

Séquence 2

L'eau

Sommaire

1. Prérequis de la séquence
2. Mers, océans et climat : traceurs chimiques
3. Érosion, dissolution, concrétion
4. Production d'eau potable et traitement des eaux
5. Pile à combustible. Production d'hydrogène
6. Pour clore la séquence



1

Prérequis de la séquence

A

Propriétés des solutions aqueuses

Dissolution des composés ioniques

L'eau dissout facilement de nombreux solides ioniques comme le sel de cuisine $\text{NaCl}_{(s)}$. En effet, les molécules d'eau, polaires, diminuent la force de cohésion entre les cations (+) et les anions (-) du cristal et s'accrochent aux ions qui s'en détachent. On dit qu'elles les hydratent : elles forment une sorte d'écran entre les ions et les empêchent de se recoller.

La formule chimique d'un ion précise s'il est hydraté. Ainsi, pour l'ion sodium hydraté, on écrit : $\text{Na}^+_{(aq)}$ (aq signifie aqueux). On décrit la dissolution d'un composé dans l'eau liquide par une équation bilan qui précise les états physiques des substances.

Exemple

Dissolution du sel de cuisine dans l'eau



Test 1

Écrire l'équation bilan de la dissolution du cristal ionique de chlorure de césium $\text{CsCl}_{(s)}$ dans l'eau.

Dissolution des composés moléculaires

L'eau peut également dissoudre des composés moléculaires polarisés qu'elle ionise parfois (ex. : le chlorure d'hydrogène $\text{HCl}_{(g)}$) ou avec lesquels elle forme des liaisons hydrogènes comme avec les alcools (ex. : l'éthanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), les sucres (ex. : le glucose $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$). Par contre, l'eau dissout mal les composés non polaires comme les hydrocarbures (ex. : les alcanes $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$).

Test 2

Quel gaz sera le plus soluble dans l'eau : le dioxygène O_2 , le dioxyde de carbone CO_2 , l'ammoniac NH_3 ou le méthane CH_4 ?

Solubilité et saturation

Le mélange liquide homogène que l'on obtient après la dissolution d'un soluté s'appelle une solution. Lorsque le soluté ne se dissout plus, on obtient un mélange hétérogène. La solution obtenue est dite saturée ou que l'on a atteint la satura-

tion. En fonction de l'état physique du soluté (solide, liquide ou gazeux), on peut alors distinguer à l'œil nu des dépôts solides, deux phases liquides ou des bulles.

La solubilité s d'un soluté indique la quantité maximale de soluté que l'on peut dissoudre dans un solvant. Elle se mesure en grammes de soluté par litre de solution (g.L^{-1})

Exemple La solubilité du chlorure de sodium NaCl(s) dans l'eau est de 357 g.L à 25°C .

Test 3 On place 40 g de sel dans une fiole jaugée de 100 mL . On complète d'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Après une longue agitation, on observe le contenu de la fiole.

Décrire correctement la nature du mélange obtenu (homogène, hétérogène, solution saturée ou non). Quelle est la masse de sel qui passe effectivement en solution ?

Concentration molaire

D'une manière générale, on caractérise la quantité de matière dissoute dans une solution par sa concentration molaire effective que l'on note entre crochets.

$[\text{Cl}^-]$ est la concentration molaire effective en ions chlorure dans la solution ; elle s'exprime en mol.L^{-1} . On a :

$$[\text{Cl}^-] = \frac{n_{\text{Cl}^-}}{V}$$

n_{Cl^-} est le nombre de moles d'ions chlorure.
 V est le volume de la solution en litres (L).

Test 4 On place 1 mol de chlorure de baryum $\text{BaCl}_{2(\text{s})}$ dans une fiole jaugée de 1 L puis on complète d'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Après agitation, le cristal ionique se dissout complètement.

- 1 Écrire l'équation bilan de la dissolution du chlorure de baryum dans l'eau.
- 2 Quelle est la concentration molaire en soluté apporté C_{BaCl_2} ?
- 3 Quelle est la concentration molaire effective en ions chlorure $[\text{Cl}^-]$?



Les réactions acide-base dans l'eau

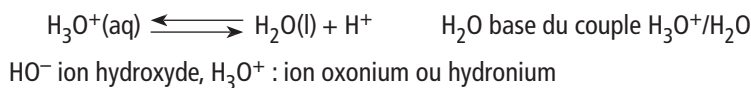
Les couples acide-base

Un **acide** (AH) est une substance capable de céder un proton H^+ .

Une **base** (A^-) est une substance capable de capter un proton H^+ .

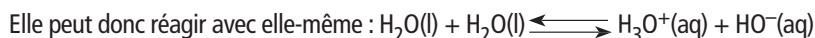
Les couples acide-base de l'eau :





L'autoprotolyse de l'eau

L'eau est une substance **amphotère**, elle peut capter un proton (comme une base) mais également céder un proton (comme un acide).



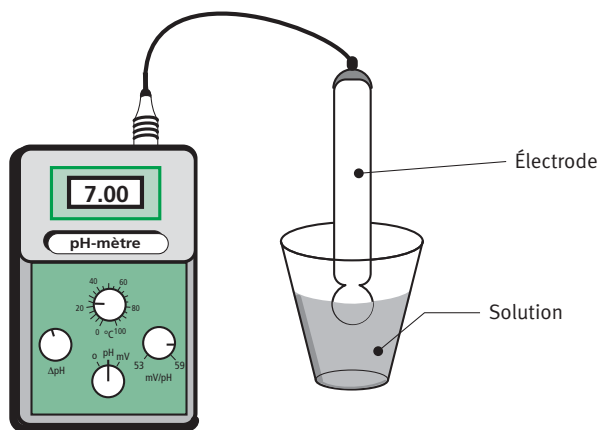
Cette réaction d'autoprotolyse de l'eau est caractérisée par la constante K_e appelée produit ionique de l'eau.

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-] = 10^{-14} \text{ (à } 25^\circ\text{C)}$$

Le pH et sa mesure

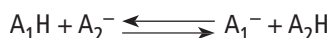
On définit le pH d'une solution aqueuse par $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$ $0 < \text{pH} < 14$

On mesure le pH d'une solution aqueuse avec un pH-mètre. Avant utilisation, un pH-mètre doit être étalonné avec des solutions dont le pH est précisément connu. Ces solutions s'appellent des solutions tampons. Une fois étalonné, on plonge l'électrode de verre préalablement rincée à l'eau distillée et séchée au papier absorbant (papier joseph) dans la solution dont on veut déterminer le pH. La solution doit être placée sous agitation.



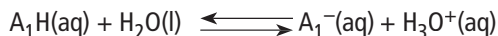
Les réactions acide-base

Lorsque l'acide A_1H d'un couple rencontre la base A_2^- d'un autre couple, ils s'échangent un proton et on a l'équilibre chimique suivant :



Les réactions acide-base avec l'eau – Constante d'acidité K_a et pK_a

En solution aqueuse, un couple acide-base échange des protons avec l'eau (solvant). On a donc :



Cet équilibre chimique est caractérisé par une constante K_a (sans unité).

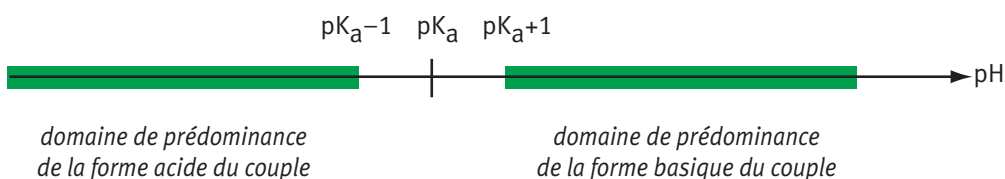
$$K_a = \frac{[A_1^-][H_3O^+]}{[A_1H]}$$

Le pK_a d'un couple est défini par :

$$pK_a = -\log K_a$$

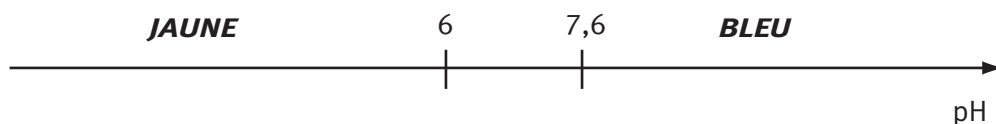
Domaines de prédominance et indicateur coloré

La conséquence de l'équilibre chimique entre l'eau et le couple A_1H/A_1^- avec l'eau est que les substances A_1H et A_1^- coexistent toujours en solution. Mais si la concentration de l'une augmente, la concentration de l'autre doit alors diminuer. Une forme peut donc devenir prédominante par rapport à l'autre. Cet équilibre dépend du pH de la solution aqueuse. On peut définir alors des domaines de prédominance d'une espèce par rapport à l'autre (> 90 %) en fonction du pH.



Dans le cas d'un indicateur coloré, sa forme acide n'a pas la même couleur que sa forme basique.

Exemple Le BBT (bleu de bromothymol)



Test 5 Donner les couleurs que prennent les solutions suivantes lorsqu'on y verse quelques gouttes de BBT :

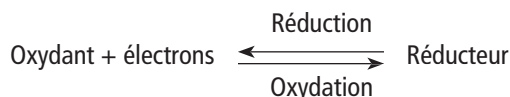
- ▶ Solution aqueuse de soude ($Na^+ + HO^-$)
- ▶ Eau du robinet
- ▶ Solution aqueuse d'acide chlorhydrique ($H^+ + Cl^-$)



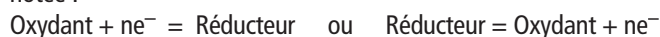
Les réactions d'oxydoréduction dans l'eau

Les couples oxydant/réducteur

Une réaction d'oxydoréduction est une réaction chimique au cours de laquelle des électrons sont échangés entre deux espèces chimiques. La substance qui perd des électrons est appelée le réducteur alors que celle qui gagne des électrons est appelée l'oxydant. On a donc la demi-réaction électronique suivante :



notée :



Cette équation définit ce que l'on appelle un couple Oxydant/Réducteur noté Ox/Red.

Test 6 Écrire les deux demi-équations électroniques des couples suivants :

- $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- $\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$.

Les réactions d'oxydoréduction

Lorsqu'un réducteur est en présence d'un oxydant, un transfert d'électrons spontané peut avoir lieu. Il s'agit d'une réaction chimique spontanée d'oxydoréduction.

Test 7 Donner l'équation bilan de la réaction d'oxydoréduction qui a éventuellement lieu dans les cas suivants.

- Une plaque de zinc métallique (Zn) est plongée dans une solution aqueuse de sulfate de cuivre ($\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$).
- Une plaque de cuivre métallique (Cu) est plongée dans une solution de sulfate de cuivre.
- On verse une solution de chlorure de cuivre ($\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Cl}^-(\text{aq})$) dans une solution de chlorure de fer III ($\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{Cl}^-(\text{aq})$).

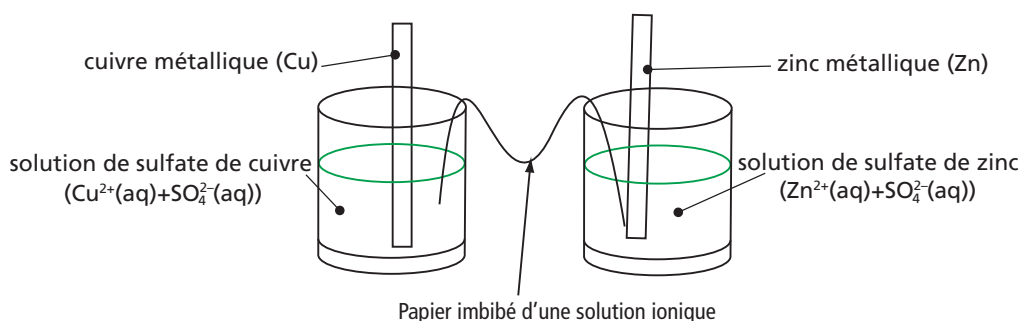
Données $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s})$ $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})/\text{Zn}(\text{s})$

Les piles

L'énergie qui est dégagée sous forme de chaleur lors d'une réaction spontanée d'oxydoréduction, réalisée en mettant en contact directement les réactifs, peut être en partie transformée en énergie électrique dans une pile. Le transfert d'électrons entre les réactifs a lieu par l'intermédiaire du circuit électrique extérieur. Lorsque la

pile débite du courant, les réactifs sont consommés. Lorsqu'un réactif (au moins) est épuisé, la réaction chimique s'arrête et il n'y a plus de courant électrique à circuler.

Test 8 Le schéma ci-dessous représente une pile.

