \frac{P_{H_2O}}{2 \cos \frac{\alpha}{2}}$	<u>Application Numérique</u> : $P_{OH} = 1,52 D$
---	--

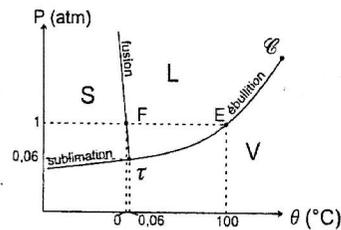
– Pourcentage de caractère ionique : $P_{OH} = \delta \times e \times d_{OH}$

$\delta = \frac{P_{OH}}{e \times d_{OH}} \times 100 \%$	<u>Application Numérique</u> : $\delta = 32,6 \%$
---	---

2. Propriétés physiques

2.1. Changements d'état

a. Diagramme d'état



- Les trois états : S, L, G.

- Les courbes de changement d'état :

$S \rightleftharpoons L$: fusion

$L \rightleftharpoons V$: ébullition

$S \rightleftharpoons V$: sublimation

- Point triple τ : coexistence des trois états :

$S \rightleftharpoons L \rightleftharpoons V$

- Point critique C au-delà duquel le passage $L \rightarrow V$ se fait de façon continue.

- Point F (0°C, 1 atm) - fusion sous 1 atm.

- Point E (100°C, 1 atm) - ébullition sous 1 atm.

b. Calcul variance

Domaine monophasé : S, L ou V $v = 1 + 2 - 1 = 2$ divariant

il faut fixer P et θ pour décrire le système $M(\theta, P)$.

Domaine diphasé : sur les courbes d'équilibre entre deux phases comme $S \rightleftharpoons L$ sur courbe de fusion $v = 2 + 2 - 2 - 1 = 1$ monovariant. Si on fixe θ alors $P(\theta)$ imposée. Un seul paramètre intensif permet de décrire le système à l'équilibre.

Domaine triphasé : au point τ où il y a les deux équilibres $S \rightleftharpoons L$ et $L \rightleftharpoons V$ $v = 3 + 2 - 3 - 2 = 0$. Tous les paramètres d'état du système sont fixés. La coexistence des trois phases n'existe que pour cette pression et cette température.

c. Particularité de la courbe de fusion

Elle a une pençe négative car l'eau contrairement à la plupart des autres espèces augmente de volume en se solidifiant.

La relation de Clapeyron relative au changement d'état donne la pente $\frac{dP}{dT}$ en fonction de la chaleur latente L de changement d'état et des volumes massiques.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L_{fus}}{T(u_S - u_L)} \quad L_{fus} > 0 \quad u_S > u_L \quad \Rightarrow \quad \frac{dP}{dT} < 0$$

d. Pression de vapeur saturante

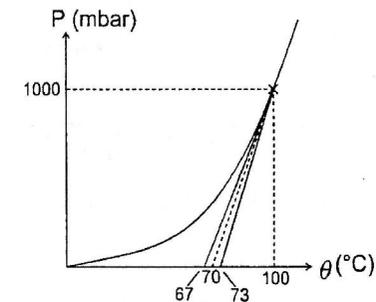
Définition : A une température donnée, la pression de vapeur saturante P_{vs} est la pression à laquelle

il y a équilibre : $L \rightleftharpoons V \quad K(T) = \frac{P_{vs}}{P_0}$.

A 100°C, $P_{vs} = 1$ atm pour l'eau.

L'évolution de la pression de vapeur saturante avec la température est donnée par la courbe d'ébullition.

e. Chaleur latente de vaporisation



D'après la formule de Clapeyron :

$$L_{vap} = T \frac{dP}{dT} (u_V - u_L)$$

où $\frac{dP}{dT}$ pente de la tangente à la courbe $P_{vs}(\theta)$ pour $P = 1$ atm et $\theta = 100^\circ\text{C}$.

$$\frac{dP}{dT} \approx \frac{1000 - 0}{100 - 70} = 3,3 \text{ mbar } ^\circ\text{C}^{-1} = 3333 \text{ Pa } \cdot \text{K}^{-1}$$

$$u_V = \frac{P}{RT} = \frac{1,013 \times 10^5}{8,314 \times 373} = 32,66 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} = 32,66 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$u_L \ll u_V$$

$$L_{vap} = 373 \times 3333 \times 32,66 \times 10^{-3} \text{ (SI)} = 40\,603 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$L_{vap} = 40,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

NB : Dans les tables on donne $\Delta_{vap} H^0 = 40,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 100°C.

Pourcentage d'écart : 1 % !!! En fait la lecture graphique de la pente est difficile, il faut donc déterminer un encadrement possible des valeurs : en abscisse $67 < \Delta x < 73$

$$38 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < L_{vap} < 43 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

f. Température d'ébullition en haut du Mont-Blanc

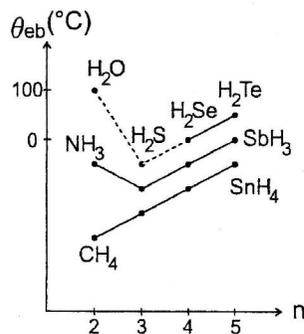
En utilisant la courbe $P(h)$ $h = 4807 \text{ m}$ on lit :

$$P = 560 \text{ mbar}$$

puis sur la courbe $P(\theta)$ on lit pour $P = 0,560 \text{ atm}$:

$$\theta_{eb} = 84^\circ \text{C}$$

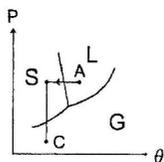
g. Température d'ébullition des hydrures



Pour les éléments N et O on a une discontinuité dans l'évolution des températures d'ébullition. Ceci est dû à l'existence de « liaisons hydrogène » entre les molécules résultant de la polarisation des liaisons $\delta^- \delta^+ \delta^- \delta^+$ $-O \leftarrow H \dots O$ et $N \leftarrow H \dots N$. Par contre pour C on n'observe pas ce phénomène car $\chi_c \approx \chi_H$ et la liaison $C-H$ n'est pas polarisée.

On peut compléter le tableau en mettant $\theta_{eb \text{ H}_2\text{O}} = 100^\circ \text{C}$ et pour l'élément S placé sous l'oxygène la liaison $S-H$ étant peu polaire on obtient sa température d'ébullition approximative en prolongeant la droite $H_2 \text{Te}, H_2 \text{Se} \cdot \theta_{eb \text{ H}_2\text{S}} \approx -82^\circ \text{C}$.

h. Lyophilisation



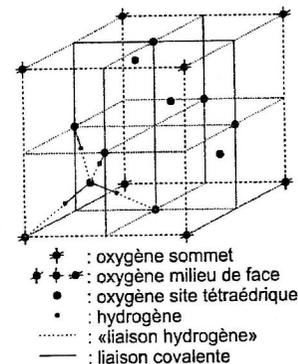
La lyophilisation ou cryodessiccation (crios : froid) est l'opération qui consiste à éliminer la plus grande partie de l'eau dans un corps congelé par sublimation sans altération des caractéristiques du corps. Le produit lyophilisé se réhydrate facilement (étymologie : lyophilisation - lucin : dissoudre - phile : aimer).

