

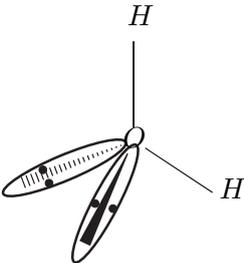
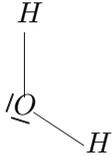
Autour de l'eau

1- De la molécule d'eau au solvant

1-1.

Élément	Oxygène <i>O</i>	Hydrogène <i>H</i>
Configuration	$1s^2 2s^2 2p^4$	$1s^1$
Nombre d'électrons de valence	6	1
Représentation de Lewis	$\begin{array}{c} \bullet \\ \\ \text{O} \\ \\ \bullet \end{array}$	$\begin{array}{c} \bullet \\ \text{H} \end{array}$

1-2.

Molécule	Lewis	Géométrie de base	Géométrie réelle (VSEPR)
H_2O	$H - \bar{O} - H$	Tétraédrique 	Codée ou en V type : AX_2E_2 

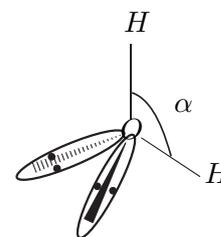
1-3.

La géométrie de base de la molécule d'eau est tétraédrique :

$$\alpha = 109^\circ 28'$$

La répulsion entre doublets non liants (*qui occupent plus d'espace que les doublets liants*) est plus importante qu'entre les doublets non liants, ce qui entraîne la *déformation* de la molécule sous forme *codée* (Cf. 1-2.).

soit : $109^\circ 28' > \alpha = 104,5^\circ$.

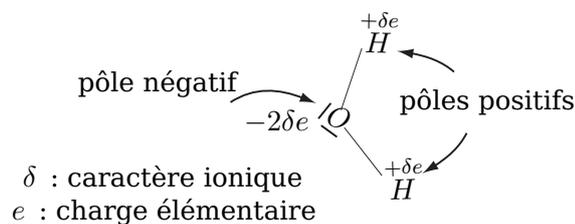


1-4.

L'atome d'oxygène est plus *électronégatif* que l'atome d'hydrogène. Les électrons de la liaison tendent à se rapprocher de l'atome d'oxygène selon la représentation ci-contre (apparition de pôle (+) et de pôle (-) : la liaison $O - H$ est *polarisée*).

Cette séparation des charges crée un dipôle électrique $\begin{bmatrix} +\delta e & -\delta e \\ H & O \end{bmatrix}$ qui engendre un moment dipolaire $\vec{\mu}_{H \rightarrow O}$ colinéaire à la liaison, orienté du pôle (-) vers le pôle (+) et de norme $\mu = \delta e d_{H-O}$.

La molécule d'eau est, donc, *polaire*.



1-5.

- Polaire : Voir question 1-4. . Grandeur physique associée : *moment dipolaire*.

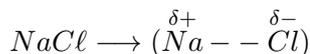


J'espère que, dans cette question, on voulait demander de définir le mot polarisant plutôt que le mot polaire!!!. Si c'était le cas, le mot *polarisant* veut dire action de polariser

- Dissociant : Rupture de la liaison avec séparation de paire d'ions tout en diminuant l'attraction élastostatique entre anions et cations. Grandeur physique associée : *permittivité électrique*.
- Ionisant : Création de charges tout en polarisant les liaison intramoléculaires. Grandeur physique associée : *moment dipolaire* .

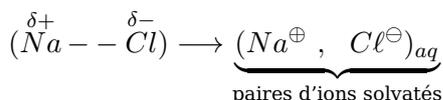
1-6.

- 1^{ère} étape : dissociation



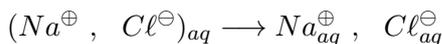
Les molécules d'eau polaires, exercent sur les ions Na^+ et Cl^- du cristal de chlorure de sodium des forces électriques qui détruisent le cristal ionique. Les ions Na^+ et Cl^- se détachent du cristal.