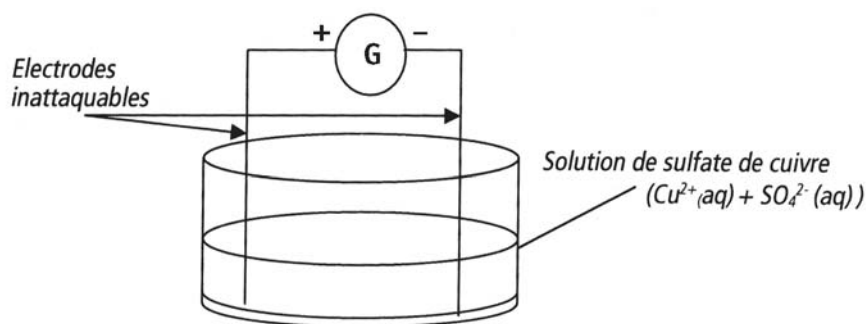


- 1 Où doit-on brancher un dipôle électrique que l'on veut faire fonctionner (une ampoule par exemple) ?
- 2 Donner les réactions chimiques qui se déroulent dans les deux compartiments de la pile lorsque celle-ci débite.
- 3 Indiquer le sens de déplacement des électrons libres par des flèches.
- 4 Préciser les pôles + et - de la pile ainsi que l'anode et la cathode.

L'électrolyse

Lors d'une électrolyse, un générateur fournit de l'énergie électrique à un système chimique et provoque alors une réaction chimique d'oxydoréduction et un dégagement de chaleur. Il s'agit d'une réaction forcée d'oxydoréduction. L'électrode par laquelle arrive le courant électrique (sens conventionnel) s'appelle l'anode. L'électrode par laquelle repart le courant électrique s'appelle la cathode. Les électrons qui arrivent à la cathode provoquent toujours une réduction, alors qu'on observe toujours une oxydation à l'anode qui provoque un départ d'électrons de cette électrode. Dans le cas des solutions aqueuses, on peut observer l'oxydoréduction de l'eau ou des solutés.

Test 9



- 1 Indiquer le sens conventionnel du courant.

- 2 Indiquer le sens de déplacement des charges mobiles dans l'ensemble du circuit.
- 3 Placer l'anode et la cathode sur le schéma.
- 4 Quelles sont les réactions envisageables à l'anode ?
- 5 Quelles sont les réactions envisageables à la cathode ?

Données $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s})$; $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$; $\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$; $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq})/\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$
 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq})$ s'appelle l'ion peroxodisulfate.



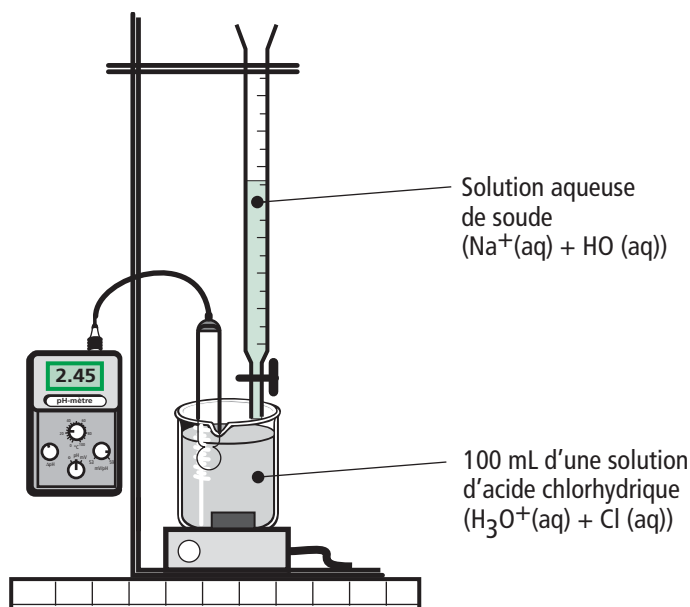
Dosages des substances dissoutes dans l'eau

Dosage par titrage

Lorsque l'on veut connaître la quantité de matière d'une substance qui est dissoute dans l'eau, on peut la faire réagir avec une autre substance dont on connaît parfaitement la concentration, le titre. On verse alors peu à peu la substance de concentration connue afin de déterminer le volume pour lequel la totalité de la substance à doser a réagi. On a alors versé les réactifs dans les proportions stœchiométriques qui correspondent à l'équation bilan, on a atteint ce que l'on appelle l'équivalence.

Les réactions d'oxydoréduction et acide-base peuvent être utilisées pour déterminer la quantité de matière d'une substance dissoute dans l'eau.

Test 10



- 1 Donner l'équation bilan de la réaction qui est utile pour le dosage par titrage de la solution d'acide chlorhydrique.

- 2 Est-ce une réaction d'oxydoréduction ou acide-base ? (Justifier votre réponse.)
- 3 D'après le schéma, quelle est la solution titrée ? la solution titrante ? (Justifier votre réponse.)
- 4 D'après le schéma, est-ce un titrage pH-métrique ou colorimétrique ?

On obtient l'équivalence pour un volume versé $V_e = 15 \text{ mL}$, $C_{\text{titrant}} = 0,1 \text{ mol/L}$

- 5 Déterminer la concentration C_a de la solution d'acide chlorhydrique.

Dosage par étalonnage

Spectrophotométrie d'absorption

Lorsqu'une solution aqueuse est colorée, cela signifie qu'une substance qui absorbe la lumière visible ($\lambda = 400 - 800 \text{ nm}$) y est dissoute. Pour caractériser l'intensité lumineuse I absorbée par une substance, on définit l'absorbance :

$$A = \log \frac{I_{\text{incidente}}}{I_{\text{transmise}}}$$

L'absorbance est une grandeur sans unité, qui varie de 0 (pas d'absorption) à l'infini (absorption totale). Dans la pratique, les spectrophotomètres courants peuvent mesurer une absorbance maximale de 2 (lorsque 99 % du rayonnement a été absorbé).

Lorsque les solutions ne sont ni trop concentrées ni fluorescentes, l'absorbance vérifie la loi de Beer-Lambert :

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda) \times L \times C$$

$\varepsilon(\lambda)$: coefficient d'extinction de la substance pour une lumière de longueur d'onde λ .

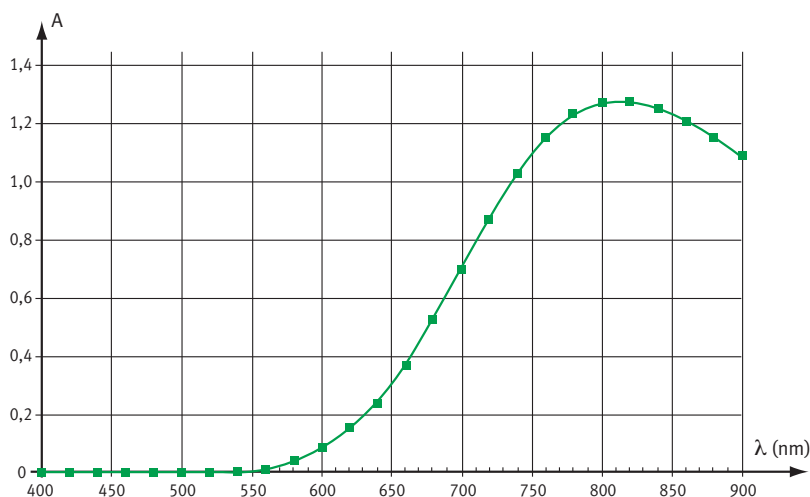
L : longueur du trajet effectué par la lumière dans la solution absorbante.

C : concentration de la solution en soluté absorbant.

En pratique, les cuves utilisées pour les spectrophotomètres ont toutes la même dimension (1 cm). Lorsque la longueur d'onde est fixée, l'absorbance A est donc proportionnelle à la concentration de la substance colorée.

Test 11 On mesurant l'absorbance A d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre ($\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$) de concentration $C = 0,1 \text{ mol/L}$ en fonction de la longueur d'onde λ , on obtient le spectre suivant :

- 1 Déterminer la longueur d'onde λ_{max} pour laquelle l'absorption est maximale.
- 2 Quelle est la couleur associée à λ_{max} ? En déduire la couleur de la solution.
- 3 Quelle sera la valeur l'absorbance A d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre de concentration $C = 0,2 \text{ mol/L}$ pour $\lambda = 700 \text{ nm}$?



Conductimétrie

La conductivité σ (S.m^{-1} , siemens par mètre) mesure l'aptitude propre d'une solution à conduire le courant électrique. Elle se mesure avec un conductimètre qu'il faut préalablement étalonner. Selon la solution, σ peut varier de 10^4 S.m^{-1} (très conductrice) à $10^{-22} \text{ S.m}^{-1}$ (isolante).

Une solution est conductrice lorsqu'elle contient des ions libres de se déplacer sous l'action d'un champ électrique. Une solution étant toujours électriquement neutre, il y a toujours des anions et des cations responsables de cette conductivité électrique. La conductivité globale d'une solution résulte donc de la nature et de la concentration de tous les ions présents. Lorsque les solutions sont très diluées, la conductivité vérifie la loi de Kohlrausch :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i \times [X_i]$$

λ_i : conductivité molaire ionique de l'ion i ($\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$)

$[X_i]$: concentration molaire effective de l'ion i (mol.m^{-3})

Test 12

On dispose d'une solution aqueuse de chlorure de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$) de concentration $C = 10^{-3} \text{ mol/L}$. La conductivité de la solution (mesurée au conductimètre) est $\sigma = 1,25 \times 10^{-2} \text{ S.m}^{-1}$.

- 1 Donner l'expression de la loi de Kohlrausch dans ce cas précis.
- 2 Quelle est la conductivité électrique d'une solution de chlorure de sodium de concentration $C = 10^{-4} \text{ mol/L}$?

On verse quelques gouttes d'une solution d'acide chlorhydrique de même concentration ($\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$) dans la solution diluée.

- 3 Comment la conductivité de la solution varie-t-elle ?

Ion	$\text{Na}^+(\text{aq})$	$\text{Cl}^-(\text{aq})$	$\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
λ_i ($\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$)	$5,0 \times 10^{-3}$	$7,6 \times 10^{-3}$	35×10^{-3}

E

Mesures et incertitudes

Pour connaître la valeur vraie M_{vraie} d'une grandeur physique, on procède à une mesure. Le résultat du mesurage donne une valeur m_i qui n'est pas, en général, égal à la valeur M_{vraie} pour deux raisons fondamentales :

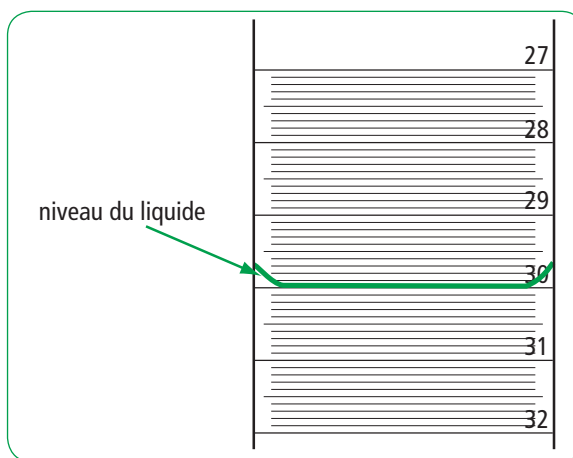
- Lorsque l'on répète la même opération de mesure, on constate que les valeurs obtenues m_i se distribuent de manière aléatoire autour d'une valeur moyenne $\bar{m}$. Le résultat d'une opération de mesure est donc entaché d'une **erreur aléatoire** que l'on peut estimer.
- La valeur moyenne $\bar{m}$ ne coïncide pas forcément avec la valeur vraie M_{vraie} . Le résultat d'une mesure est également entaché d'une **erreur systématique**.

Ces deux types d'erreurs font qu'une part du travail expérimental réside dans l'estimation de ΔM , appelé intervalle de confiance associé à l'opération de mesurage ou, plus communément, incertitude expérimentale. Le résultat d'une mesure n'est donc jamais une valeur, il est toujours donné sous la forme d'un intervalle de valeurs probables : $M_{\text{exp}} = \bar{m} \pm \Delta M$.

L'écriture de la valeur numérique du résultat de mesure doit tenir compte de l'incertitude expérimentale. Le dernier chiffre significatif de la grandeur mesurée correspond à celui de l'incertitude expérimentale.

Test 13

Lorsque l'on a atteint l'équivalence d'un dosage, une burette graduée a l'aspect suivant :



La burette graduée porte les indications suivantes : $\pm 0,05$ mL à 20 °C. Elle contient une solution de concentration $C = 0,15$ mol/L. La concentration de la solution titrante est supposée parfaitement connue.

- 1 Quel est le résultat de la mesure de volume ?
- 2 Évaluer l'incertitude Δn concernant le nombre de moles de soluté versé à l'équivalence.
- 3 En déduire le nombre de chiffres significatifs avec lesquels on doit écrire le nombre de moles de soluté versé à l'équivalence, lorsque la concentration est parfaitement connue et lorsqu'elle est donnée avec 2 chiffres significatifs.