2.2. Les états physiques de l'eau

2.2.1. L'eau solide

a. Glace III de type diamant

a₁. Maille cubique



Les atomes d'oxygène occupent les sommets, les milieux de face et la moitié des sites tétraédriques.

L'environnement de chaque O est tétraédrique avec deux atomes d'hydrogène liés par liaison covalente et deux autres par « liaisons hydrogène ».

NB : On acceptera les représentations en plan de coupe.

a₂. Nature chimique du cristal

On a un cristal moléculaire ; les entités élémentaires sont des molécules, les forces de cohésion des liaisons hydrogène.

a₃. Nombre de molécule d'eau par maille

$$n = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4 = 8 \text{ molécules d'eau}$$

Nombre de liaison hydrogène : chaque molécule d'eau est liée par deux « liaisons hydrogène » il y en a donc seize par maille.

a₄. Énergie des liaisons hydrogène

La sublimation : $S \rightarrow V$ revient à séparer toutes les molécules donc à rompre toutes les liaisons hydrogène. Chaque molécule séparée nécessite la rupture de deux liaisons hydrogène, chaque mole sublimée nécessite la rupture de deux moles de liaisons hydrogène :

$$2 D(O \dots H) = L_{sub} \quad \text{et} \quad D(O \dots H) = \frac{L_{sub}}{2}$$

Application Numérique : $D(O \dots H) = 24.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

a₅. Paramètre de la maille

La 1/4 diagonale du cube $\frac{a\sqrt{3}}{4} = d_{(O-H)} + d_{(O...H)}$

donc :

$$a = \frac{4}{\sqrt{3}} = (d_{(O-H)} + d_{(O...H)})$$

Application Numérique : $a = 637,4 \text{ pm}$

a₆. Masse volumique

$$\rho = \frac{8 \times M_{H_2O}}{N \times a}$$

Application Numérique : $\rho = 923,7 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

On retrouve bien : $\rho_{\text{glace}} < \rho_{\text{eau liquide}} = 1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

b. Glace I de type Würtzite

b₁. Nature de la maille : hexagonale.

b₂. Masse volumique

$$m_{H_2O} = 2 \times 1 \text{ (centre)} + \left(4 \times \frac{1}{12} + 4 \times \frac{1}{6}\right) \text{ (sommets)} + \left(2 \times \frac{1}{3} + 2 \times \frac{1}{6}\right) \text{ (arêtes)}$$

$$= 4$$

$$\text{Volume de la maille : } V = c \times a^2 \frac{\sqrt{3}}{2} = 1,29 \cdot 10^{-28} \text{ m}^3$$

$$\text{Masse volumique : } \rho = \frac{4 \times M_{H_2O}}{N \times V} = 927,9 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

c. Clathrate

Ce sont des «complexes» d'inclusion : sorte de moules bâtis autour d'une molécule. dans le cas de l'eau, c'est une cage faite par des molécules d'eau autour d'autres molécules.

2.2.2. L'eau liquide

a. Tension superficielle

a₁. Définition

Exprimée en $J \cdot \text{m}^{-2}$, c'est la variation d'enthalpie libre qui accompagne un accroissement de la surface de l'interface liquide/gaz d'une unité à P , T et nombre de moles constants.

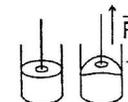
Elle résulte des forces qui apparaissent à la surface de séparation air - eau et est très forte pour l'eau à cause des «liaisons hydrogène».

a₂. Comportement particulier

Formation de gouttes sphériques (dans l'air) ou en forme de poire à la sortie des pipettes ou burette...

a₃. Mesure

A l'aide d'un anneau placé à la surface d'un liquide que l'on cherche à soulever, on détermine le travail nécessaire pour cette traction.

a₄. Diminution

En introduisant dans l'eau des tensioactifs comme les détergents.

b. Permittivité relative

Elle est élevée pour l'eau. L'eau est un solvant dispersant car les forces coulombiennes (électrostatiques) y sont faibles, ainsi les ions de charges antagonistes sont facilement séparés.

c. Conductivité

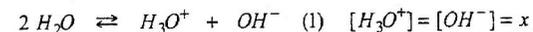
$\rho = 18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ donc la conductivité de l'eau pure est :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = 5,49 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$$

c₁. Produit ionique de l'eau à 25°C

$$\sigma = \lambda_{H_3O^+} \times [H_3O^+] + \lambda_{OH^-} \times [OH^-]$$

Or d'après l'autoprotolyse de l'eau :



n_O

O

n_{O-x}

x

x

$$K_e = [H_3O^+] \times [OH^-]$$

$$\text{d'où : } [H_3O^+] = [OH^-] = x = \frac{\sigma}{\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{OH^-}} \quad \text{et : } K_e = \left(\frac{\sigma}{\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{OH^-}} \right)^2$$

Application Numérique :

$$x = \frac{5,49 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}}{(34,985 + 19,918) 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^{-2} \text{ mol}^{-1}} = 1,0007 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 1,0007 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

$$K_e = 1,0015 \cdot 10^{-14} \quad \text{et} \quad pK_e = 13,999 \approx 14$$

c₂. Grandeur thermodynamique

A 20°C : $K'_e = 6,81 \cdot 10^{-15}$

Connaissant les constantes d'équilibre à deux températures proches pour l'autopro-

lyse de l'eau, on peut en déduire l'enthalpie standard de la réaction d'autoprotolyse (1) en la considérant comme constante dans l'intervalle de température considéré.

D'après la loi de Van't Hoff :

$$\frac{d}{dT} \ln K = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

en intégrant :

$$\Delta_r H^0 = \frac{RTT'}{T-T'} \ln \frac{K_e(T)}{K_e(T')}$$

Application Numérique :

$$\Delta_r H^0_{(l)} = \frac{8,314 \times 298 \times 293}{5} \ln \frac{1,0015 \cdot 10^{-14}}{6,81 \cdot 10^{-15}} = 55997 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H^0_{(l)} = 56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \gg 0 \quad \text{très endothermique}$$

d. Fluide caloporteur

L'eau possède une capacité calorifique massique (ou capacité thermique massique) très élevée : $C_{H_2O} = 4,18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et une température d'ébullition élevée. Elle est donc utilisée pour le refroidissement (centrales) ou le transport de chaleur (installations industrielles) et participe à de nombreux échanges thermiques.