- 2^{ème} étape : solvatation



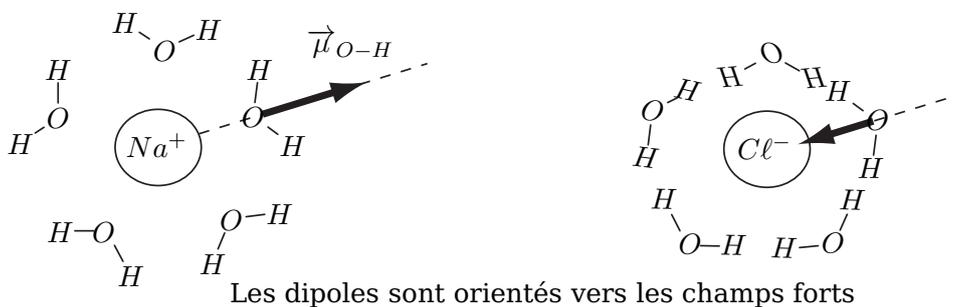
Chaque ion est entouré de molécules d'eau; les molécules d'eau polaires s'orientent sous l'action de forces électriques. Leur pôle négatif (atome O) est attiré par un ion Na^+ , leur pôle positif est attiré par un ion Cl^- .

- 3^{ème} étape : dispersion



la dispersion des ions solvatés dans tout le volume occupé par le liquide se fait plus rapidement par agitation thermique du mélange.

1-7.



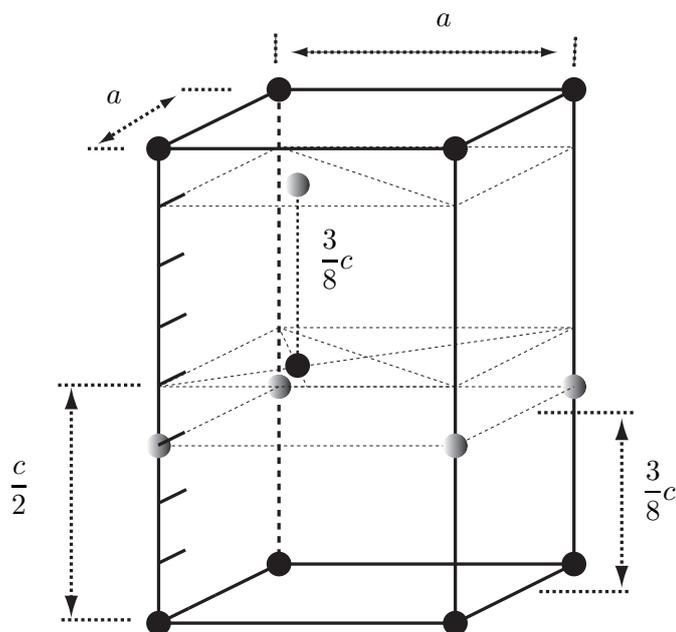
2- Étude cristallographique de l'eau solide

2-1.

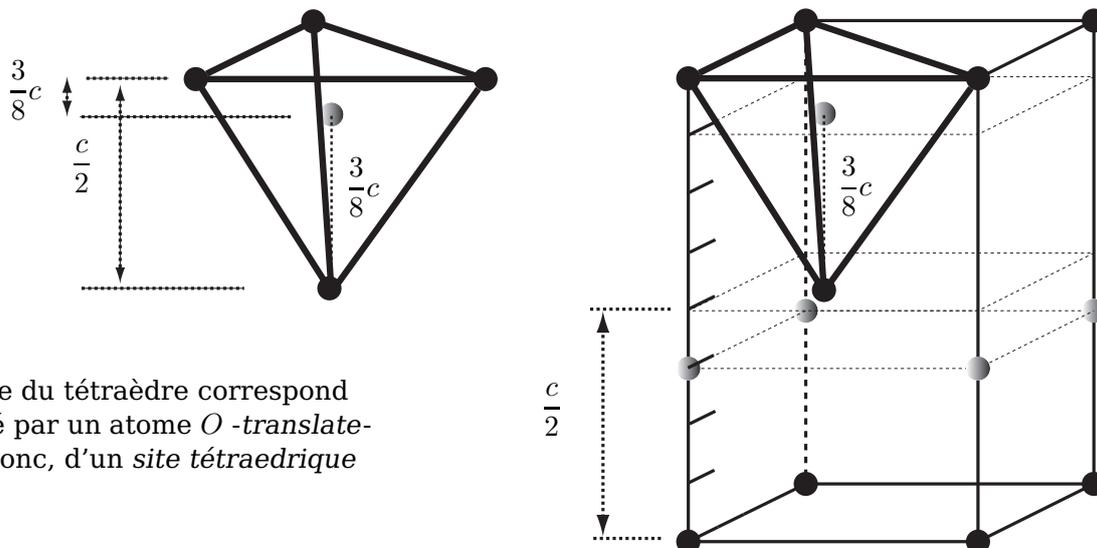
- Paramètres : $a = b \neq c$
- Angles : $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$ ou $\gamma = 60^\circ$

2-2.

