

Partie IV - Les anomalies de l'eau

L'eau est un liquide aux propriétés surprenantes, à la fois comme liquide pur et comme solvant. Les scientifiques n'hésitent pas à qualifier l'eau de liquide anormal. Ses principales anomalies sont :

- une très forte cohésion ;
- une grande expansion à basse température (sous 4 °C) et lors de la cristallisation ;
- une constante diélectrique élevée lui permettant ainsi de dissoudre tous les sels. Les différentes parties de ce problème sont indépendantes.

Les données sont regroupées en fin d'énoncé.

IV.A - La molécule d'eau isolée

Les isotopes des éléments hydrogène et oxygène et leur fraction molaire sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

^1H	^1H noté D deutérium	
99,985 %	0,015 %	
^{16}O	^{17}O	^{18}O
99,759 %	0,037 %	0,204 %

Les variétés possibles de la molécule d'eau sont nombreuses. « L'eau lourde » correspond à l'oxyde de deutérium D_2O et à l'hydroxyde de deutérium 1HDO .

IV.A.1) Citer une utilisation de l'eau lourde.

IV.A.2) Calculer le volume d'eau nécessaire à l'extraction d'un gramme de deutérium.

IV.A.3) Donner la formule de Lewis de la molécule d'eau ainsi que sa géométrie en utilisant la théorie VSEPR. Pourquoi l'angle formé par les deux liaisons $O - H$ est-il d'environ 105° ?

IV.A.4) Expliquer pourquoi la molécule d'eau est polaire et représenter son moment dipolaire électrique.

IV.B - L'eau liquide : un liquide très cohésif

L'eau est le liquide le plus abondant à la surface de la Terre. Les océans recouvrent environ 70 % de la surface terrestre.

IV.B.1) Le volume d'eau dans ces océans est-il d'environ 10^7 , 10^9 ou 10^{11} km³. Justifier.

IV.B.2) Expliquer que les éléments de la même colonne que l'oxygène dans le tableau périodique des éléments forment également des composés hydrogénés : H_2S , H_2Se et H_2Te .

On donne les températures d'ébullition et de fusion sous la pression standard de ces composés :

	H_2S	H_2Se	H_2Te
n° de ligne, dans le tableau périodique, de l'élément lié à l'hydrogène	3	4	5

$T_{eb} (^{\circ}\text{C})$	-61	-42	-2
$T_{fus} (^{\circ}\text{C})$	-86	-65	-49

Figure 6 - Diagramme de phases simplifié
de
l'eau à basses pressions

IV.B.3) Représenter les températures d'ébullition et de fusion en fonction du numéro de la ligne de l'élément envisagé et extrapoler les valeurs approximatives des températures d'ébullition et de fusion de l'eau en respectant la tendance observée.

En réalité, les températures d'ébullition et de fusion de l'eau sous la pression standard sont respectivement 100°C et 0°C .

Les anomalies constatées pour H_2O sont à imputer à une interaction entre molécules d'eau voisines : la liaison hydrogène. Cette liaison s'établit entre un atome d'hydrogène d'une molécule d'eau et un atome d'oxygène d'une autre molécule.

IV.B.4) En vous aidant du caractère polaire d'une liaison covalente $\text{O} - \text{H}$, expliquer la nature physique de la liaison hydrogène.

IV.B.5) Comparer l'énergie de cette liaison (énergie molaire de l'ordre de $20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) à l'énergie d'agitation thermique (typiquement $k_B T$) d'une molécule d'eau à 20°C . Cette comparaison explique-t-elle que l'eau est liquide à cette température ?

IV.C - La masse volumique de l'eau

L'enthalpie massique de changement d'état d'un corps pur (de la phase 1 à la phase 2) à la température T est, d'après la formule de

Clapeyron : $l_{12}(T) = T(v_2 - v_1)dp/dT$, où v_i est le volume

massique du corps pur dans la phase i et dp/dT la pente de la courbe d'équilibre entre les deux phases.

IV.C.1) En vous aidant de la formule de Clapeyron, expliquer pourquoi la courbe de fusion a une pente négative dans le diagramme de phase $p(T)$ de l'eau (figure 6).