2.2.3. L'eau vapeur

a. Densité

$$d = \frac{M}{29} = 0,62 < 1$$

La vapeur d'eau plus légère que l'air s'élève, cela contribue au phénomène d'évaporation de l'eau (séchage du linge).

b. Degré d'humidité

A $\theta = 25^\circ \text{C}$ $P_{vap\ sat} = 0,031 \text{ bar}$ lu sur le graphe $P = f(\theta)$

Si on a 80 % d'humidité :

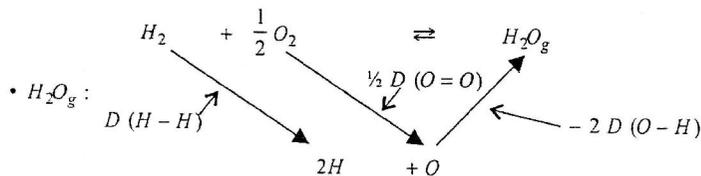
$$P_{H_2O} = \frac{80}{100} \times P_{vap\ sat} = 0,0248 \text{ bar} = 2480 \text{ Pa}$$

et :

$$C_{H_2O\ vap} = \frac{P_{H_2O}}{RT} = 1 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

2.3. Stabilité thermodynamique de l'eau

2.3.1. Enthalpie standard de formation



$$\Delta_f H^0_{H_2O_g} = D(H-H) + \frac{1}{2} D(O=O) - 2 D(O-H)$$

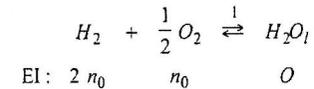
Application Numérique : $\Delta_f H^0_{H_2O_g} = -239 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

• H_2O_l : $H_2O_l \rightleftharpoons H_2O_g$ $\Delta_r H^0 = L_{vap} = \Delta_f H^0_{H_2O_g} - \Delta_f H^0_{H_2O_l}$

$$\Delta_f H^0_{H_2O_l} = \Delta_f H^0_{H_2O_g} - L_{vap}$$

$$\Delta_f H^0_{H_2O_l} = -239 - 44,03 = -283,03 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2.3.2. Synthèse de l'eau



a. Réaction thermodynamiquement possible

Calcul de l'affinité : $\mathcal{A} = \mathcal{A}^0 - RT \ln \frac{a_{H_2O}}{a_{H_2} a_{O_2}^{1/2}}$

avec : $\mathcal{A}^0 = -\Delta_r G^0 = -\Delta_f H^0_{H_2O_l} + T \Delta_r S^0$

et : $\Delta_r S^0 = S^0_{H_2O_l} - S^0_{H_2} - \frac{1}{2} S^0_{O_2} = -163,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$$\mathcal{A}^0 = 234,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \gg 0 \quad \text{réaction thermodynamiquement favorisée dans le sens } \textcircled{1}$$

EI : $a_{H_2O} = 0$ $\mathcal{A} > 0$ ($e^{\mathcal{A}} \rightarrow +\infty$)

La synthèse est donc thermodynamiquement possible.

b. La réaction n'a pas lieu spontanément

Pour des raisons cinétiques, elle est infiniment lente. On peut l'initier avec une flamme, un catalyseur (mousse de platine).

État final : $\Delta_r G^0 = -\mathcal{A}^0 = -RT \ln K$

Loi d'action de masse car on atteint l'équilibre caractérisé par $\mathcal{A} = 0$.

$$K = \frac{a_{H_2O}}{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}} P^{0,3/2} = e^{\mathcal{A}^0/RT} = 1,22 \cdot 10^{41} \gg \gg 1$$

la réaction est totale : $a_{H_2O} = 1$ H_2O corps pur seul dans sa phase

$$P_{H_2} = 2 P_{O_2} = 0$$

$$2 P_{O_2} = P_{H_2} = P^0 (\sqrt{2} e^{-\mathcal{A}^0/RT}) = 1,44 \cdot 10^{-63} \text{ bar} \approx 0$$

2.3.3. Décomposition de l'eau

C'est la réaction inverse : $H_2O_l \xrightleftharpoons{1} H_2 + \frac{1}{2} O_2 \quad \mathcal{A}'^0 = -234,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}'^0 - RT \ln \frac{a_{H_2} a_{O_2}^{1/2}}{a_{H_2O}}$$

avec $\mathcal{A}'^0 \ll 0$ réaction très peu favorisée thermodynamiquement.

Au départ $a_{H_2} = 0$ il n'y a pas de H_2 (un peu de O_2 dans l'air !!) $\mathcal{A} \rightarrow +\infty$ la réaction peut avoir lieu mais l'équilibre est atteint pour :

$$K' = \frac{1}{K} = 8,2 \cdot 10^{-42} \lll 1$$

et à l'équilibre si : $p_{H_2} = 2 p_{O_2} = 1,44 \cdot 10^{-63} \text{ bar} = 0$

on peut donc en conclure que cette réaction n'est pas possible de façon quantitative même avec un bon initiateur.

3. Les solutions aqueuses

3.1. Propriétés chimiques de l'eau

3.1.1. Propriétés acido-basiques

a. Couples acide-base de l'eau

H_2O acide de Brønsted perd un proton pour donner OH^- :

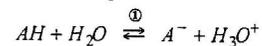
couple H_2O / OH^- $pK_a = 14$ $K_a = 10^{-14}$

H_2O base de Brønsted capte un proton pour donner H_3O^+ :

couple H_3O^+ / H_2O $pK_a = 0$ $K_a = 1$

b. Nivellement des acides et des bases

L'action d'un acide sur l'eau se traduit par la réaction :

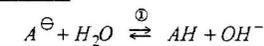


de constante : $K = \frac{K_{a AH/A^-}}{K_{a H_3O^+/H_2O}} = K_{a AH/A^-}$

Si $K > 1$, l'équilibre est déplacé dans le sens $\textcircled{1}$ car AH acide plus fort que H_3O^+ ($K_{a AH/A^-} > K_{a H_3O^+/H_2O}$). Il n'y a pas dans l'eau d'acide plus fort que H_3O^+ ; ce phénomène est connu sous le nom d'effet de nivellement du solvant à l'égard des acides forts.

Ainsi HCl , H_2SO_4 , HNO_3 subissent le nivellement car : $K_a > 1$ $pK_a < 0$

De même pour l'action d'une base sur l'eau :



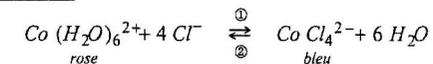
de constante : $K = \frac{K_{a H_2O/OH^-}}{K_{a AH/A^-}}$

Si $K > 1$, $K_{a AH/A^-} < K_{a H_2O/OH^-} \Rightarrow pK_{a AH/A^-} > 14$ l'équilibre est déplacé dans le sens $\textcircled{2} \Rightarrow$ pas de base plus forte que OH^- dans l'eau.

Les bases associées au couple de $pK_a > 14$ subissent le nivellement comme : O^{2-} , NH_2^- .