2

Mers, océans et climat : traceurs chimiques

Objectifs d'apprentissage

- ▶ Extraire et exploiter des éléments tirés de documents scientifiques sur le thème de l'eau.
- ▶ Analyser un problème scientifique.
- ▶ Construire des étapes de résolution d'un problème scientifique et les mettre en œuvre.

Avertissement

Toutes les notions abordées dans le cours ne sont pas à connaître car elles sont tirées de documents à exploiter. Par contre, vous devez être capables de réaliser les activités et exercices. Certaines connaissances nécessaires à la compréhension des sujets traités sont rappelées dans les résumés de chapitre.

A

Pour débiter

1. Évolution des climats de la Terre

Le climat est une notion statistique. Il est défini, pour une grande région aux mêmes caractéristiques géographiques, par les valeurs moyennes des paramètres météorologiques (température, précipitations, nébulosité, vent) et leur variabilité (écart à la moyenne), calculées sur trente ans. Ce n'est donc pas le « temps qu'il fait » qui, lui, au contraire, est local, chaotique et imprévisible à plus de quelques jours. Son étude relève de la météorologie.

C'est l'évolution rapide (≈ 150 ans) de la composition chimique de l'atmosphère qui a attiré l'attention des scientifiques sur les actions possibles de l'homme sur le climat global de la Terre.

Le dioxyde de carbone est un composant minoritaire de l'air ($\approx 0,03$ %) mais sa contribution à l'effet de serre est importante. Depuis plus d'un siècle, sa concentration dans l'atmosphère ne cesse d'augmenter. Cette augmentation est due, entre autres, à la combustion de carbone dit fossile : charbon, pétrole, gaz naturel. On estime que les activités humaines (combustions, déboisement, agriculture...) injectent environ 40×10^9 tonnes de CO_2 par an dans l'atmosphère, soit plus de 1 % du CO_2 qu'elle contient déjà (2600×10^9 tonnes). Or la concentration de CO_2 atmosphérique n'augmente pas aussi rapidement, environ 0,4 % par an (et c'est plutôt heureux !). Une partie du CO_2 supplémentaire est en effet absorbé par l'océan (environ 30 %) et par les végétaux (photosynthèse) (environ 30 %).

Activité 1

- 1 Quels sont les deux composants majoritaires de l'air ? Donner leurs proportions approximatives en volume.
- 2 La dissolution d'un de ces deux gaz dans les océans permet à la vie sous marine de se développer. Lequel ?
- 3 Proposer une définition de l'effet de serre. Quel est l'effet d'une augmentation de l'effet de serre ?

2. Caractéristiques physico-chimiques des océans

Document 1 : Caractéristiques physiques de l'océan

L'océan joue un rôle important sur l'évolution du climat. Les océans recouvrent environ 70 % de la surface de la Terre. Cette énorme surface de contact avec l'atmosphère lui permet d'échanger de l'énergie et de la matière (H_2O , CO_2 , O_2 ...) avec elle. L'océan et l'atmosphère ne cessent d'interagir ensemble mais leurs propriétés physiques et leur temps de réaction sont très différents. L'atmosphère réagit rapidement aux perturbations qu'elle subit alors que l'océan, en raison de sa masse, évolue plus lentement.

Caractéristiques géométriques des océans	
Surface totale (km^2)	$\approx 361 \times 10^6$
Profondeur moyenne (m)	3 800 (max = 11 035 m, fosse des Mariannes)

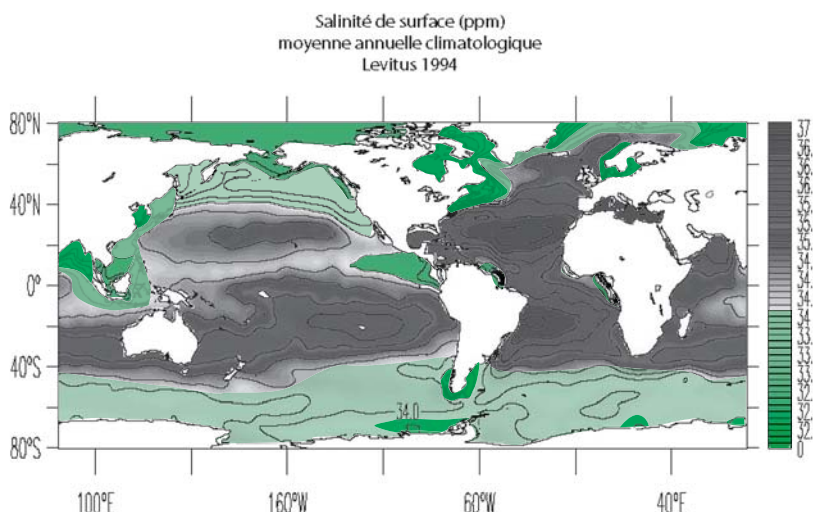
Document 2 : Composition chimique moyenne de l'eau de mer

L'eau de mer est constituée de 96,5 % d'eau pure et de 3,5 % de substances chimiques diverses : sels, gaz dissous, substances organiques, particules solides.

Constituants majeurs de l'eau de mer en grammes par kilogramme d'eau de mer (g/kg)			
Cations		Anions	
Sodium Na^+	10,77	Chlorure Cl^-	19,354
Magnésium Mg^{2+}	1,290	Sulfate SO_4^{2-}	2,712
Calcium Ca^{2+}	0,4121	Carbonates $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$	0,118–0,146
Potassium K^+	0,399	Bromure Br^-	0,0673
Strontium Sr^{2+}	0,0079	Fluorure F^-	0,0013

L'océan mondial contient en moyenne 34,7 g de sels par kilogramme d'eau de mer. La salinité de l'eau de mer n'est pas uniforme à la surface de la Terre. Une salinité faible peut résulter d'un apport d'eau douce important (fonte des glaces, présence de fleuves ayant un grand débit) tandis qu'une salinité importante aura pour origine un déficit hydrométrique lié à une évaporation importante. L'étude de ces variations permet de suivre et de comprendre les échanges entre les océans, l'atmosphère et les continents.

Document 3 : Distribution des salinités moyennes de surface (ppm) en moyenne annuelle

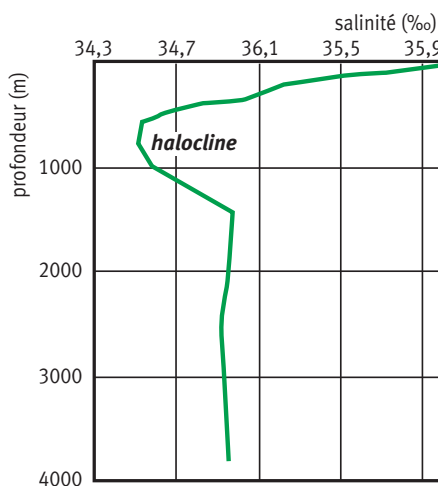


Document 4 : Courants océaniques et salinité

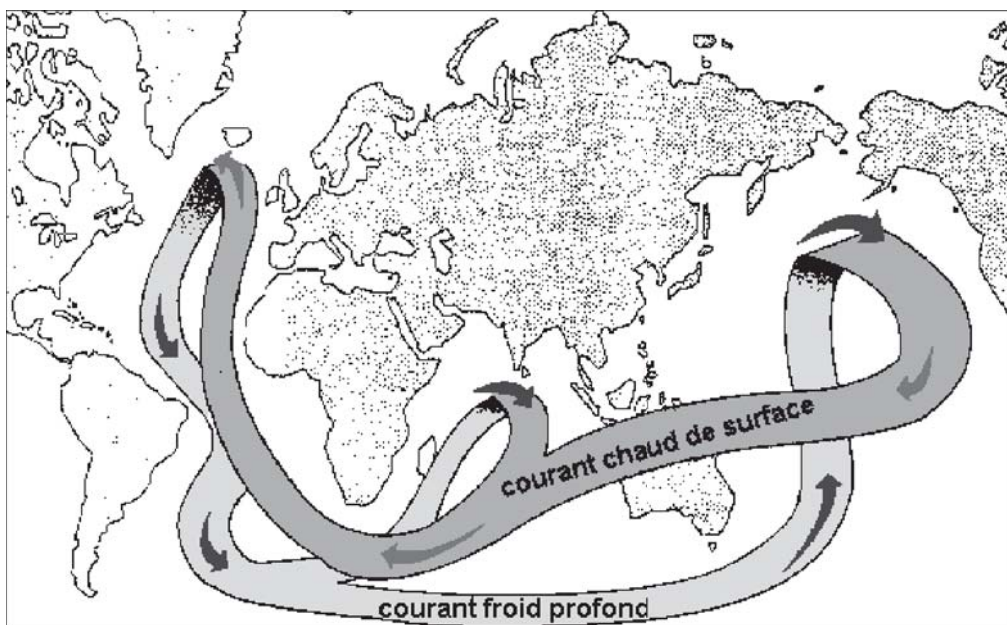
Les différences de température à la surface conjuguées à la rotation de la Terre sur elle-même imposent aux masses de fluides qui l'entourent (air et eau) des mouvements tourbillonnaires de l'équateur vers les pôles. Ces courants d'air et ces courants marins de surface vont globalement dans le même sens, même si les courants marins de surface sont plus réguliers et plus faciles à prévoir dans le temps que les vents.

Par ailleurs, la salinité est au cœur de l'existence de grands mouvements en profondeur qui traversent les océans que l'on appelle la circulation thermo-haline. Avec la température et la pression, elle conditionne la densité de l'eau de mer dont les variations créent ces grands courants profonds, composante majeure de la régulation du climat. Ces courants tendent à homogénéiser la composition et la salinité de l'eau de mer.

Document 5 : Évolution de la salinité de l'eau de mer en fonction de la profondeur dans l'océan Atlantique (région intertropicale)



Document 6 : Principe de la circulation thermo-haline



Jacques Beauchamp, *Les Océans*, Université de Picardie Jules-Verne

<http://www.u-picardie.fr/~beaucham/mbg6/oceano/oceano.htm>

Activité 2 À partir des documents qui précèdent, répondre aux questions suivantes :

- 1 Calculer l'épaisseur de la couche de sels à la surface de la Terre si les mers et les océans s'évaporaient et si on répartissait le résidu en une couche d'épaisseur uniforme.

Données

- Masse volumique du sel cristallisé $\rho(\text{NaCl(s)}) \approx 2200 \text{ kg.m}^{-3}$
- Densité de l'eau de mer : 1,03

- 2 Donner les explications possibles aux différences de salinité de surface entre la moyenne océanique et les zones suivantes :
 - embouchure de l'Amazone
 - golfe de Guinée
 - océan Arctique
 - région intertropicale de l'océan Atlantique.



Pour apprendre

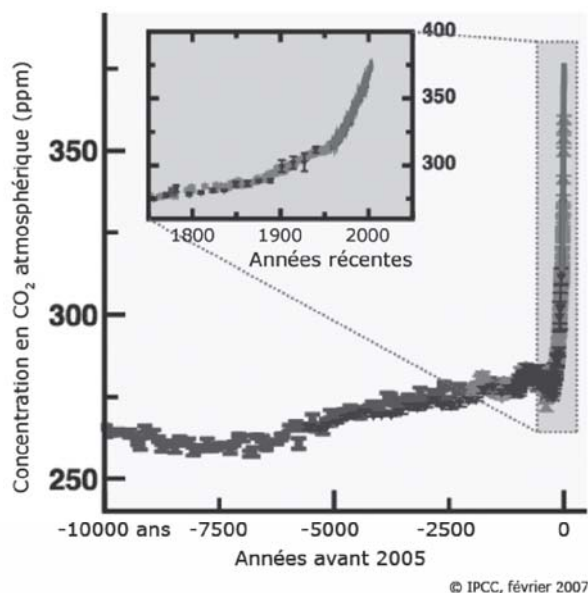
1. TP n° 1 : L'acidification des océans

Document 1 : D'après Robert Kandel, Maya Kandel, *La catastrophe climatique*, Hachette littératures, octobre 2009 (pages 205 et 206).