IV.C.2) Structure et transformation de phase de la glace I_h .

La figure 7 montre la maille hexagonale d'un cristal de glace I_h . Seuls les atomes d'oxygène sont représentés.

Chaque atome d'oxygène est relié à deux atomes d'hydrogène par des liaisons covalentes et à deux atomes d'hydrogène par des liaisons hydrogène. Deux atomes d'oxygène (hachurés) appartiennent entièrement à la maille. Les autres sont sur les arêtes ou sur les sommets.

La base de la maille est un losange formé de deux triangles équilatéraux de côté $a = 452$ pm. La hauteur de la maille est $c = 737$ pm.

a) Dénombrer les atomes d'oxygène et donc les molécules d'eau que contient la maille.

b) En déduire la masse volumique de cette variété de glace.

c) Le volume occupé par une molécule d'eau est $0,0146$ nm³. En déduire la compacité de la glace I_h et expliquer la raison d'une compacité si peu élevée.

La figure 8 montre que la masse volumique de l'eau présente un maximum à 4 °C.

IV.C.3) Expliquer que pour tous les liquides « normaux » une augmentation de la température entraîne une diminution de la masse volumique. Proposer une raison au comportement contraire de l'eau liquide entre 0 °C et 4 °C.

IV.C.4) Considérons un lac dont la température de surface est supérieure à 4 °C.

a) Est-ce un réchauffement ou un refroidissement de l'eau de surface qui crée un mouvement de convection de l'eau entraînant une homogénéisation de la température sur une certaine profondeur ?

b) La figure 9 du document réponse représente les températures observées au lac du Bourget à quatre dates : 21 mai 1997, 16 juillet 1997, 21 octobre 1997 et 22 janvier 1998. Compléter la figure en identifiant les quatre courbes et en justifiant.

IV.D - L'eau liquide à une température inférieure... à 0 °C !

À condition qu'elle soit pure et exempte de poussières, il est possible de maintenir l'eau liquide, à la pression atmosphérique, à des températures inférieures à 0 °C. Ce phénomène, appelé surfusion, est observable jusqu'à une température de -40 °C (figure 8). Il suffit d'un germe pour que cet état cesse brutalement.

IV.D.1) Lors de la rupture de surfusion, l'évolution de l'eau est considérée adiabatique. Justifier cette affirmation.

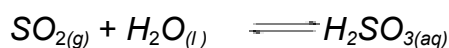
IV.D.2) Dans l'état final, seule une fraction d'eau surfondue est solidifiée. Quelle est la température du mélange après rupture de la surfusion ? Calculer la fraction solidifiée pour une eau surfondue initialement à $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

IV.E - La constante diélectrique de l'eau est élevée

Une propriété fondamentale des liquides polaires est la valeur élevée de leur constante diélectrique relative ϵ_r , qui en fait de bons solvants pour les ions. Quand il s'agit de liquides qui forment des liaisons hydrogène, cette constante est encore plus élevée, ce qui fait de l'eau un excellent solvant. Le dioxyde de soufre SO_2 est un polluant atmosphérique. Afin d'expliquer l'acidification des eaux de pluie, on considère de l'eau en contact avec l'atmosphère où règne une pression partielle en dioxyde de soufre constante égale à $2,0 \times 10^{-8}$ bar.

IV.E.1) À 298 K, comparer la concentration massique volumique de SO_2 dans cet air à l'objectif de qualité de la norme française de qualité de l'air : $50\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$.

L'équilibre suivant s'établit :



IV.E.2) Calculer l'enthalpie libre standard de cette réaction à 298 K.

IV.E.3) En déduire la constante d'équilibre K_1° à 298 K.

H_2SO_3 est un diacide de constantes d'acidité successives K_{a1} et K_{a2} .