Conséquences : Les acides subissant le nivellement se transforment intégralement en H_3O^+ , les bases en OH^- lors de leur mise en solution dans l'eau.

c. Chlorure de cobalt

c₁. Équation de la réactionc₂. Type de réaction

On a un échange de ligand. L'ion Co^{2+} complexé par H_2O échange ses ligands pour s'entourer d'ions chlorure Cl^- . C'est une complexation compétitive (acide-base de Lewis).

c₃. Rôle de l'eau : H_2O ligand (présence des doublets sur O).

Propriété de l'eau : H_2O base de Lewis, donneur de doublet.

c₄. Pics d'absorption

On obtient deux pics d'absorption :

– à $\lambda_1 \text{ max} = 500 \text{ nm}$ (vert) c'est d'après la complémentarité des couleurs, l'absorption de $Co (H_2O)_6^{2+}$ rose,

– à $\lambda_2 \text{ max} = 650 \text{ nm}$ (orange) c'est l'absorption due à $Co Cl_4^{2-}$ bleu.

Endothermicité : quand $T \nearrow$ on observe que $[CoCl_4^{2-}] \nearrow$ donc l'équilibre se déplace dans le sens $\textcircled{2} \rightarrow$ qui est donc le sens endothermique (cf. loi de Van't Hoff ou de Le Chatelier).

Application :

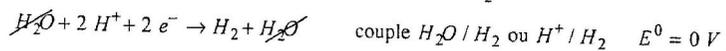
– thermomètre car en fonction de T si $T \nearrow$ rose \rightarrow bleu,

– détecteur d'humidité si $H_2O \nearrow$ bleu \rightarrow rose.

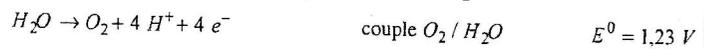
3.1.2. Propriétés oxydo-réductrices

a. Couple oxydant-réducteur de l'eau

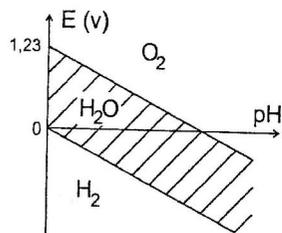
H_2O oxydant, capte un électron pour se transformer en H_2 :



H_2O réducteur, cède un électron pour se transformer en O_2 :



b. Diagramme potentiel-pH de l'eau



En prenant $p_{H_2} = p_{O_2} = 1 \text{ bar}$ pour le tracé :

$$E_{H_2O/H_2} = -0,06 \text{ pH}$$

$$E_{O_2/H_2O} = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$$

Le domaine de stabilité de l'eau est compris entre les deux droites. Les espèces qui coexistent dans l'eau sont celles qui ont un domaine d'existence commun avec celui de l'eau.

c. Stabilité de solutions

c₁. Stabilité des différentes espèces

- Solution permanganate de potassium (K^+ , MnO_4^-)

MnO_4^- se trouve au-dessus du domaine de l'eau donc il est thermodynamiquement instable et doit oxyder l'eau.

- Solution sel de Mohr (Fe^{2+} , $2 SO_4^{2-}$, $2 NH_4^+$)

L'ion Fe^{2+} est stable dans l'eau mais il est en-dessous du domaine de O_2 et peut être thermodynamiquement oxydé par O_2 dissous.

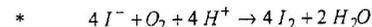
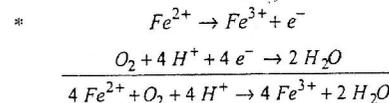
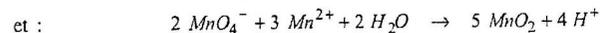
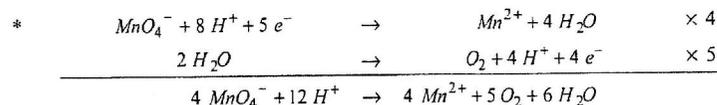
- Solution de diiode (I_2)

I_2 stable dans l'eau. Attention néanmoins à sa dismutation en milieu basique en I^- et IO_3^- . Par contre I_2 est dissout dans KI et I^- peut être oxydé par O_2 dissout.

c₂. Préparation des solutions

Les solutions de permanganate de potassium et de sel de Mohr doivent être fraîchement préparées même si les réactions qui leur confère leur instabilité sont lentes. A cause de I^- il faut aussi préparer les solutions de I_2 au dernier moment.

c₃. Réactions de «vieillessement»



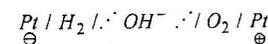
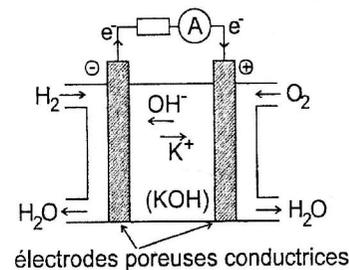
c₄. Observation visuelle

On observe un dépôt brun pour le permanganate dû à la réaction de Mn^{2+} sur MnO_4^- pour donner MnO_2 (brun).

Les solutions de sel de Mohr deviennent plus orangées. On peut tester leur vieillissement avec SCN^- qui donne $FeSCN^{2+}$ rouge avec Fe^{3+} .

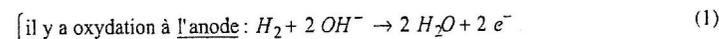
d. Piles à combustible

d₁. Schéma de la pile



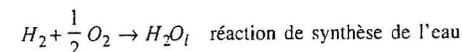
d₂. Réactions électrochimiques

$$E_{H^+/H_2} = -0,06 \text{ pH} < E_{O_2/H_2O} = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$$



d₃. Réaction de pile

En faisant (1) + $\frac{(2)}{2}$ on obtient :



d₄. Circulation du courant

Dans le circuit électrique extérieur, le courant va du compartiment où il y a O₂ (pole +) à celui où il y a H₂ (pole -) et les électrons vont en sens inverse.

Dans le pont et les solutions il y a circulation d'ions pour qu'il y ait réactions aux électrodes et pour rétablir l'électroneutralité.

d₅. Détermination de la f.é.m. standard

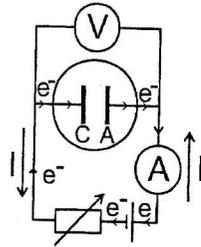
En utilisant les potentiels standard :

$$E^0 = E^0_{O_2/H_2O} - E^0_{H_2O/H_2} = 1,23 \text{ V}$$

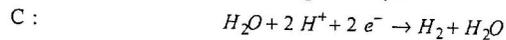
En utilisant l'enthalpie libre standard :

$$E^0 = - \frac{\Delta_r G^0}{nF} \quad n = 4 \quad \Delta_r G^0 = 2 \mathcal{A}^0 = - 468,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

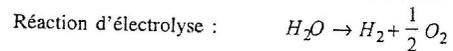
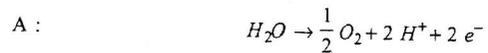
$$E^0 = \frac{+ 468,8 \times 10^3}{4 \times 96500} = 1,215 \text{ V}$$

e. Électrolyse de l'eaue₁. Electrolyseur et réactions

A la cathode C, il y a réduction (gain d'e⁻) :



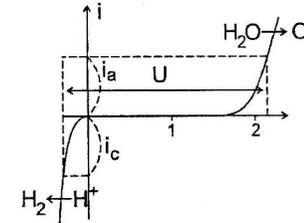
A l'anode A, il y a oxydation (perte d'e⁻) :



c'est la réaction inverse de celle de la synthèse.

e₂. Acidification

L'eau n'est pas assez conductrice (résistance interne de l'électrolyseur trop forte), on rajoute un acide fort (dissocié en ion) qui n'intervient pas dans l'électrolyse. HCl est à proscrire car Cl⁻ oxydé en Cl₂ avant H₂O on peut acidifier avec H₂SO₄ car HSO₄⁻ n'intervient pas (cf. courbe ci-après).

e₃. ddp > 2,0 V

Le couple O₂ / H₂O étant un couple lent, il faut appliquer une ddp $U > \Delta E^0 = 1,23 \text{ V}$.