« [...] Une part importante – environ 30 % – de nos émissions de CO_2 ne reste pas dans l'atmosphère car elle se dissout dans l'océan. L'augmentation de CO_2

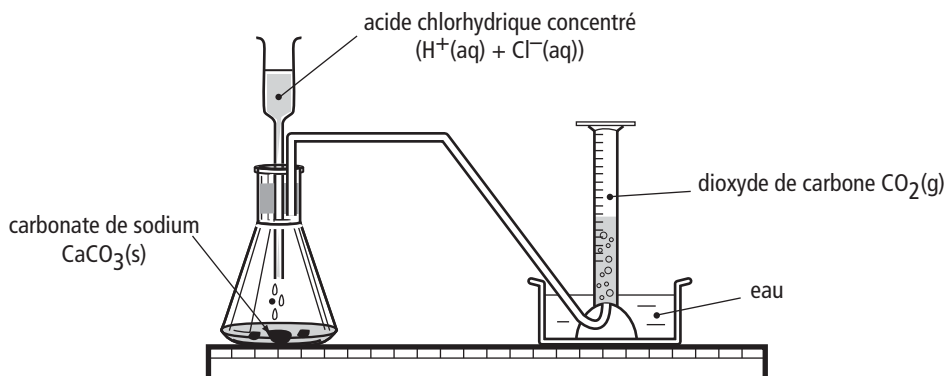
dans l'atmosphère tend à provoquer un flux naturel de CO_2 de l'atmosphère vers l'océan. [...] le flux additionnel de l'atmosphère vers l'océan augmente l'acidité de l'eau [...] ce qui pose des problèmes pour la vie marine, en particulier les coraux. Et en même temps l'océan se réchauffe, ce qui diminue la capacité d'absorption en CO_2 . Or les mesures indiquent bien une diminution anthropique de CO_2 transférée de l'air vers les mers – de 31 % en 1960 à 25 % aujourd'hui. Existe-t-il un seuil d'acidité et de température de la mer qui, s'il est dépassé, conduira à un renversement du flux et des dégagements massifs de CO_2 de l'océan vers l'atmosphère renforçant rapidement et fortement l'effet de serre ? »

Document 2 : Évolution de la concentration en CO_2 atmosphérique



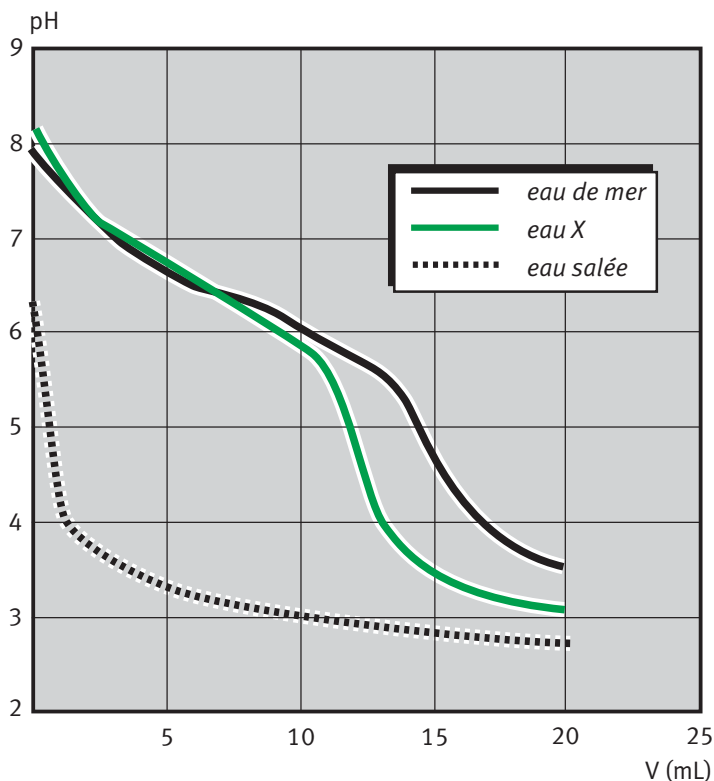
1 ppm = 1 partie par million soit 0,0001 %

Document 3 : Montage réalisé au laboratoire pour synthétiser du dioxyde de carbone



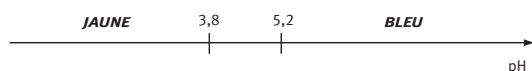
Document 4 : Évolution du pH de 100 mL de prélèvement lorsque l'on y verse un volume V d'une solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$) de concentration $C = 0,02 \text{ mol/L}$

Cas d'une eau de mer, d'une d'eau minérale X et d'une eau salée ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$)



- Données**
- ▶ $\text{pK}_e (25^\circ\text{C}) = 14$, $\text{pK}_a (\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$
 - ▶ $\text{pK}_a ((\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O})(\text{aq})/\text{HCO}_3^-) = 6,4$

Domaines de prédominance du vert de bromocrésol :



- ▶ Masses molaires atomiques :
 $M(\text{H}) = 1 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(\text{C}) = 12 \text{ g.mol}^{-1}$
- ▶ Composition de l'eau minérale X :

Résidu sec à 180°C : 2 170 mg/L, pH = 7,6 Concentration massique des ions en mg/L			
Ca^{2+}	565	SO_4^{2-}	1477
Mg^{2+}	56	HCO_3^{2-}	130
K^+	2,8	NO_3^-	<2
Na^+	0,6	Cl^-	0,4

Activité 3 En vous aidant des documents fournis, proposez et réalisez des expériences qui permettent :

- ❶ de mettre en évidence l'acidification de l'eau de mer lorsque le dioxyde de carbone gazeux s'y dissout ;
- ❷ de montrer l'influence de la température sur la solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau de mer ;
- ❸ d'identifier et de mesurer la concentration d'une substance présente dans l'eau de mer qui limite les variations de son pH.

2. TP n° 2 : Salinité

Document 1 : Salinité S de l'eau de mer en fonction de la masse volumique ρ (g/mL) et de la température T

Masse volumique (g/mL)	Température (°C)							
	8	10	12	14	16	18	20	22
1,022	28,28	28,65	29,08	29,58	30,12	30,72	31,38	32,08
1,023	29,55	29,94	30,38	30,87	31,43	32,03	32,69	33,40
1,024	30,83	31,22	31,66	32,17	32,73	33,34	34,00	34,71
1,025	32,10	32,50	32,95	33,46	34,03	34,64	35,31	36,03
1,026	33,38	33,78	34,24	34,76	35,33	35,95	36,62	37,34
1,027	34,65	35,06	35,53	36,05	36,63	37,25	37,93	38,66
1,028	35,92	36,35	36,82	37,34	37,92	38,56	39,24	39,97

D'après Alain Aminot, Roger Kérouel, *Hydrologie des écosystèmes marins – Paramètres et analyses*, Éditions Ifremer, 2004 (p. 85).

Document 2

« L'océan mondial contient en moyenne 34,7 g de sels par kilogramme d'eau de mer, soit 34,7 ups. L'ups, unité pratique de salinité, représente environ 1g de sel par kilogramme d'eau. La salinité peut également être exprimée sans unité. Bien que la concentration totale des sels dissous varie en fonction du lieu, la loi de Dittmar stipule que la proportion relative des différents constituants de l'eau de mer demeure sensiblement constante. Il est donc possible de connaître, à partir des mesures de concentration d'un seul des sels présents, la concentration de tous les autres, ainsi que la salinité. En 1902, une relation entre la salinité (S) et la chlorinité (Cl) a pu être établie à partir de multiples échantillons :

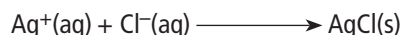
$$S = 0,03 + 1,805 Cl$$

Où la chlorinité Cl est la quantité (en g/kg) d'ions chlorure Cl^- , bromure Br^- et iode I^- précipités lors du titrage au nitrate d'argent. »

D'après Anne-Sophie Archambeau, *Les océans*, Que sais-je, PUF, février 2004, p. 35-36.

Document 3 : Dosage des ions chlorure par la méthode de Mohr

On réalise un dosage par titrage des ions chlorure Cl^- , en les faisant réagir avec une solution titrée ($C = 0,025 \text{ mol/L}$) de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$). La réaction de titrage est la réaction de précipitation suivante :



Tant que des ions chlorure sont présents dans la solution à doser, l'ajout d'une solution de nitrate d'argent provoque l'apparition d'un précipité blanc. Lorsque tous les ions chlorure ont été consommés par la réaction, le précipité ne se forme plus lorsque l'on verse la solution de nitrate d'argent.

La difficulté pratique de ce dosage est de repérer l'équivalence, c'est-à-dire lorsque les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de l'équation bilan. On peut utiliser deux méthodes :

- ▶ On ajoute dans la solution à doser quelques mL d'une solution de chromate de potassium ($2 \text{ K}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$). Lorsque l'on a atteint l'équivalence, on observe un précipité rouge de chromate d'argent Ag_2CrO_4 .
- ▶ On plonge la cellule de mesure d'un conductimètre dans la solution à doser. La conductivité de la solution diminue au cours du dosage jusqu'à l'équivalence puis elle augmente ensuite. Le suivi de l'évolution de la conductivité en fonction du volume versé permet de déterminer l'équivalence.

Document 4 : Résultats expérimentaux

- ▶ Volume de la solution de nitrate d'argent versé pour obtenir l'équivalence : $V = 19,4 \text{ mL}$
- ▶ Suivi conductimétrique du dosage

$\sigma(\text{mS.cm}^{-1})$	14,33	13,98	13,68	13,36	13,07	12,78	12,90	12,23	11,98
$V(\text{mL})$	0	1	2	3	4	5	6	7	8
$\sigma(\text{mS.cm}^{-1})$	11,70	11,50	11,28	11,04	10,82	10,60	10,41	10,25	10,01
$V(\text{mL})$	9	10	11	12	13	14	15	16	17
$\sigma(\text{mS.cm}^{-1})$	9,87	9,84	9,91	10,10	10,32	10,48	10,63	10,75	10,88
$V(\text{mL})$	18	19	19,5	20	21	22	23	24	25

Activité 4 En utilisant vos connaissances et les documents fournis, proposer des expériences qui vous permettent de :

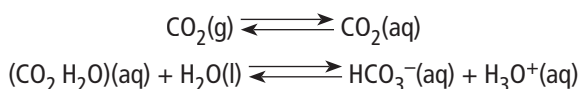
- ① mesurer la masse volumique de l'eau de mer le plus précisément possible. (résultat attendu = $1\,025 \text{ g.L}^{-1}$) ;
- ② mesurer la concentration en ions chlorure contenus dans l'eau de mer de plusieurs manières ;
- ③ comparer la précision des méthodes utilisées.

1. Résumé du chapitre

Les échanges de matière et d'énergie entre l'atmosphère et les océans sont un des facteurs qui influence le climat terrestre. Le mouvement permanent de ces masses fluides contribue à la redistribution des substances chimiques échangées. Les océans sont parcourus par des courants provoqués par des différences de densité : c'est la circulation thermo-haline.

- Le dioxyde de carbone CO_2 et ses dérivés (hydrogénocarbonates HCO_3^- et carbonates CO_3^{2-}) peuvent servir de traceurs chimiques pour suivre les échanges entre l'atmosphère et l'océan.

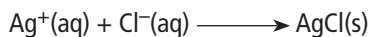
- Il peut se dissoudre dans l'eau de mer. Cette dissolution provoque alors l'acidification des océans par formation d'« acide carbonique » : $(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O})(\text{aq})$.



Les ions hydrogénocarbonate HCO_3^- , naturellement présents dans l'eau de mer, réagissent à cette introduction d'acide par une réaction acide-base. Cette réaction limite la diminution du pH des océans.



- L'augmentation de la concentration de CO_2 dans l'air contribue au réchauffement des basses couches de l'atmosphère et donc également à celui des océans. La capacité de dissolution du dioxyde de carbone des océans diminue lorsque leur température augmente. Une augmentation trop importante de la température d'une eau de mer peut provoquer un dégazage de celle-ci, libérant alors du CO_2 dans l'atmosphère, ce qui ne fera alors qu'amplifier l'effet de serre responsable de l'augmentation de la température.
- Les ions chlorure Cl^- peuvent servir de traceurs chimiques pour suivre (entre autres) les mouvements internes des océans. On peut déterminer précisément la concentration d'une eau de mer en ions chlorure en procédant à un dosage par titrage.
- La réaction qui sert de support au titrage est une réaction de précipitation :



À l'équivalence, on a la relation suivante entre les concentrations molaires C et les volumes V :

$$C(\text{Cl}^-) \times V(\text{Cl}^-) = C(\text{Ag}^+) \times V(\text{Ag}^+)$$

Pour déterminer l'équivalence, on utilise un indicateur coloré de fin de réaction (le chromate de potassium) ou bien on suit l'évolution de la conductivité électrique de la solution au cours du dosage.