- Oxygène occupant les position par translation de $\frac{3}{8}c$
- Oxygène occupant la structure HC



2-3.



Le centre du tétraèdre correspond est occupé par un atome O -translate- il s'agit, donc, d'un site tétraédrique

Chaque site tétra (qui au nombre de 1/maille) se trouve entre deux plans successive sur deux (alternance occupation-non occupation). L'empilement de la structure HC étant de type ABAB... La proportion d'occupation est, donc, de 50%.

2-4. Multiplicité

$$n_{H_2O} = \underbrace{8 \times \frac{1}{8}}_{\text{Sommet}} + \underbrace{1}_{\text{sites tétra}} + \underbrace{1}_{\text{centre}} + \underbrace{4 \times \frac{1}{4}}_{\text{arrêtes}} = 4H_2O/\text{maille}$$

Soit : 8 liaisons hydrogènes par maille.

2-5. Types d'interactions :

- Liaisons hydrogène ($O - \overset{+\delta e}{H} // // // // \overset{-\delta e}{O} - H$) de types électrostatiques (interaction d'association) : c'est l'interaction entre un atome d'hydrogène engagé dans une molécule d'eau et un atome d'oxygène (très électronégatif) lui aussi engagé dans une autre molécule d'eau.

2-6.

$$E_{\text{liaison hydrogène}} \approx \frac{48,8}{2} = 24,9 \text{ kJ.mol}^{-1} \ll E_{\text{liaison covalente}} = 462 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

2-7.

$$\rho_{\text{Ih}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}} M_{\text{H}_2\text{O}}}{N_a V} = \frac{2n_{\text{H}_2\text{O}} M_{\text{H}_2\text{O}}}{N_a a^2 c \sqrt{3}} = 9,23 \times 10^{-1} \text{ g.cm}^3 = 9,23 \text{ kg.m}^3$$

La glace est moins dense que l'eau liquide.

2-8. D'après la question précédente (2-7.) la densité de la glace est inférieure à celle de l'eau liquide, ce qui explique qu'un glaçon *flotte* à la surface d'eau et cela est dû à la présence de *liaisons hydrogène*.



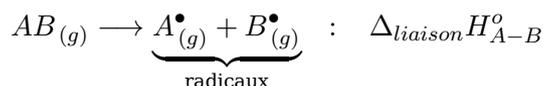
Comme la molécule d'eau peut développer 4 *liaisons hydrogène*, elle se retrouve au centre d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par quatre autres molécules d'eau (Cf. 2-2.).

Dans la phase liquide, cette structure est *instable* du fait de l'*agitation thermique* des molécules. Des liaisons hydrogène se cassent donc en permanence (tandis que d'autres s'établissent au même moment), permettant aux molécules d'eau de se rapprocher les unes des autres. Mais lorsqu'on abaisse la température de l'eau en deçà de la température de solidification, l'agitation des molécules diminue et les liaisons hydrogène deviennent beaucoup plus *stables*.

Chaque molécule d'eau dans la glace est donc réellement impliquée dans un tétraèdre stable avec ses voisines. Les liaisons hydrogènes existant entre elles les empêchent de se rapprocher plus les unes des autres, créant ainsi des espaces vides. C'est ce qui explique la faible densité de la glace.

3- Stabilité thermodynamique de l'eau

3-1.



3-2.

$$v = \underbrace{3}_{\text{Nombre de constituants}} - \underbrace{1}_{\text{Nombre de réactions}} + \underbrace{2}_{\text{TetP}} - \underbrace{1}_{\text{Nombre de phases}} = 3$$

Le Système est trivariant : On peut fixer au choix (les 3 paramètres) : T , P_{H_2} et P_{O_2} .