$U > 2,0 \text{ V}$ pour $i_a = |i_c|$ appréciable.

e₄. Quantité de matière

$I = 1 \text{ A}$ or $I = \frac{Q}{T}$: charge circulant par unité de temps.

$\frac{Q}{T} = 1 \text{ C} \cdot \text{s}^{-1}$ or l'obtention de 1 mole de H₂ nécessite 2 moles d'électron.

$$\frac{Q}{T} = 1 \text{ C} \cdot \text{s}^{-1} = \frac{1}{1,6 \times 10^{-19}} \times \frac{1}{6,02 \cdot 10^{23}} = 1,04 \cdot 10^{-5} \text{ mol d'e}^- \cdot \text{s}^{-1}$$

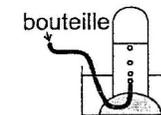
et : $n_{H_2} = 5,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol s}^{-1}$

soit à 20°C en volume (1 mol ↔ 24 L) :

$$v = 0,1 \text{ cm}^3 \text{ H}_2 \text{ par seconde}$$

e₅. Procédé industriel

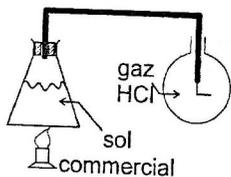
- Électrolyse : trop onéreux (coût de l'électricité).
- Obtention H₂ par reformage du méthane $CH_4 + 2 H_2O \rightarrow 3 H_2 + CO_2$.
- Produit secondaire du craquage des alcanes - exemple : $C_3 H_8 \rightarrow C_3 H_6 + H_2$.
- Utilisation principale : synthèse NH₃.

3.2. Dissolution dans l'eau3.2.1. Solubilité des gaza. Recueil des gaz

O₂ et Cl₂ peu solubles dans l'eau, on peut les recueillir par déplacement d'eau, néanmoins pour Cl₂ on rajoute un peu de chlorure de sodium pour limiter la dismutation :



NH₃ et HCl très solubles dans l'eau, s'y trouvent dissous en fortes proportions dans les solutions commerciales concentrées. Leur solubilité diminuant avec la température, on fait



chauffer (sous la hotte car gaz toxiques) les solutions et après purge on recueille les gaz dans des flacons (HCl plus lourd que l'air est recueilli avec l'ouverture vers le haut, NH₃ plus léger avec l'ouverture vers le bas).

b. Plongée sous-marine

Que les plongeurs aient des bouteilles d'air comprimé (O₂ + N₂) ou plongent à l'hélium (O₂ + He) ou à l'hydrogène (O₂ + H₂, plongées très profondes), les gaz étant plus solubles à forte pression, se dissolvent de façon plus importante en profondeur. Si la remontée se fait trop vite comme P ↘ le volume V occupé par ces gaz va augmenter (PV = nRT) et il y a alors risque d'embolie gazeuse. Les paliers permettent aux gaz de s'échapper...

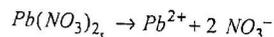
3.2.2. Solubilité des solides ioniques

a. Aspect de S₁ et S₂

• S₁ : solution de KI à $\frac{0,5}{50 \times 10^{-3}} = 10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} < \text{solubilité de KI à } 20^\circ \text{C} = 144 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

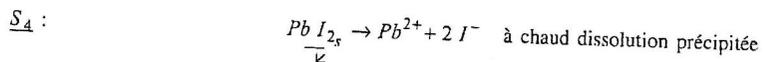
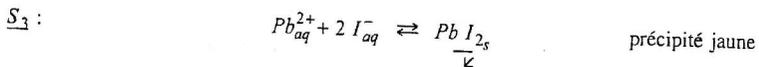
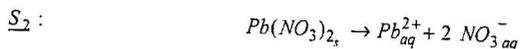
K I_s → K⁺_{aq} + I⁻_{aq} totale, les ions K⁺ et I⁻ étant incolores, la solution S₁ est limpide et incolore.

• S₂ : solution de Pb(NO₃)₂ à 10 g · L⁻¹ < 35,2 g · L⁻¹ solubilité Pb(NO₃)₂ à 20°C S₂ est limpide et incolore car :



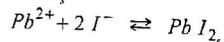
totale et ions incolores.

b. Équations-bilan



c. Refroidissement de S₄

On observe la précipitation de Pb I₂ selon :



$$K = \frac{a \text{Pb} I_{2s}}{a \text{Pb}^{2+} a \text{I}^{-2}} = \frac{C^{02}}{[\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2} = \frac{1}{K_{s_{\text{PbI}_2}}(T)}$$

Relation avec la solubilité :

$$s = [\text{Pb}^{2+}] = \frac{[\text{I}^-]^2}{2} \quad \text{donc :} \quad K = \frac{1}{4 s^3}$$

d. Relation entre G - G_{eau} et s

G_{conductance} : G = k_{cell} × σ, k_{cell} = constante de cellule et σ = conductivité

or : $\sigma = \sum_i \lambda_i \times c_i = \lambda_{\text{Pb}^{2+}} \times [\text{Pb}^{2+}] + \lambda_{\text{I}^-} [\text{I}^-] + G_{\text{eau}}$

donc : $G - G_{\text{eau}} = k_{\text{cell}} (\lambda_{\text{Pb}^{2+}} + 2 \lambda_{\text{I}^-}) \times s$ s solubilité à T

e. Solution étalon de chlorure de potassium

e₁. Relation entre G et σ :

$$G = k_{\text{cell}} \times \sigma$$

e₂. Détermination de k_{cell}

$$k_{\text{cell}} = \frac{G_{\text{KCl}} 0,1 \text{ M}}{\sigma_{\text{KCl}} 0,1 \text{ M}} = 0,987 \text{ cm}$$

f. Détermination de s₁ et s₂

$$s = \frac{G - G_{\text{eau}}}{k_{\text{cell}} (\lambda_{\text{Pb}^{2+}} + 2 \lambda_{\text{I}^-})}$$

Application Numérique :

à θ₁ = 20°C s₁ = 1,12 · 10⁻³ mol · L⁻¹
à θ₂ = 11°C s₂ = 0,881 · 10⁻³ mol · L⁻¹

NB : Une erreur d'unité s'est glissée dans le texte. Il fallait lire G_{eau} = 5,7 et 5,9 μS et non mS. Cette erreur pouvait être détectée car G_{eau} ne peut être supérieure à G d'une solution ionique.