2. Exercices d'apprentissage

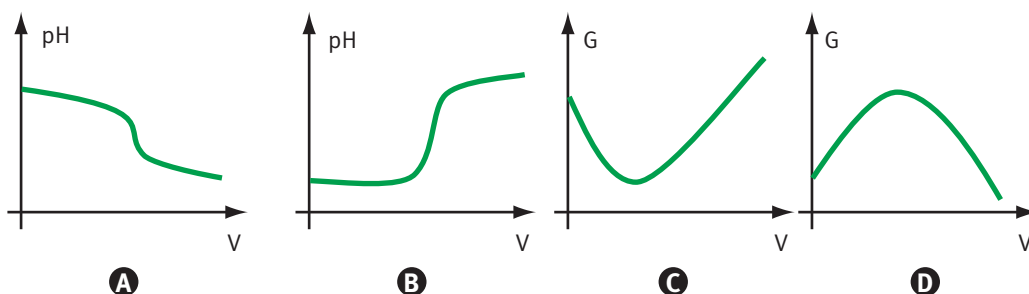
- Exercice 1** Le pH de l'eau de mer est de 8,2. L'incertitude concernant cette mesure est : $\Delta \text{pH} = \pm 0,05$
- a) Combien de chiffres significatifs comporte la mesure du pH ?
 - b) Calculer la concentration molaire effective moyenne en ions hydronium $[\text{H}_3\text{O}^+]$ dans l'océan mondial en mol/L.
 - c) Donner un encadrement de la valeur précédente qui tienne compte des incertitudes de mesure.
 - d) Dédurre de la question précédente le nombre de chiffres significatifs avec lequel on doit donner le résultat de la question b).
 - e) La mesure du pH est-elle une méthode précise pour déterminer la concentration en ions hydronium d'une solution ?

- Exercice 2** L'augmentation du taux de dioxyde de carbone dans l'atmosphère provoquerait une acidification des océans du fait de sa dissolution. En dix ans, le pH passerait de 8,2 à 7,9.
- L'eau des océans deviendra-t-elle acide ? Quelle est l'augmentation de l'acidité évaluée par la concentration en ions oxonium $[\text{H}_3\text{O}^+]$ résultant de cette dissolution ?

- Exercice 3** Le pH d'une eau distillée laissée à l'air libre est de 5,7.
- Parmi les espèces suivantes : $(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O})(\text{aq})$, $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$, $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$, quelle est l'espèce chimique prédominante ?
- Données* $\text{p}K_{a1} ((\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O})(\text{aq}) / \text{HCO}_3^-(\text{aq})) = 6,4$; $\text{p}K_{a2} (\text{HCO}_3^-(\text{aq}) / \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})) = 10,3$

- Exercice 4** Parmi les courbes suivantes, laquelle ou lesquelles peuvent représenter le dosage d'une solution de soude ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$) par une solution titrée d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$) ? (Justifiez votre réponse.)

G : conductance électrique



3

Érosion, dissolution, concrétion

Objectifs d'apprentissage

- ▶ Extraire et exploiter des éléments tirés de documents scientifiques.
- ▶ Analyser un problème scientifique.
- ▶ Construire des étapes de résolution d'un problème scientifique et les mettre en œuvre.
- ▶ Identifier les sources d'erreurs lors d'une mesure et évaluer les incertitudes associées.

Avertissement

Toutes les notions abordées dans le cours ne sont pas à connaître car elles sont tirées de documents à exploiter. Par contre, vous devez être capables de réaliser les activités et exercices. Certaines connaissances nécessaires à la compréhension des sujets traités sont rappelées dans les résumés de chapitre.

A

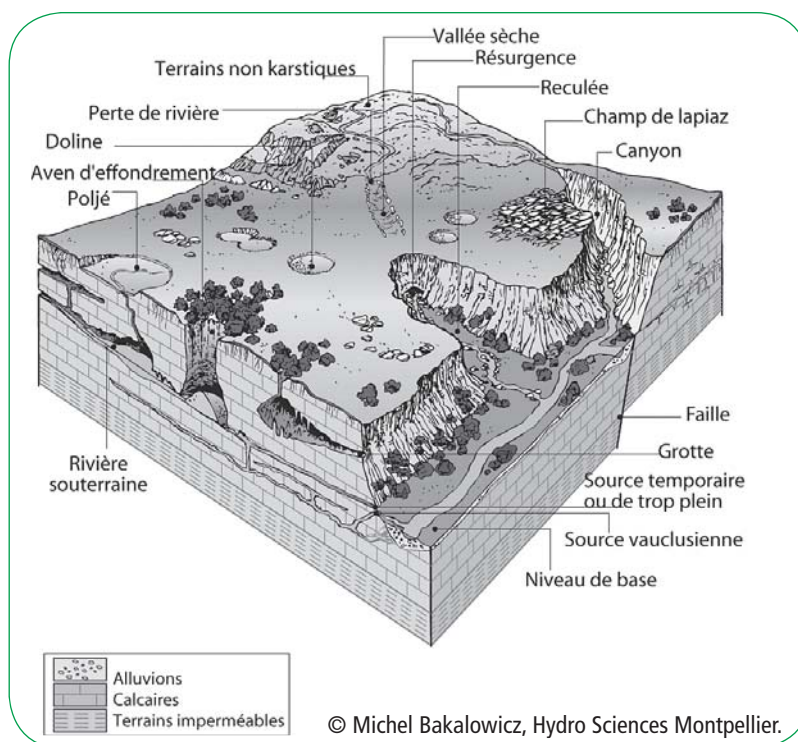
Pour débiter

Document 1 : L'érosion

Depuis sa naissance à la surface de la Terre, un relief est constamment attaqué par l'érosion. Les phénomènes qui conduisent à la destruction des volumes de relief sont en fait plus nombreux et complexes que peut le faire croire le terme trop simple d'érosion. Schématiquement, on peut distinguer l'érosion mécanique et l'altération chimique. Au cours d'une altération chimique, les minéraux se transforment alors qu'au cours de l'érosion mécanique c'est l'état de fragmentation ou de dislocation de la roche qui change. L'eau joue un rôle déterminant dans la transformation des minéraux.

L'altération chimique de certaines roches sensibles à la dissolution donne naissance à des formes particulièrement spectaculaires : les formes karstiques.

Les paysages sont anarchiques : on n'observe pas ou peu de rivières en surface. L'eau de pluie s'engouffre rapidement dans le sol à travers de nombreuses fissures. De profondes vallées sont creusées par des rivières qui peuvent disparaître ou apparaître soudainement. Les grottes y sont également nombreuses.



Document 2 : Principaux minéraux rencontrés dans les massifs karstiques

Nom des minéraux	Formule chimique
Calcite	$\text{CaCO}_3(\text{s})$
Aragonite	$\text{CaCO}_3(\text{s})$
Dolomite	$\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2(\text{s})$
Gypse	$(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})(\text{s})$
Halite	$\text{NaCl}(\text{s})$

Document 3

« La dissolution du calcaire est facilitée et augmentée par la présence de CO_2 , qui représente environ 0,03 % de l'atmosphère de la planète. Dans les sols (terre végétale) qui recouvrent généralement les calcaires, l'activité biologique (respiration des organismes) peut facilement faire monter cette valeur à 5 %. L'eau de percolation qui traverse ces sols se charge donc en CO_2 , ce qui lui permet de dissoudre une grande quantité de calcaire dès qu'elle s'y infiltre.

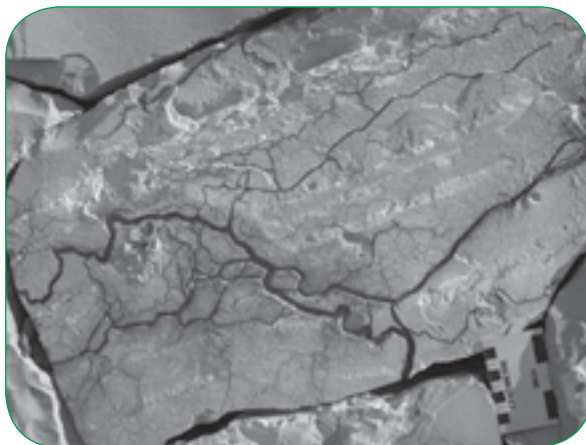
Après quelques dizaines de mètres dans le calcaire, l'eau est cependant presque à saturation. Lorsqu'elle débouche dans une grotte, la teneur en CO_2 dans celle-ci est habituellement nettement inférieure à celle du sol, l'eau contient donc à ce moment-là trop de calcaire dissous par rapport au CO_2 ambiant. Ainsi le carbonate de calcium cristallise, en même temps que la teneur en gaz carbonique de l'eau s'ajuste à celle de la galerie.

L'équation bilan qui décrit le subtil équilibre chimique de dissolution/précipitation des dépôts calcaires est la suivante :



D'après Cavernes, faces cachées de la Terre, Sous la direction de Rémy Wenger, Nathan, 2006 (p. 83).

Document 4 : Empreintes de racines dans une roche calcaire par dissolution dans la zone de production de CO₂



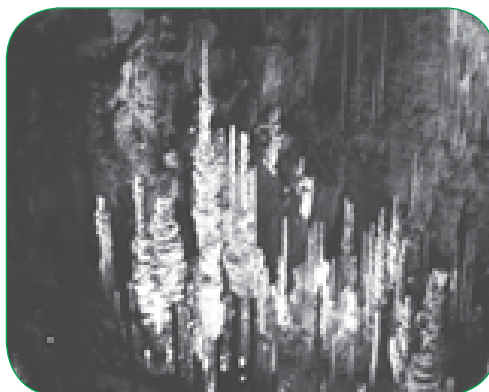
Droits réservés – © 2003 Michel Bakalowicz,
Hydro Sciences Montpellier.

Document 5 : Principaux types de concrétions rencontrées par les spéléologues

Stalactite de type fistuleuse



Stalagmite



D'après le site
<http://www.wingsunFurled-web.com>

La plupart des concrétions croissent par accumulation de fines couches successives de 0,01 à 0,5 mm d'épaisseur qui correspondent à des cycles annuels. Leurs variations de couleur, du jaunâtre au orange-rouge, voire presque noire, sont souvent dues à la présence de matières organiques produites dans les sols en surface.

Données $pK_{a1} ((CO_2, H_2O)/HCO_3^-) = 6,37$

$$pK_{a2} (HCO_3^-/CO_3^{2-}) = 10,33$$

$$K_e = [H_3O^+][HO^-] = 10^{-14}$$

L'équilibre $CO_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{2(aq)}$ est caractérisé par la constante $K_0 = [CO_2, H_2O]$

P_{CO_2} est la pression partielle en dioxyde de carbone

$$P_{CO_2} = \frac{\% (CO_2)}{100} \times P_{atmosphérique\ totale}$$

Activité 5

- ❶ Écrire l'équation bilan de dissolution de la calcite dans l'eau pure.
- ❷ Pourquoi le pH de l'eau de pluie peut-il diminuer lorsqu'elle s'infiltre dans une terre végétale ?
- ❸ Dans une grotte située en France, quelle pourrait être la saison la plus favorable à la croissance d'une stalactite, d'après vous ? Plusieurs facteurs peuvent être considérés mais vous devrez appuyer votre raisonnement sur une équation bilan.
- ❹ En considérant que les conditions d'alimentation en eau d'une stalactite restent inchangées, donner un encadrement de la durée de formation d'une fistuleuse de 1 m.
- ❺ Quelle serait l'influence d'une augmentation de la concentration en CO_2 sur les concrétions calcaires dans une grotte mal ventilée (cas d'une grotte surexploitée touristiquement par exemple) ? (Justifier votre réponse.)



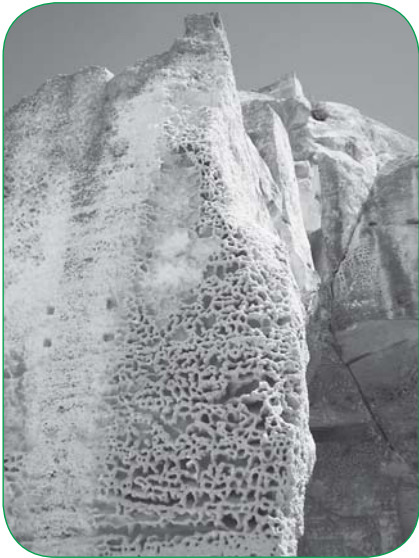
Pour apprendre

1. TP n° 1 : Détermination de la teneur en calcaire d'un sol

Document 1

L'une des méthodes utilisées par les géologues amateurs pour tester la présence de calcaire est de verser quelques gouttes d'une solution d'acide chlorhydrique sur la roche étudiée et d'observer l'éventuel dégagement de $CO_{2(g)}$. Le calcaire est essentiellement constitué de carbonate de calcium $CaCO_3(s)$, formé d'ions calcium Ca^{2+} et d'ions carbonate CO_3^{2-} . Lorsque l'on ne dispose pas de solution d'acide chlorhydrique, on peut observer la même réaction avec du vinaigre blanc.

Document 2 : Action des eaux de ruissellement (acides) sur une roche calcaire



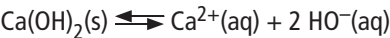
Baux de Provence

Document 3 : De la chaux vive à l’eau de chaux

La chaux vive (CaO(s)) réagit avec l’eau suivant la réaction exothermique :



Le composé obtenu (chaux éteinte) est peu soluble dans l’eau. Lorsque la solution obtenue est saturée, elle présente un aspect laiteux et prend le nom de lait de chaux.