3-3.

$$\Delta_r H^{\circ}(298) = 4E_{\text{O-H}} - 2E_{\text{H-H}} - E_{\text{O=O}} = 478 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^{\circ}(298) = 2S_{\text{H}_2}^{\circ} + S_{\text{O}_2}^{\circ} - 2S_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = 88,8 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Commentaires :

- $\Delta_r H^{\circ}(298) > 0$: La réaction est *endothermique*.
- $\Delta_r S^{\circ}(298) > 0$: Augmentation du *désordre* ou augmentation du *nombre de moles gazeux* (le nombre de moles gazeux de la réaction $\Delta_r \nu_g = 1 > 0$).

Loi de Van't hoff :



Une augmentation de *température*, à *pression constante*, entraîne le déplacement de l'équilibre dans le sens où la réaction est *endothermique* (sens de décomposition de l'eau vapeur).

3-4.

$$\Delta_r G^{\circ}(298) = \Delta_r H^{\circ}(298) - T \Delta_r S^{\circ}(298) = 451,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

À $p = 1 \text{ bar}$, $\Delta_r G^{\circ}(298)$ est très positive ! : la réaction est, donc, impossible thermodynamiquement !!

3-5. $T = 1500\text{ K}$

▷ Sens d'évolution

$$\Delta_r G^\circ(1500) = 382,0\text{ kJ.mol}^{-1} \quad \text{et} \quad Q_r = \frac{n_{H_2}^2 \times n_{O_2}}{n_{H_2O}^2} \frac{P}{P^\circ} = 1,83 \times 10^{-4}$$

$$\Delta_r G(1500) = \Delta_r G^\circ(1500) + RT \ln Q_r = 230,1\text{ kJ.mol}^{-1} > 0$$

⇒ évolution dans le sens de formation de l'eau vapeur.

▷ Composition du système

- Constante d'équilibre :

$$K_{\text{décomposition de l'eau}} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ(1500)}{RT}\right) = 1,77 \times 10^{-12} \quad \Rightarrow \quad K_{\text{formation de l'eau}} = 5,64 \times 10^{+11}$$

La réaction est quantitative (dans le sens de formation de l'eau) : les réactifs limitant (O_2 et H_2 dans ce cas) vont disparaître du milieu réactionnel (reste sous forme de traces !)

- Tableau d'avancement :

	$2\text{ H}_2(g)$	$\text{O}_2(g)$	$2\text{ H}_2\text{O}(g)$
à $t = 0$	$\frac{2}{30}$	$\frac{1}{30}$	0,9
à t	$\frac{2}{30} - 2\xi$	$\frac{1}{30} - \xi$	$0,9 + 2\xi$
à t_{eq}	trace	trace	$\frac{29}{30}$

- Composition :

$$n_{H_2O} = 0,97\text{ mol} \quad , \quad n_{H_2} = 14,12 \times 10^{-5}\text{ mol} \quad \text{et} \quad n_{O_2} = 7,06 \times 10^{-5}\text{ mol}$$

4- Étude cinétique de la décomposition de l'eau vapeur

4-1. Soit v la vitesse de la réaction, de constante de vitesse k :

$$v = k[H_2O(g)] = -\frac{1}{2} \frac{d[H_2O(g)]}{dt} \quad \Rightarrow \quad [H_2O(g)] = [H_2O(g)]_o \exp(-2kt)$$

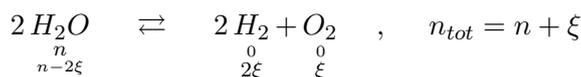
$$H_2O(g) \equiv G.P \quad \Rightarrow \quad P_{H_2O(g)} = \frac{n_{H_2O(g)}}{V} RT \quad \Rightarrow \quad P_{H_2O(g)} = P_o \exp(-2kt)$$

4-2.

t en s	0	2	4	10	20	30
$P_{H_2O(g)}$ en bar	20,00	18,76	17,61	14,55	10,58	7,70
$\ln\left(\frac{P_{H_2O(g)}}{P_o}\right)$	0	-0,06	-0,13	-0,32	-0,63	-0,95

$$\left[\left[-\frac{1}{2t} \ln\left(\frac{P_{H_2O(g)}}{P_o}\right) \right]_{\text{moyenne}} \right] = 0,0155\text{ s}^{-1} = k$$

4-3.