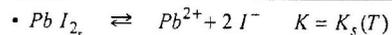
g. Produit de solubilité

• K_s(T) = 4 s³

Application Numérique :

à θ₁ K_{s1} = 5,62 · 10⁻⁹ pK_{s1} = 8,25
à θ₂ K_{s2} = 2,73 · 10⁻⁹ pK_{s2} = 8,56

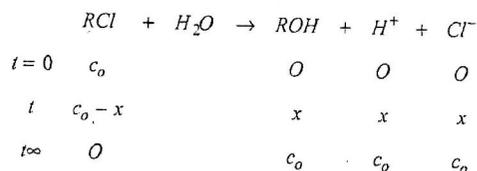
Grandeurs thermodynamiques de la dissolution



c. Ordre 1 par rapport au dérivé halogéné

Si

$$\beta = 1 \quad v = k [R-Cl] = \frac{-d[RCl]}{dt} \quad \text{et} \quad \ln \frac{[RCl]}{[RCl]_0} = -kt \quad (1)$$



Or la conductance :

$$G_t = k_{cell} \times \sigma = k_{cell} (\lambda_{H^+} [H^+] + \lambda_{Cl^-} [Cl^-] + \sigma_{eau})$$

$$G_0 = k_{cell} \times \sigma_{eau}$$

$$G_\infty = k_{cell} (\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-}) \times c_0 + \sigma_{eau}$$

$$\frac{G_t - G_0}{G_\infty - G_0} = \frac{c_0 - x}{c_0} = \frac{[RCl]}{[RCl]_0} \quad (2)$$

(1) et (2) si l'ordre est 1 on doit avoir $\ln \left(\frac{G_t - G_0}{G_\infty - G_0} \right) = -kt$ donc $\ln \left(\frac{G_t - G_0}{G_\infty - G_0} \right)$ droite affine décroissante de pente $-k$ passant par l'origine. On observe bien cette évolution donc l'ordre est 1 par rapport à RCl.

d. Mécanisme

Le dérivé halogéné étant tertiaire, on pencherait pour un mécanisme SN_1 . Expérimentalement on ne peut conclure car il faudrait un ordre 0 par rapport à H_2O or comme H_2O en excès, on ne peut déterminer l'ordre par rapport au nucléophile.

e. Énergie d'activation

$$A \quad \theta_1 = 19,6^\circ C$$

$$T_1 = 292,6 K$$

$$k_1 = 0,0252 \text{ mm}^{-1}$$

$$\theta_2 = 8,2^\circ C$$

$$T_2 = 281,2 K$$

$$k_2 = 0,0033 \text{ mm}^{-1}$$

D'après la loi d'Arrhéas :

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{d'où} \quad E_A = \frac{R \ln \frac{k_1}{k_2}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}$$

Application Numérique :

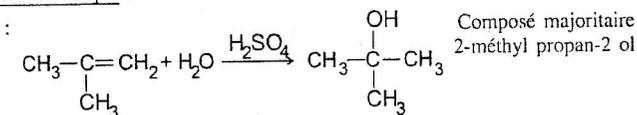
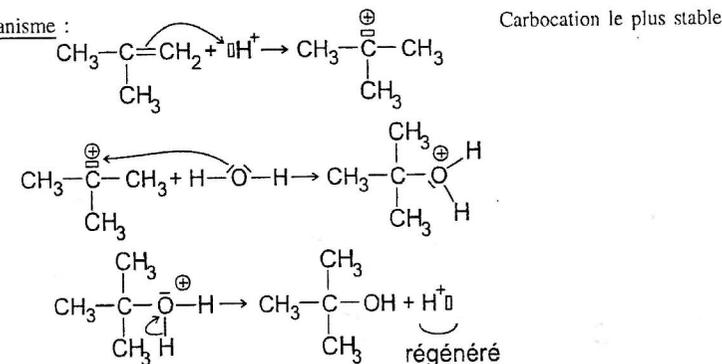
$$E_A = 122 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

4.3. L'eau et les alcènesa. Rôle de l'eau dans le vapocraquage

L'eau sert à abaisser la pression partielle des composés de façon à favoriser les réactions dans le sens d'une \nearrow du nombre de mole (loi de Le Chatelier) soit dans le sens $\textcircled{1}$ du craquage.

Exemple : $C_2H_6 \xrightarrow{\textcircled{1}} C_2H_4 + H_2$. Elle joue aussi le rôle de fluide caloporteur (apporte la chaleur) et empêche les dépôts de coke (C).

b. b_1 . Inertie de l'eau car H_2O peu électrophile, en effet la liaison ($H - O - H$) : $O - H$ est polarisée mais peu polarisable. A l'approche du réactif donc elle a du mal à se rompre de façon hétérolytique.

b₂. En présence d'acide sulfurique :• Équation-bilan :• Mécanisme :• Rôle H_2SO_4 : catalyseur.

• Utilisation HCl : non car Cl^- bon nucléophile et on aurait obtenu aussi $CH_3 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - Cl$

• Stéréospécificité : non car on passe par intermédiaire plan et H_2O peut attaquer des deux côtés.

• Régiosélectivité : oui cela suit la règle de Markovnikov, on obtient l'alcool le plus substitué...

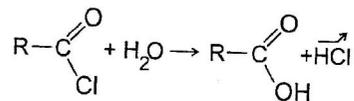
• Chauffage : à proscrire car il favorise les déshydratations (contrôle thermodynamique, les alcènes étant plus stables que les alcools...).

• Antidétonant : additif mis dans l'essence pour éviter les cognements du moteur à grande vitesse. La combustion est alors en mode déflagrant et non détonant.

4.4. L'eau et les dérivés d'acide

a. Propriétés lacrymogènes

On observe lors de l'ouverture de flacons de chlorure d'acyle des fumées dues au contact des chlorures avec l'air toujours humide, ce qui conduit à une hydrolyse selon :



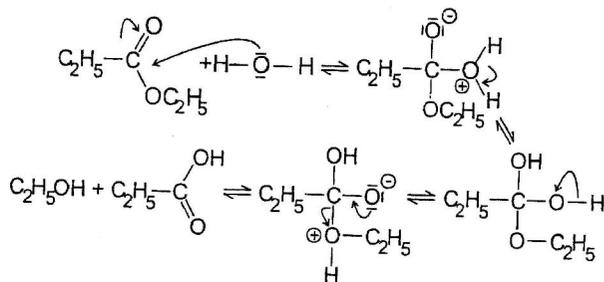
Les vapeurs de HCl arrivant dans l'œil se dissolvent dans le liquide lacrymal et produisent alors des ions H_3O^+ \Rightarrow acidité et production de larmes pour lutter contre l'agression d'où la propriété lacrymogène.