Le filtrat obtenu après filtration d’un lait de chaux s’appelle de l’eau de chaux. C’est donc une solution limpide de formule chimique : (Ca²⁺(aq) + 2 HO⁻(aq)). L’eau de chaux permet de mettre en évidence la présence de dioxyde de carbone.

Document 4

La détermination de la teneur en calcaire d’un sol s’exprime en pourcentage massique de CaCO₃(s). Cette détermination peut se faire par mesure du volume de CO₂(g) qui se dégage lors de la réaction entre un échantillon de sol, préalablement séché et pesé, et une solution d’acide chlorhydrique concentré (C = 6 mol/L). On compare ensuite le volume obtenu avec les volumes de CO₂ dégagés lors de la réaction avec des échantillons de calcaire pur et de masse croissante. Les pourcentages obtenus dépendent du degré d’altération du sous-sol et de sa nature chimique.

Document 5 : Résultats expérimentaux

mCaCO ₃ (s) (mg)	63	114	153	207	261	306	348	399
V _{gaz} (cm ³)	15,0	23,0	32,5	48,0	59,5	72,0	81,5	89,5

Masse de l’échantillon de terre = 3,74 g V_{gaz} = 51,5 mL

Document 6 : Liste du matériel disponible

- ▶ Éprouvette graduée, fiole jaugée, burette graduée.
- ▶ Tubes à essai, bécher, erlenmeyer, verre à pied.
- ▶ Agitateur magnétique avec son barreau aimanté.
- ▶ Tube à dégagement, colonne à distiller, réfrigérant à eau, ampoule de coulée ou tulipe.

Données Volume molaire (25 °C, 1013 hPa) = $V_M = 24 \text{ L}$

$M(\text{CaCO}_3) = 100,1 \text{ g/mol}$

$\text{p}K_{a1} ((\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O})/\text{HCO}_3^-) = 6,37$

$\text{p}K_{a2} (\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,33$

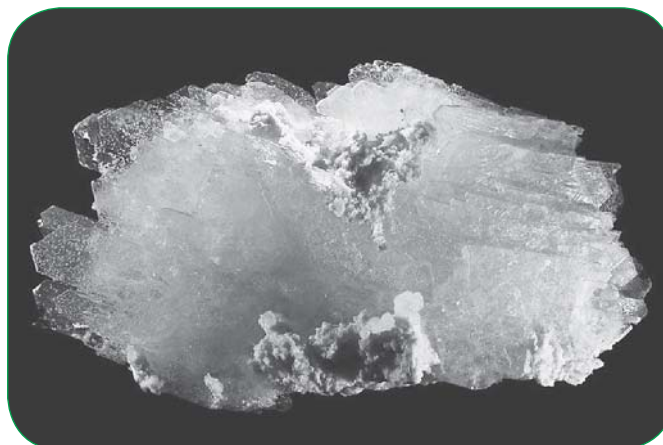
$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-] = 10^{-14}$

Activité 6 En utilisant vos connaissances et les documents fournis, proposez des expériences avec le matériel disponible qui vous permettent de :

- 1 vérifier qu'un sol contient du carbonate de calcium ;
- 2 mesurer la teneur en calcaire d'un sol (en % CaCO_3) et d'évaluer le plus précisément possible les incertitudes expérimentales liées à votre dispositif de mesure.

2. TP n° 2 : De la solubilité du sulfate de calcium au gypse

Document 1

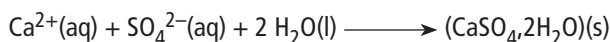
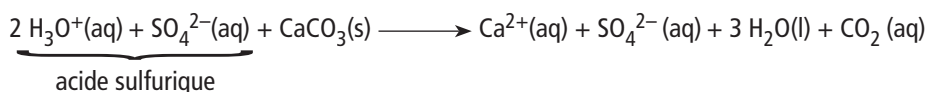


Cristaux de gypse en fer de lance et soufre

Document 2

« Bien qu'il soit facile de trouver du gypse ($\text{CaSO}_4, 2 \text{ H}_2\text{O}$), disséminé ici et là sur le territoire français, il est assez rare de le rencontrer sous la forme de gros édifices.

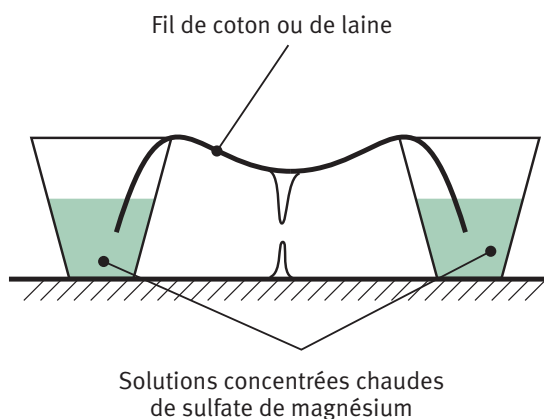
[...] La présence de gypse suppose celle de solutions sulfatées qui réagissent sur les calcaires. Elle suppose également la présence de sulfures dans la roche située à proximité de la cavité [...]. Oxydés puis hydratés, ils donnent l'acide sulfurique qui, en attaquant le calcaire, rend possible la formation du gypse.



Lorsque ce phénomène se produit dans une dolomie (carbonate mixte de calcium et magnésium : $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) et non dans un calcaire pur, les réactions chimiques sont les mêmes mais le résultat obtenu est l'epsomite ($\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$). Sa solubilité, très élevée, la rend rarissime mais lorsqu'elle apparaît, c'est sous des formes très proches du gypse. Si le facteur déterminant pour l'apparition de calcite et d'aragonite est une série de réactions chimiques, c'est l'évaporation de l'eau déposant les sels en solution qui est à l'origine du gypse. L'existence de faibles débits et d'une forte évaporation est essentielle à la formation de dépôts. »

D'après Patrick Cabrol, Alain Mangin, *Flours de pierre*, Delachaux et Niestlé (p. 128-130).

Document 3 : Stalactites et stalagmites en miniature



D'après François Cherrier, *Expériences de chimie amusante*, Hachette, 1974 (p. 19).

Document 4 : Détermination de la solubilité du sulfate de calcium

La solubilité s du sulfate de calcium indique la quantité maximale que l'on peut dissoudre dans l'eau. Elle s'exprime en g/L ou mg/L. Pour déterminer cette grandeur, on commence par réaliser une solution saturée avec de l'eau distillée puis on la filtre soigneusement.

Deux méthodes sont envisageables pour doser les solutés présents dans la solution obtenue :

- On peut mesurer la différence de conductivité électrique $\Delta \sigma$ entre l'eau distillée et la solution saturée avec un conductimètre préalablement étalonné. La

conductivité électrique est proportionnelle à la concentration de chaque ion en solution (loi de Kohlrausch). En faisant l'hypothèse que tout le sulfate de calcium dissous se trouve sous la forme d'ions Ca^{2+} et SO_4^{2-} , on a donc :

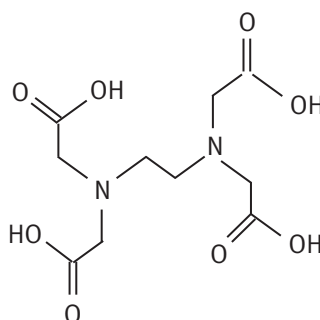
$$\sigma = (\lambda^\circ(\text{Ca}^{2+}) + \lambda^\circ(\text{SO}_4^{2-})) \times C_{\text{saturée}}$$



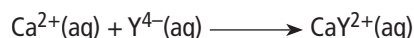
À 25 °C : $\lambda^\circ(\text{Ca}^{2+}) = 11,9 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$, $\lambda^\circ(\text{SO}_4^{2-}) = 16,0 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$

$C_{\text{saturée}}$ est en mol / m^3

- On peut doser par titrage les ions calcium $\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}$ avec une solution titrée ($C = 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ par exemple) d'EDTA (Éthylène Diamine Tétra Acétique). L'EDTA est un tétra-acide que l'on notera H_4Y .



Seule la forme basique Y^{4-} réagit avec l'ion calcium, il est donc important de maintenir le pH constant et égal à 10 pendant tout le dosage. C'est pourquoi on ajoute une solution tampon pour réaliser ce dosage. Dans ces conditions, la réaction de titrage est :



On repère l'équivalence grâce à un indicateur coloré (NET ou réactif de Patton et Reedder). Dans les conditions de l'expérience ($\text{pH}=10$), la solution de NET est rose-violacé en présence d'ions $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$; il change de couleur et devient bleu lorsqu'il n'y en a plus.

Document 5 : Résultats expérimentaux

► Mesures de conductivités

Une solution de chlorure de potassium ($\text{K}^+ + \text{Cl}^-$) de concentration $C = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ à 20 °C a une conductivité $\sigma = 1,278 \text{ mS.cm}^{-1}$.

Les conductivités de l'eau distillée et d'une solution saturée de sulfate de calcium sont respectivement égales à $\sigma_0 = 3,9 \text{ }\mu\text{S.cm}^{-1}$ puis celle de la $\sigma_{\text{sat}} = 2,35 \text{ mS.cm}^{-1}$ à 20 °C.

L'incertitude relative de la mesure de conductivité est de 2 %.

► Dosage par l'EDTA

On observe un changement persistant de la couleur de la solution contenue dans le bécher, lorsque l'on a versé $V = 17,0 \text{ mL}$ de la solution titrée d'EDTA.

Incertitude concernant le volume $V(\text{EDTA})_{\text{eq}}$: $\Delta V = 0,3 \text{ mL}$

Données $M(\text{Ca}) = 40,1 \text{ g/mol}$, $M(\text{S}) = 32,1 \text{ g/mol}$, $M(\text{O}) = 16$, $M(\text{H}) = 1 \text{ g/mol}$

Activité 7 En utilisant vos connaissances et les documents fournis, proposez et réalisez des expériences qui vous permettent :

- 1 d'illustrer le mécanisme d'apparition des cristaux de gypse ou d'epsomite dans le sous sol ;
- 2 de mesurer le plus précisément possible la solubilité du sulfate de calcium dans l'eau.



Pour conclure

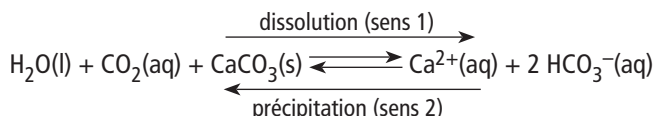
1. Résumé du chapitre

Lorsque l'eau des précipitations ruisselle et s'infiltre dans le sol, elle provoque peu à peu l'altération des roches. L'eau dissout de nombreux ions (Ca^{2+} , Mg^{2+} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-}) et des gaz (CO_2) jusqu'à la saturation. Les conditions physico-chimiques (température, pression et nature des gaz présents) dans lesquelles cette eau d'infiltration poursuit son parcours peuvent changer et provoquer alors la réaction inverse de la dissolution : la précipitation.

- Le carbonate de calcium ($\text{CaCO}_3(\text{s})$) contenu dans la calcite se dissout assez mal dans l'eau pure suivant la réaction :



Le carbonate de calcium est beaucoup plus soluble dans des solutions aqueuses acides et/ou très riches en CO_2 dissous. L'équilibre entre dissolution et précipitation est décrit par l'équation bilan :



Une fois l'équilibre atteint :

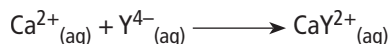
- Un ajout de $\text{CO}_2(\text{g})$ ou de $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ provoque la réaction de dissolution de $\text{CaCO}_3(\text{s})$ (sens 1).
 - Un ajout de $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ ou de $\text{HCO}_3^{-}(\text{aq})$ provoque la réaction de précipitation de $\text{CaCO}_3(\text{s})$ (sens 2).
- On peut déterminer le pourcentage massique de $\text{CaCO}_3(\text{s})$ contenu dans un sol calcaire en mesurant le volume de $\text{CO}_2(\text{g})$ qui est libéré lorsque l'on verse sur un échantillon de sol une solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^{+}(\text{aq}) + \text{Cl}^{-}(\text{aq})$). La réaction est décrite par l'équation bilan :



Cette détermination est entachée d'incertitudes expérimentales que l'on peut évaluer.

- Pour déterminer la concentration en ions calcium dissous Ca^{2+} dans une solution aqueuse, on réalise le dosage de cette solution avec une solution titrée

d'EDTA (Y^{4-}). La réaction qui sert de support au titrage est décrite par l'équation bilan :



À l'équivalence, on a la relation entre les concentrations et les volumes :

$$C(Ca^{2+}) \times V(Ca^{2+}) = C(Y^{4-}) \times V(Y^{4-})$$

L'indicateur de fin de réaction est un indicateur coloré sensible à la présence d'ions Ca^{2+} : le NET ou le réactif de Patton et Reedder.