IV.E.4) Les concentrations

molaires volumiques des espèces dissoutes H_2SO_3 , HSO_3^- et SO_3^{2-} s'écrivent respectivement sous la forme

$$c_1 = \alpha_1 \frac{P_{\text{SO}_2}}{P^{\circ}}, \quad c_2 = \alpha_2 \frac{P_{\text{SO}_2}}{P^{\circ}} \quad \text{et} \quad c_3 = \alpha_3 \frac{P_{\text{SO}_2}}{P^{\circ}}.$$

Exprimer α_1 , α_2 et α_3 en fonction de K_1° , $h = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^{\circ}}$, $c^{\circ} = 1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et des constantes d'acidité K_{a1} et K_{a2} .

$$\log\left(\frac{c_i}{c^{\circ}}\right)$$

Sur un diagramme de Sillen, on porte $\log\left(\frac{c_i}{c^{\circ}}\right)$ en fonction du pH de la solution aqueuse.

Le diagramme de Sillen pour la solution étudiée précédemment est donné en annexe (figure 10).

IV.E.5) Identifier les trois courbes en justifiant votre réponse.

IV.E.6) Déduire de ce diagramme les valeurs numériques de $\text{p}K_{a1}$ et $\text{p}K_{a2}$.

IV.E.7) Compléter ce diagramme en traçant $\log(c_T/c^{\circ})$ en fonction du pH, où c_T représente la concentration totale en espèces dissoutes contenant du soufre. On remarquera que, sur certains intervalles de pH, une des espèces dissoutes est majoritaire devant les autres.

IV.E.8) Tracer sur le diagramme la courbe $\log(h) = f(\text{pH})$ et en déduire graphiquement le pH d'une eau pure en équilibre avec l'atmosphère étudiée (pression partielle de SO_2 égale à $2,0 \times 10^{-8}$ bar).

Des oxydants dissous dans l'eau de pluie, tels que l'ozone et le peroxyde d'hydrogène, oxydent H_2SO_3 .

IV.E.9) Écrire l'équation-bilan de l'oxydation de H_2SO_3 par le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 et justifier que cette réaction est totale.

IV.E.10) Quelle est l'influence de cette réaction sur le pH de l'eau ?

Données :

Constante de Boltzmann	k_B	$1,38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
Constante du gaz parfait	R	$8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Nombre d'Avogadro	N_A	$6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Rayon terrestre	R_T	$6,4 \times 10^3 \text{ km}$

	Numéro atomique Z	Masse molaire M ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)
^1H	1	1,0
$^2\text{H} = \text{D}$		2,0
O	8	16,0
S	16	32,1

Moment dipolaire de la molécule d'eau : $p = 1,85 \text{ D}$ (debye) où $1\text{D} = \frac{1}{3} \times 10^{29} \text{ C} \cdot \text{m}$.

Enthalpie massique de fusion de l'eau solide à 0°C sous 1 bar : $l_{\text{fus}} = 330 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Capacité thermique massique de l'eau liquide supposée constante entre -40°C et 0°C : $c_l = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$

Composé	Enthalpies standard de formation $\Delta_f H^\circ$ à 298 K ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	Entropies molaires partielles S_m° à 298 K ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)
$\text{SO}_{2(g)}$	-296,8 8	248
$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	-285,8 8	69,9
$\text{H}_2\text{SO}_{3(aq)}$	-608,8 8	232

Couple rédox	Potentiels standard d'oxydoréduction (V)
$H_2O_{2(aq)} / H_2O_{(l)}$	1,76
$SO_4^{2-}{}_{(aq)} / H_2SO_{3(aq)}$	0,16

On fera l'approximation $\frac{RT}{F} \ln x \approx 0,06 \log x$ à 298 K.

... FIN ...

Annexe :