Manipulation

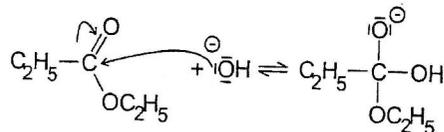
Sous la hotte avec des gants et dans de la verrerie bien sèche.

b. Action sur le propanoate d'éthyle

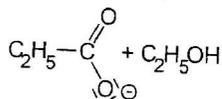
• En l'absence de NaOH :



• En présence de NaOH : c'est OH^- meilleur nucléophile qui donne la première étape d'addition selon :



On obtient ensuite :



• Avantages de NaOH : réaction plus rapide et si soude très concentrée on a alors saponification totale de l'ester.

B. L'eau : ressources, pollutions et traitements

1. Polluants minéraux

1.1. Les ions nitrate

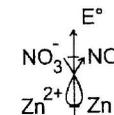
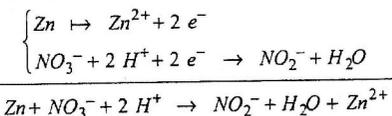
a. Sources de pollution

D'origine agricole avec les engrais (ammonitrates, nitrate de potassium...) et avec les élevages porcins. On les trouve dans les nappes phréatiques car ils ne sont pas retenus par le complexe argilo-humique.

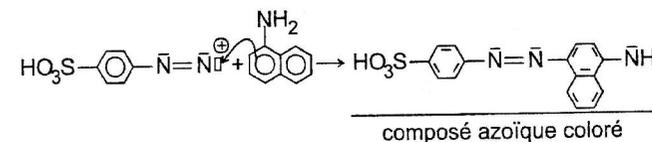
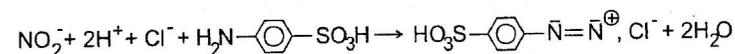
b. Dosage des nitrates

b₁. Formule du composé coloré

Action du zinc sur les nitrates :



Formule du composé et mécanisme de sa formation :

b₂. Analyse de l'eau

Loi de Beer-Lambert

En effectuant une régression linéaire pour $A = f(c)$ on obtient $A = 0,031 c + 0,024$, c en $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ avec un coefficient de corrélation $r = 0,9989 \approx 1$ donc on peut dire que la gamme étalon vérifie la loi de Beer-Lambert.

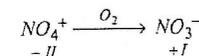
Eau du robinet

$$A = 0,340 \Rightarrow c = 10,2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} < 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

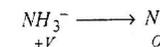
l'eau est consommable.

c. Traitements

Bactéries nitrifiantes :



$\Delta_{no} > 0$ oxydation



$\Delta_{no} < 0$ réduction

1.2. Les ions phosphate

a. Sources de pollution

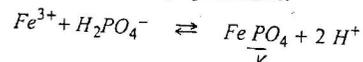
Les lessives et les engrais phosphatés.

b. Inconvénients

Eutrophisation des cours d'eau par prolifération d'algues (PO_4^{3-} engrais) consommation de O_2 importante et disparition de la vie aquatique.

c. Traitements chimiques

c_1 . Équation-bilan à $pH = 6$, $H_2PO_4^-$ espèce prépondérante.



c_2 . Constante d'équilibre

$$K = \frac{K_{a2} K_{a3}}{K_s} = \frac{10^{-7,2} \times 10^{-12,3}}{10^{-21,9}} = 10^{2,4}$$

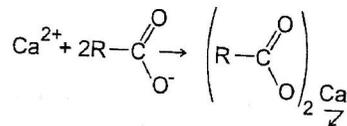
c_3 . Facteurs influençant l'équilibre

- température $T \nearrow$ précipitation favorisée
- pH si $pH \nearrow$ précipitation favorisée
- $[Fe^{3+}]$ si elle \nearrow précipitation favorisée

1.3. Les ions calcium

a. Inconvénients

Les eaux dures, riches en ions calcium et magnésium favorisent le dépôt de tartre dans les canalisations ($CaCO_3$). De plus, elle précipitent les savons qui perdent alors leur pouvoir moussant selon :

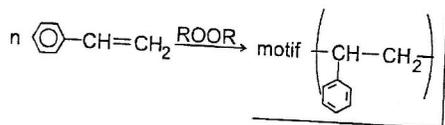


b. Détermination concentration par dosage complexiométrique par l'EDTA, en présence d'un indicateur coloré et à des conditions de pH bien déterminées.

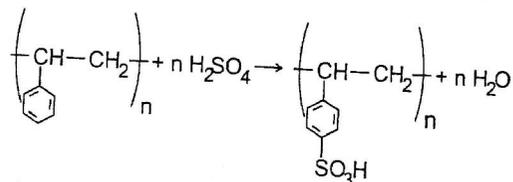
c. Traitement par des résines

c_1 . Synthèse de la résine

• Motif :

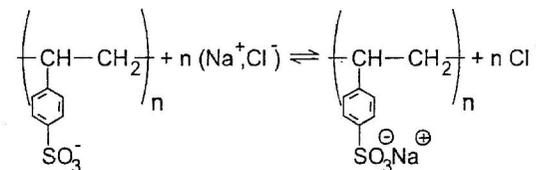
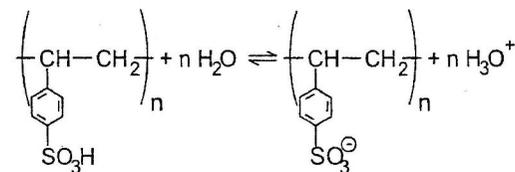


• Sulfonation :



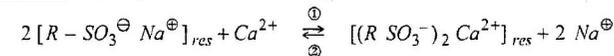
la sulfonation se fait en para car $-\text{CH}-\text{CH}_2$ substituant + I (-o et p orienteur)

• Action H_2O et $NaCl$



c_2 . Fonctionnement de la résine

• Mode d'action : échange de deux ions Na^+ par un ion Ca^{2+} selon :

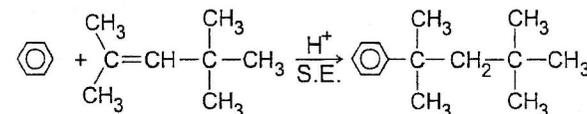
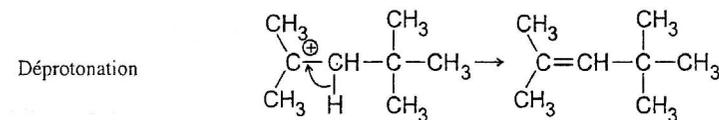
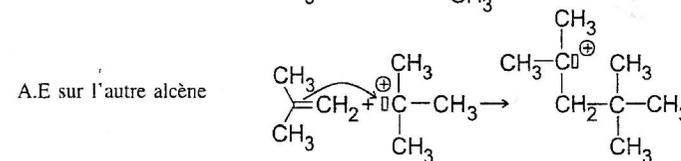
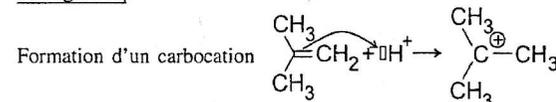


• Régénération : en resaturant en ions Na^+ (chlorure de sodium) on obtient l'échange inverse (équilibre ci-dessus déplacé dans le sens ②).