2. Exercices d'apprentissage

Exercice 1 L'hydroxyde de calcium est un solide blanc de formule $Ca(OH)_2$. Sa solution aqueuse s'appelle l'eau de chaux.

a) Écrire l'équation de dissolution de l'hydroxyde de calcium dans l'eau.

La solubilité s de l'hydroxyde de calcium à 25°C dans l'eau pure est :

$$s = 1,8 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

b) Calculer le pH de l'eau de chaux fraîchement préparée.

Données $K_e = [H_3O^+(aq)][HO^-(aq)] = 10^{-14}$

Exercice 2 Lorsque l'on fait barboter du dioxyde de carbone dans de l'eau de chaux, un précipité blanc de carbonate de calcium ($CaCO_3(s)$) apparaît à l'issue de deux réactions acido-basiques successives et d'une réaction de précipitation.

a) Écrire la réaction de formation du précipité de carbonate de calcium.

b) Donner les deux équations bilans qui permettent de décrire l'apparition d'ions carbonate $CO_3^{2-}(aq)$ dans l'eau de chaux.

Données $pK_{a1} ((CO_2, H_2O) (aq)/HCO_3^-(aq)) = 6,37$

$$pK_{a2} (HCO_3^-(aq)/CO_3^{2-}(aq)) = 10,33$$

$$pK_a3 (H_2O(l)/HO^-(aq)) = 14$$

Exercice 3 On place 1L d'une solution de sulfate de magnésium ($C_m = 50 \text{ g/L}$) dans un cristallisateur. Puis on la laisse s'évaporer en plein soleil.

Quel volume de solution restera-t-il dans le cristallisateur lorsqu'apparaîtront les premiers cristaux de sulfate de magnésium ?

Donnée Solubilité du sulfate de magnésium $= s(MgSO_4(s)) = 255 \text{ g/L}$

4

Production d'eau potable et traitement des eaux

Objectifs d'apprentissage

- ▶ Extraire et exploiter des éléments tirés de documents scientifiques sur le thème des matériaux.
- ▶ Analyser un problème scientifique.
- ▶ Construire des étapes de résolution d'un problème scientifique et les mettre en œuvre.

Avertissement

Toutes les notions abordées dans le cours ne sont pas à connaître car elles sont tirées de documents à exploiter. Par contre, vous devez être capables de réaliser les activités et exercices. Certaines connaissances nécessaires à la compréhension des sujets traités sont rappelées dans les résumés de chapitre.

A

Pour débiter

Document 1

La définition d'une eau potable, puisqu'elle concerne la santé publique, est encadrée par de nombreux textes réglementaires. La directive européenne 75/440/CEE du 16 juin 1975 définit, pour les « eaux superficielles destinées à la production d'eau d'alimentation », trois catégories de qualité, auxquelles correspondent des obligations de traitement minimal :

- ▶ catégorie A1 : traitement simple et désinfection,
- ▶ catégorie A2 : traitement normal physique, chimique et désinfection,
- ▶ catégorie A3 : traitement physique, chimique poussé, affinage et désinfection.

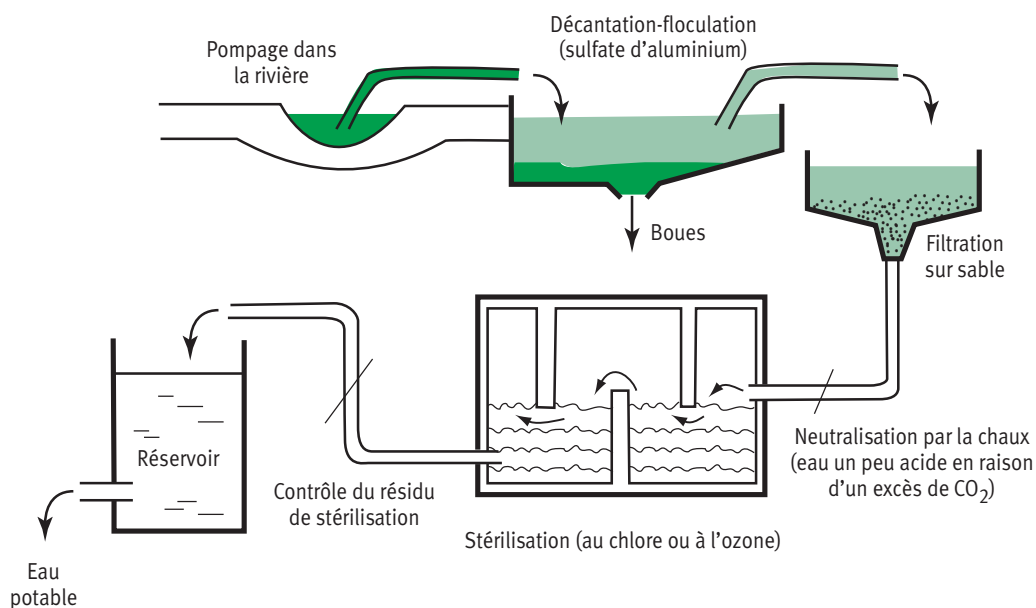
Sont qualifiées Hors Norme (catégorie HN) les eaux des captages qui ne respectent pas les limites de qualité de la catégorie A3.

Les eaux doivent respecter des valeurs inférieures ou égales aux limites ou être comprises dans les intervalles figurant dans le tableau suivant sauf pour le taux de saturation en oxygène dissous (G : valeur guide ; I : valeur limite impérative).

(Extraits)

Groupe de paramètres	Paramètres	Groupe						Unités
		A1		A2		A3		
		G	I	G	I	G	I	
Paramètres organo-leptiques	Couleur (Pt)	10	20	50	100	50	200	mg/L
	Odeur (facteur de dilution à 25 °C)	3		10		20		
Paramètres physico-chimiques liés à la structure naturelle des eaux	Matière en suspension	25						mg/L
	pH	6,5-8,5		5,5-9		5,5-9		Unité pH

Document 2 : Schéma simplifié d'une station de traitement des eaux de type A2



Document 3

La couleur et la turbidité des eaux de surface sont dues à la présence de particules de très faible diamètre (entre 1 μ m et 1 nm) : les colloïdes. Leur élimination ne peut reposer sur la simple décantation. En effet, leur vitesse de sédimentation est extrêmement faible bien que leur densité puisse parfois atteindre la valeur de 2,5. Le temps de chute de 1 m d'un colloïde en solution peut être de plusieurs années ! La raison de cette étonnante stabilité est l'existence de charges électriques négatives à leur surface. Les forces électriques répulsives entre colloïdes les empêchent de s'agglomérer.

Pour procéder à leur élimination, il faut d'abord neutraliser leurs charges électrostatiques de répulsion pour permettre leur rencontre. Cette déstabilisation de la solution colloïdale s'appelle la coagulation. Les solutions théoriquement possibles pour déstabiliser une solution colloïdale sont nombreuses :

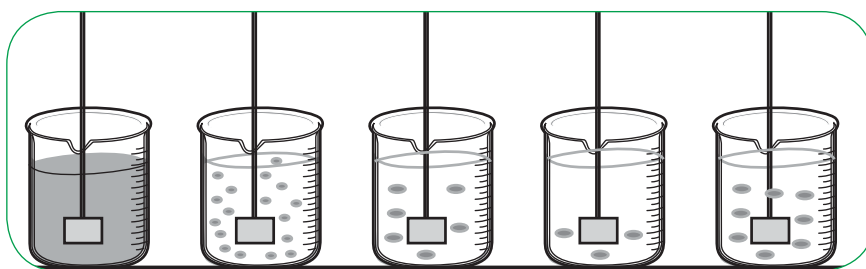
- ajustement du pH
- augmentation de la salinité
- neutralisation de la charge électrique primaire des colloïdes par des cations
- piégeage dans des précipités de type $\text{Al}(\text{OH})_3$ ou $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Les deux premières possibilités ne sont pas applicables au niveau industriel. On n'ose imaginer les flots d'acide ou de base, les montagnes de sels nécessaires au traitement de millions de mètres cubes d'eau. Néanmoins, la limpidité de l'eau de mer est due à sa forte salinité qui permet la déstabilisation et la décantation des colloïdes.

L'ajout d'un floculant va ensuite permettre aux particules colloïdales de s'agglomérer en flocons ou flocs : c'est la floculation. Le floculant ajouté est généralement un polymère, qu'il soit naturel comme l'alginate ou synthétique comme un polyacrylamide, il va jouer le rôle de colle entre les colloïdes. Les flocs obtenus seront éliminés par décantation et/ou filtration.

D'après Claude Cardot, *Les traitements de l'eau*, Ellipses, 1999.

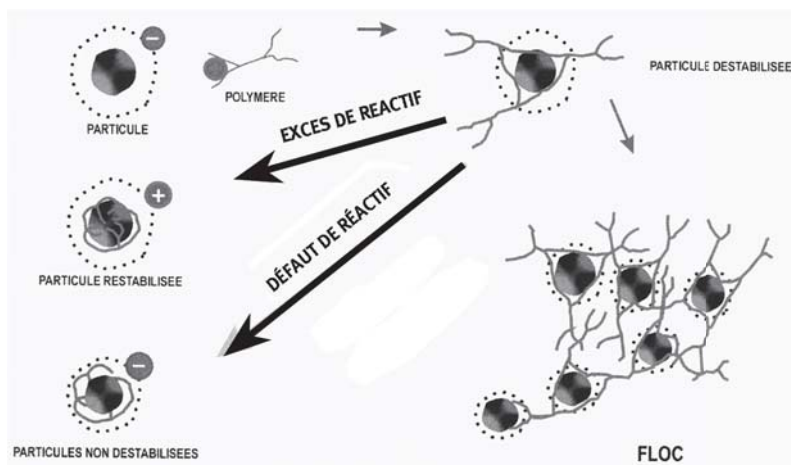
Document 4 : Jar-test



Pour déterminer la quantité de floculant à ajouter, on utilise couramment la méthode dite du Jar-test. On remplit 5 à 6 béchers de l'eau à traiter et l'on ajoute dans chacun d'entre eux une dose croissante de coagulant (sulfate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{s})$ ou chlorure ferrique $\text{FeCl}_3(\text{s})$ par exemple). Après un temps d'attente, on constate que la limpidité du surnageant passe par un maximum qui correspond à la quantité optimale de floculant. L'efficacité des coagulants dépend éga-

lement du pH (de 5,8 à 7,2 pour le sulfate d'aluminium ; de 5,5 à 8,3 pour le chlorure ferrique). Un non-respect de ces gamme de pH entraîne un apport, non souhaitable, d'ions $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ ou $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$ dans les eaux traitées.

Document 5 : Mécanisme de la floculation et incidence d'un excès ou d'un défaut de réactif



Roland Vilaginès, *Eau, environnement et santé publique – Introduction à l'hydrologie*, Tec et Doc, collection « Lavoisier », 2010 (p. 182).

Données ▶ Force de coulomb : $F = \frac{k \times q_1 \times q_2}{d^2}$ $k = 9 \times 10^9 \text{ N.C}^{-2}.\text{m}^2$, q : charge électrique,

d : distance entre les deux charges q_1 et q_2

▶ La vitesse limite de décantation V_p d'une particule solide sphérique dans un liquide est donnée par la loi de Stokes :

$$V_p = \frac{(\rho_P - \rho_L) \times g \times d^2}{18 \times \eta}$$

g : accélération de la pesanteur terrestre $g = 10 \text{ m.s}^{-2}$

d : diamètre de la particule en m

ρ_L : masse volumique du liquide en kg.m^{-3}

ρ_P : masse volumique de la particule solide en kg.m^{-3}

η : viscosité dynamique du liquide en Pa.s

	Eau	Huile 10 W 30	Sable	Floc
$\rho \text{ (kg.m}^{-3}\text{)}$	1000	0,92	2,65	1,004
$\eta \text{ (Pa.s)}$	$1,3 \times 10^{-3}$	$1,7 \times 10^{-1}$		

▶ $K_e (25^\circ\text{C}) = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-] = 10^{-14}$

▶ $\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{HO}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$

▶ $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_4^-(\text{aq})$

Activité 8

- 1 Calculer la vitesse de sédimentation des particules suivantes : particule de sable de diamètre $d = 100 \text{ nm}$; particule de sable de diamètre $d = 0,1 \text{ mm}$; floc de diamètre $d = 0,1 \text{ mm}$. En déduire le temps que mettront ces particules pour chuter de 1m.
- 2 Quelle est la réaction chimique qui rend l'action coagulante du sulfate d'aluminium peu efficace lorsque le pH dépasse 7,2 ? Expliquer pourquoi.
- 3 Expliquer l'existence d'une quantité optimale de floculant dans le traitement des eaux de surface.
- 4 Quelles seraient les conséquences visuelles et organoleptiques pour une eau traitée par un large excès de chlorure ferrique ?