$$PV = n_{tot}RT = (n + \xi)RT \quad ; \quad P_oV = nRT \quad \text{et} \quad P_{H_2O(g)}V = n_{H_2O(g)}RT = (n - 2\xi)RT$$

$$\Rightarrow \quad P_{H_2O(g)} = 3P_o - 2P$$

4-4. $k = A \exp -\frac{E_a}{RT}$ et $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{2k} \Rightarrow t_{1/2}(T) = \frac{\ln 2}{2A} \exp \frac{E_a}{RT}$

Arrhenius

$$\left. \begin{aligned} t_{1/2}(T_1) &= \frac{\ln 2}{2A} \exp \frac{E_a}{RT_1} \\ t_{1/2}(T_2) &= \frac{\ln 2}{2A} \exp \frac{E_a}{RT_2} \end{aligned} \right\} \Rightarrow E_a = \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} R \ln \frac{t_{1/2}(T_1)}{t_{1/2}(T_2)} = 221,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$A = \frac{\ln 2}{2t_{1/2}(T_1)} \exp \frac{E_a}{RT_1} = 70002524,2 \text{ s}^{-1}$$

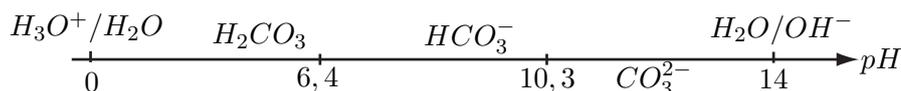
4-5.

$$k(T) = A \exp -\frac{E_a}{RT} \Rightarrow T = \frac{E_a}{R \ln \left(\frac{A}{k} \right)} = 1198 \text{ K}$$

4-6. À température ambiante $T_a = 298 \text{ K}$, la constante de vitesse de la réaction de décomposition de l'eau $k_a = 1,43 \times 10^{-31} \text{ s}^{-1}$: valeur *très faible*, donc, la vitesse est *faible*. Par conséquent, la réaction est *faiblement* avancée !!

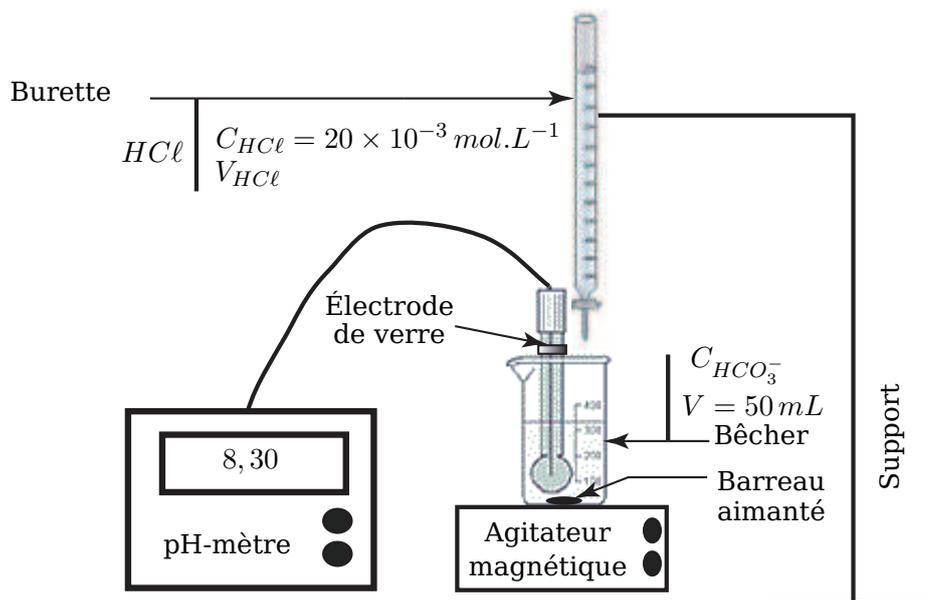
5- Alcalimétrie d'une eau

5-1.



5-2. À $pH = 8,30$, HCO_3^- prédomine (Cf. 5-1.) : c'est l'espèce que l'on désire analyser.

5-3.

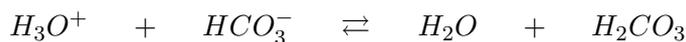


5-4. On utilise une pipette jaugée de 50 mL ou une fiole jaugée.