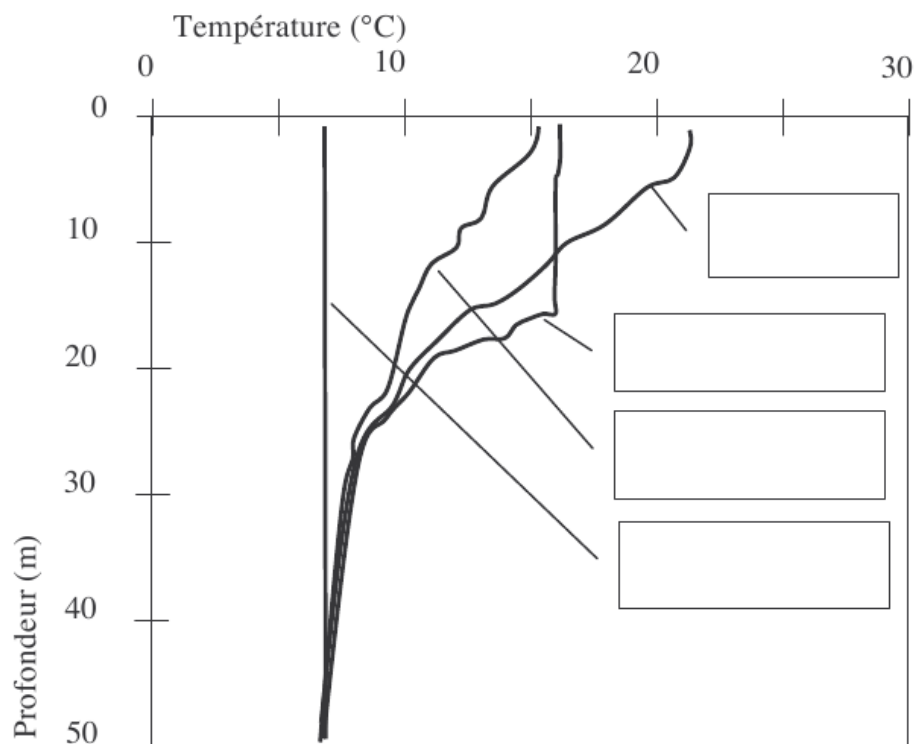


Figure 9 - Températures au lac du Bourget (Savoie, France) de mai 1997 à janvier 1998

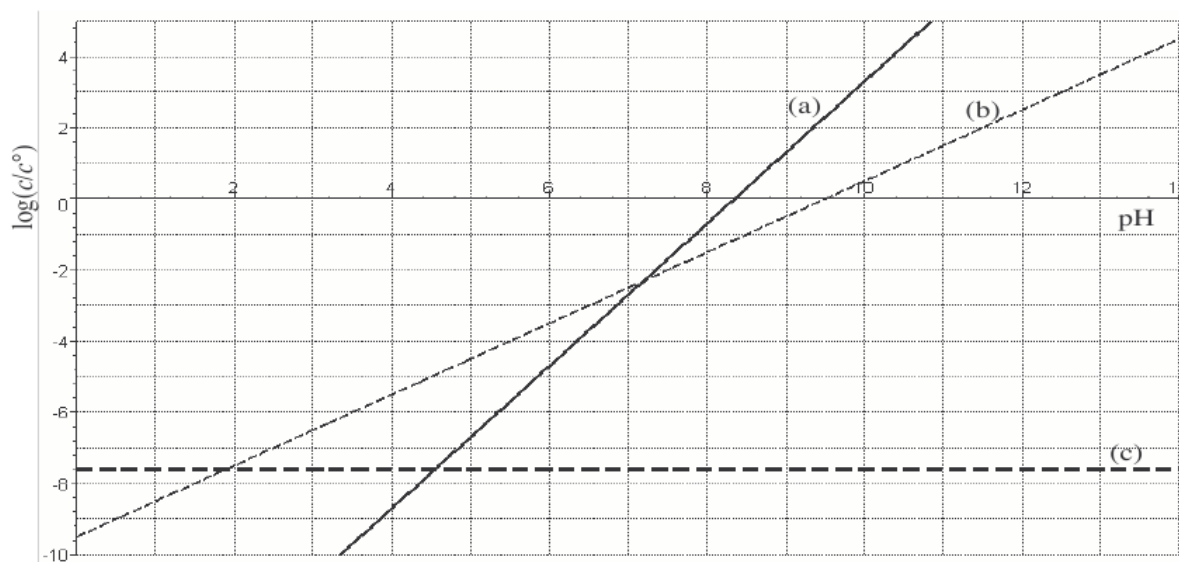


Figure 10 - Diagramme de Sillen pour une solution en équilibre avec SO_2 gazeux sous la pression partielle de $2,0 \times 10^{-8}$ bar