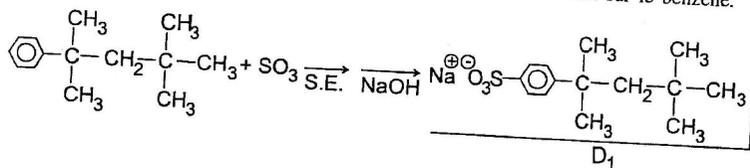
2. Polluants organiques

2.1. Synthèse de détergents

a. Détergent D_1

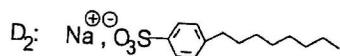


On forme un carbocation (le plus stable car tertiaire) qui donne un S.E. sur le benzène.

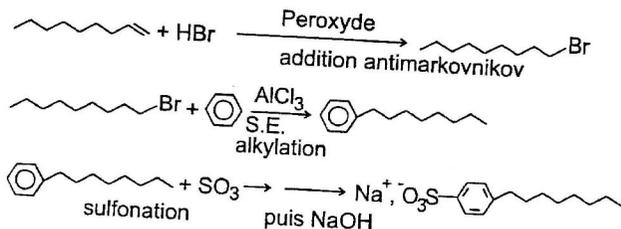


Effet + I (oriente en o, p)
Il y a orientation en p pour des raisons stériques.

b. Détergent D_2



Formé selon :

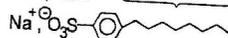


c. Détergent D_3

D_3 est le méta (1, 3, 5, 7 - tétra méthyl octyl) benzensulfonate de sodium.

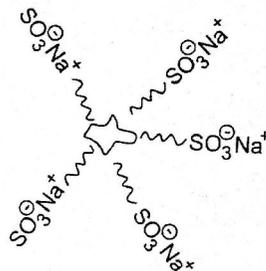
2.2. **Mode d'action des détergents**

Ces composés présentent une partie hydrophile et une lipophile ou hydrophobe.



a. Mode d'action général

L'eau étant un mauvais solvant des composés organiques (comme les hydrocarbures), les molécules de détergent en présence des composés organiques hydrophobes s'organisent en plaçant leur extrémité (hydrophobe) lipophile à proximité de la molécule organique et leur extrémité hydrophile à l'opposé, c'est-à-dire dans l'eau selon :



On a ainsi mise en suspension ou en émulsion fine de la substance organique.

b. Traitement des marées noires

Le détergent créé avec les molécules d'hydrocarbures des micelles et, par répulsion électrostatique, ces micelles se repoussent, il y a alors dispersion des molécules d'hydrocarbures. Il n'y a plus d'obstruction totale au passage de la lumière et biodégradabilité est rendue plus aisée...

2.3. **Propriétés comparées des détergents**

a. Comparaison avec savons

Les détergents ne présentent pas les inconvénients de précipitation avec les ions Ca^{2+} des eaux dures.

b. D_2 est un meilleur détergent que D_1 car sa partie lipophile (chaîne carbonée) est plus longue, ce qui lui permet une meilleure interaction avec les composés organiques pour former des micelles.

c. D_3 est en perte de vitesse car il présente une chaîne ramifiée qui est préjudiciable pour sa biodégradabilité. Les bactéries attaquent plus facilement les chaînes linéaires.

2.4. **Utilisation de l'eau à l'état supercritique**

a. A l'état supercritique

L'eau présente une grande capacité de dissolution des composés organiques (plus d'interaction par pont H entre les molécules d'eau vraisemblablement) et une solubilité pratiquement infinie pour le dioxygène O_2 .

b. Dépollution

D'après ce qui précède, on utilise H_2O supercritique pour transformer à l'aide d'oxydants des substances difficilement dégradables, en substances inertes comme CO_2 , H_2O , N_2 , sel... On prend pour cela H_2O sous 250 bar, 500°C avec l'air comme oxydant. On a alors une bonne destruction des polluants, mieux que par combustion, il y a néanmoins des problèmes liés à la résistance de matériaux à ces conditions de T et P .

3. **Polluants bactériologiques**

a. Propriété commune

Cl_2 et O_3 sont des oxydants puissants qui attaquent les parois des cellules des micro-organismes, bactéries...

b. Avantage ozonation

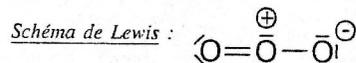
L'ozone se transforme en O_2 qui se dégage et il n'y a donc pas de goût de l'eau traitée (différence avec les eaux chlorées)...

c. Synthèse ozone

Dans un ozoniseur qui produit des décharges électriques dans un courant de O_2 selon :



Cette réaction a lieu dans la stratosphère, elle est alors initiée par des rayons UV.



C. L'eau dans notre environnement et dans l'histoire

1. Les eaux naturelles

a. Salinité

C'est en général la teneur totale en sel dissous. Pour l'eau de mer on la calcule à partir du chlorure de sodium seulement.

b. Attribution des graphes

(3) → mer : car très riche en ions et surtout en Cl^- ($20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$).

(1) → pluie : car très peu chargée en ions ($c_{\text{max}} < 4 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$).

(2) → rivière : car concentration moyenne en ions obtenus par dissolution de minerais des couches sédimentaires sur lesquelles l'eau est passée.

c. Cette phrase décrit le cycle de l'eau.

2. L'eau au quotidien

a - eau de javel : ClO^- - ion hypochlorite.

b - eau lourde : D_2O - (D atome de deutérium 2_1H)

c - eau oxygénée : H_2O_2 - peroxyde d'hydrogène

d - eau régale : HNO_3 - acide nitrique - et H_2SO_4 - acide sulfurique

e - eau douce : H_2O (ne contient pas de «sel», d'ions dissous)

f - eau de chlore : Cl_2 dissout dans l'eau - dichlore

g - eau dure : ions calcium Ca^{2+} et magnésium Mg^{2+}

h - eau-de-vie : éthanol - CH_3CH_2OH

i - eau forte : HNO_3 acide nitrique

3. Un peu d'histoire

a. La décomposition de l'eau et sa synthèse ont été réalisées par Cavendish et Lavoisier.

b. Procédés

- Pour la décomposition : passage vapeur d'eau sur fer chauffé au rouge.

- Pour la synthèse : combustion d'air inflammable H_2 dans l'air ou dans l'air phlogistique (O_2).