5-5. Au début du dosage, l'indicateur est de couleur bleu car à $pH = 8,30$, il se trouve sous sa forme basique qui est de couleur bleu.

5-6. pH dans la zone de virage de l'indicateur coloré !!

5-7. **Réaction du dosage**



$$K_{eq} = 10^{6.3} \gg 10^3 \implies \text{réaction quantitative.}$$

5-8. Au point d'équivalence : $C_{HCl} \times V_{HCl} = C_{HCO_3^-} \times V$

$$C_{HCO_3^-} = 7 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{et} \quad T.A.C = \frac{C_{HCO_3^-} \times 100}{0,020} = 35$$

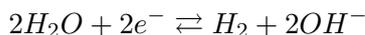
5-9. L'eau analysée à un $T.A.C = 35 < 50$: elle est, donc, potable.

5-10.

- À l'anode : En milieu acide

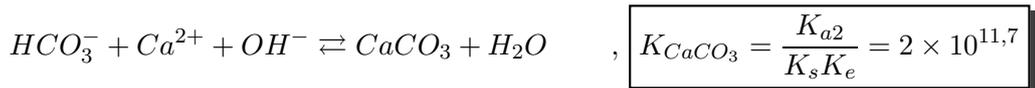


- À la cathode : En milieu basique

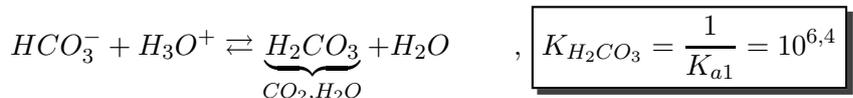


5-11.

- Réaction de précipitation de carbonate de calcium :



- Réaction de formation de l'acide carbonique :



- Les deux réactions sont *quantitatives*, mais la première est *prépondérante*.

6- Élimination du manganèse dans l'eau naturelle

6-1. Cette question fait appel à des données qui suivent !! Pour répondre à la question telle et là où elle posée, on peut utiliser le raisonnement suivant :

Supposons le cas contraire, on aura : $E_{MnO_4^-/MnO_2} < E_{MnO_2/Mn^{2+}}$

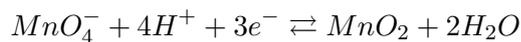
$$1,68 + \frac{0,06}{3} \log ([MnO_4^-][H^+]^4) < 1,25 + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[H^+]^4}{[Mn^{2+}]} \right)$$

Donc, à $pH = 7,3$ et pour $[Mn^{2+}] = 2,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$: $[MnO_4^-] \ll \underbrace{6,5 \times 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}}_{\text{valeur très très faible}}$; Absurde !!!

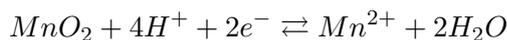
L'ion manganèse est, donc, oxydable par l'ion permanganate.

6-2.

- Couple MnO_4^-/MnO_2



- Couple MnO_2/Mn^{2+}



- L'équation bilan :



$$K_{eq} = 10^{\frac{6}{0,06}(1,68-1,25)} = 10^{43} \gg 10^3 \quad \Rightarrow \quad \text{Réaction quantitative}$$

6-3.

- Couple MnO_4^-/MnO_2

$$E_{MnO_4^-/MnO_2} = 1,68 + \frac{0,06}{3} \log ([MnO_4^-][H^+]^4) \quad \boxed{= 0,98 V}$$

- Couple MnO_2/Mn^{2+}

$$E_{MnO_2/Mn^{2+}} = 1,25 + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[H^+]^4}{[Mn^{2+}]} \right) \quad \boxed{= 0,55 V}$$

6-4. La réaction étant quantitative : le réactif limitant (dans notre cas ce sont les ions permanganates de quantité de matière initiale 10^{-6} mol) disparaît du milieu réactionnel.

La quantité de matière résiduelle des ions manganèse (de quantité de matière initiale $n_o = 2 \times 10^{-6} \text{ mol}$) est, donc :

$$n_{Mn^{2+}} = n_o - \frac{3}{2} \times 10^{-6} = 5 \times 10^{-7} \text{ mol} \quad \Rightarrow \quad \boxed{[Mn^{2+}]_{résiduelle} = 5 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}}$$

6-5.

$$[Mn^{2+}]_{résiduelle} = 5 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1} < c_n = 9 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

On pourra considérer que les normes sont conformes !