Pour apprendre

TP : Dosage des ions nitrate (NO_3^- (aq))

Document 1 : Extrait de la réglementation européenne concernant les eaux superficielles destinées à la production d'eau d'alimentation
(G : valeur guide ; I : valeur limite impérative)

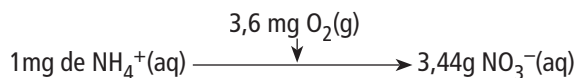
Groupe de paramètres	Paramètres	Groupe						Unités
		A1		A2		A3		
		G	I	G	I	G	I	
Paramètres concernant les substances indésirables	Nitrate (NO ₃ ⁻)	25	50		50		50	mg/L
	Ammonium (NH ₄ ⁺)	0,05		1	1,5	2	4	mg/L

Document 2 : Code couleur des bandelettes tests des ions nitrate

0 mg/l	
10 mg/l	
25 mg/l	
50 mg/l	
100 mg/l	
250 mg/l	

Document 3

Les filières classiques de traitement n'éliminent absolument pas les nitrates. Les traitements biologiques qui transforment NH_4^+ (aq) en NO_3^- (aq) conduisent à leur augmentation :



L'élimination des nitrates nécessite des traitements complémentaires : l'un d'entre eux fait appel à des bactéries spécialisées fixées sur support poreux et en anoxie de façon à les forcer pour « respirer » à consommer l' O_2 des NO_3^- . [...] On peut également faire appel à certaines résines échangeuses d'anions.

Roland Vilaginès, *Eau, environnement et santé publique*, Éditions Tec et Doc (p. 203).

Document 4 : Informations commerciales figurant sur une cartouche filtrante « 4 étapes »

- 1 Préfiltration par le tamis antiparticules supérieur : l'eau passe à travers un filtre fin.
- 2 Résine échangeuse d'ions : diminue la teneur en calcaire (dureté carbonate) et la présence de certains métaux lourds dont plomb et cuivre.
- 3 Charbon actif : diminue sensiblement les substances qui dénaturent l'odeur et le goût de l'eau, tels que le chlore, certains pesticides et impuretés organiques.
- 4 Filtration finale.

Document 5

Lorsque l'on verse quelques gouttes d'acide 2,4 phénoldisulfonique dans une solution contenant des ions nitrate NO_3^- , la solution prend une coloration jaune d'autant plus intense que la concentration en ions nitrate est importante. Cette réaction rend possible le dosage des ions nitrate avec l'aide d'un spectrophotomètre. On peut procéder en deux temps :

- Réalisation d'une courbe d'étalonnage Absorbance-Concentration, $A = f([\text{NO}_3^-])$, avec des solutions titrées de nitrate d'ammonium (NH_4NO_3). Les solutions étalons seront préparées par dilution à partir d'une solution mère de concentration massique $C_m = 129 \text{ mg/L}$. Les concentrations obtenues encadreront les valeurs critiques.
- Mesure de l'absorbance A de l'échantillon de l'eau à analyser (en respectant rigoureusement le même protocole de mesure qu'avec les solutions étalons). Détermination de la concentration par comparaison avec les solutions titrées.



Le port de lunettes de sécurité est obligatoire lors de la manipulation de l'acide 2,4 phénoldisulfonique.

Activité 9

En utilisant vos connaissances et les documents fournis, proposer et réaliser des expériences qui vous permettent :

- 1 de mesurer le plus précisément possible la concentration des ions nitrate dans l'eau fournie afin de savoir si elle peut être considérée comme potable du point de vue des nitrates ;
- 2 de savoir si la résine échangeuse d'ions d'une carafe filtrante est adaptée pour traiter une eau trop riche en nitrate.



Pour conclure

1. Résumé du chapitre

Une eau est considérée comme potable lorsqu'elle vérifie de nombreux critères physico-chimiques, biologiques et organoleptiques. Pour rendre une eau potable, on peut chercher à retirer la substance indésirable ou bien à la transformer en substance inoffensive. Pour suivre l'effet d'un traitement, il faut pouvoir doser la substance que l'on cherche à éliminer.

- ▶ La couleur et la turbidité de l'eau sont dues à la présence de petites particules (≈ 100 nm). Ces particules colloïdales portent à leur surface des charges électriques négatives, ce qui provoque une répulsion des particules entre elles et empêche leur sédimentation. Pour que l'eau devienne limpide et incolore, on élimine ces particules en procédant à une suite de traitements.
 - Flocculation-décantation : un ajout adapté de flocculant $\text{FeCl}_3(\text{s})$ ou $\text{AlCl}_3(\text{s})$ apporte des cations $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ ou $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$ neutralisant ainsi les charges électriques négatives des colloïdes qui s'agglomèrent alors en flocons ou floes. Ces particules plus lourdes et volumineuses décantent alors plus rapidement.
 - Filtration : le passage à travers un filtre du surnageant de la solution précédente permet de retenir les derniers floes et d'obtenir un filtrat incolore et limpide.
- ▶ La concentration en ions nitrate NO_3^- ne doit pas excéder 50 mg/L pour que l'eau soit considérée comme potable. Pour mesurer l'efficacité d'un dispositif contre les nitrates, on réalise un dosage précis de ceux-ci avant et après traitement.
 - Les solutions contenant des ions nitrate, incolores, sont rendues colorées en jaune par l'ajout d'acide 2,4 phénoldisulfonique.
 - La réalisation d'une échelle des teintes avec des solutions étalonnées, suivie d'une mesure d'absorbance A au spectrophotomètre de la solution à analyser, permet le dosage précis des ions nitrate.
 - L'absorbance A est proportionnelle à la concentration en ions nitrate (loi de Beer-Lambert), on a donc :
$$A = k \times [\text{NO}_3^-]$$
$$k : \text{constante de proportionnalité}$$
 - Le maximum de sensibilité d'un dosage spectrophotométrique est obtenu lorsque l'on utilise la lumière colorée la plus absorbée par la substance à analyser. La couleur absorbée est ici le magenta (couleur complémentaire du jaune), on prendra donc $\lambda \approx 410$ nm.

2. Exercices d'apprentissage

Exercice 1

Une eau industrielle ne contenant que de l'acide chlorhydrique a un pH égal à 4,2. Son rejet dans une rivière est autorisé si son pH est supérieur à 6,2.

- 1 Proposer un protocole expérimental qui permette de rejeter 1 m³ de cette eau industrielle en réalisant une simple dilution avec une eau dont le pH est de 7.

On peut également faire réagir l'eau industrielle précédente avec de l'hydroxyde de calcium $\text{Ca(OH)}_2(\text{s})$ afin de rendre possible son rejet dans la rivière.

- 2 Calculer la masse d'hydroxyde de calcium qu'il faut prévoir pour traiter 1 m^3 de cette eau industrielle.

Données $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-] = 10^{-14}$; $M(\text{Ca(OH)}) = 57,1 \text{ g/mol}$

Exercice 2 La dureté d'une eau est la somme C des concentrations des ions magnésium Mg^{2+} et calcium Ca^{2+} . Le degré hydrotimétrique français °TH est donné par la relation :

$$^{\circ}\text{TH} = 10 \times C$$

C est mesurée en millimol/L (10^{-3} mol/L)

Une eau douce a un faible °TH alors qu'une eau est dite dure si son °TH est supérieur à 25.

L'étiquette d'une eau minérale porte les indications suivantes :

Calcium : 78 mg/L, Magnésium : 24 mg/L

L'eau minérale étudiée est-elle une eau dure ? (Justifiez votre réponse.)

Données $M(\text{Ca}) = 40,1 \text{ g/mol}$, $M(\text{Mg}) = 24,3 \text{ g/mol}$

Exercice 3 On procède à la désinfection d'une eau que l'on veut rendre potable avec de l'acide hypochloreux (HClO). L'acide hypochloreux a une action sur les micro-organismes pathogènes alors que sa base conjuguée, l'ion hypochlorite (ClO^-), est 60 fois moins efficace. Lorsque $[\text{ClO}^-] \geq 0,1 [\text{HOCl}]$, on considère que le traitement n'est plus efficace.

- 1 Quels sont les domaines de prédominances des espèces $\text{ClO}^-(\text{aq})$ et $\text{HOCl}(\text{aq})$?
2 Quelles conclusions peut-on tirer sur le pH de l'eau que l'on veut rendre potable ?

Données $K_a (\text{HOCl}/\text{ClO}^-) = 5,0 \times 10^{-8}$

5

Pile à combustible. Production de dihydrogène

Objectifs d'apprentissage

- ▶ Appliquer les principes de l'oxydoréduction pour comprendre le fonctionnement d'une pile à combustible fonctionnant au dihydrogène.
- ▶ Analyser des résultats expérimentaux.

Avertissement

Toutes les notions abordées dans le cours ne sont pas à connaître car elles sont tirées de documents à exploiter. Par contre, vous devez être capables de réaliser les activités et exercices. Certaines connaissances nécessaires à la compréhension des sujets traités sont rappelées dans les résumés de chapitre.

A

Pour débiter

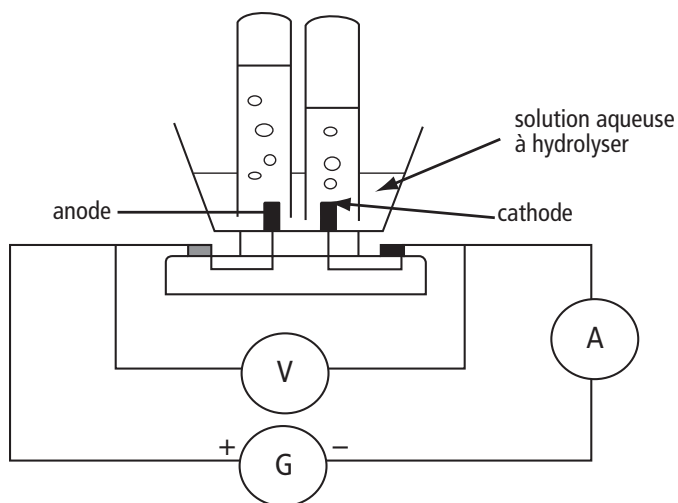
Production de dihydrogène par électrolyse de l'eau

a) Équation bilan des réactions aux électrodes

On réalise le même montage d'électrolyse pour les quatre solutions suivantes :

- ▶ eau du robinet
- ▶ solution aqueuse de sulfate de sodium ($2 \text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$)
- ▶ solution d'acide sulfurique ($2 \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$)
- ▶ solution aqueuse de soude ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$)

- 1 Indiquer sur le schéma le sens de déplacement des électrons libres dans les fils de connexion.
- 2 Entourer la bonne réponse :
 - Les électrons arrivent à une électrode. Quel est son nom : anode / cathode ?
 - Les électrons quittent une électrode. Quel est son nom : anode / cathode ?



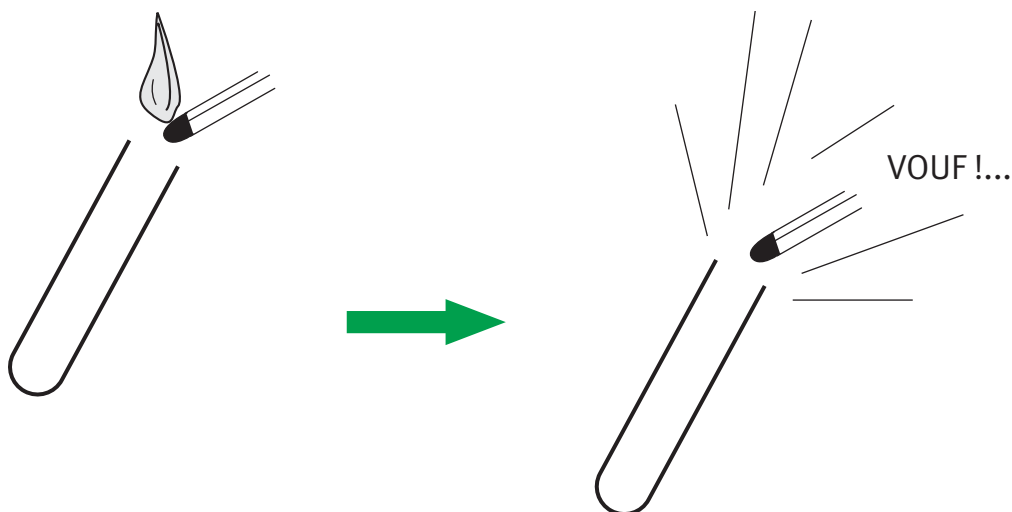
Observations Augmenter peu à peu la tension délivrée par le générateur de tension (sans dépasser 5V). Qu'observez-vous ?

Dans tous les cas, on observe un dégagement gazeux qui prend naissance sur les électrodes lorsque la tension est proche de 2 V mais, dans le cas de l'eau du robinet, le dégagement gazeux est extrêmement faible.

Sur quelle électrode observe-t-on le dégagement gazeux le plus important ?

On observe environ 2 fois plus de bulles sur la cathode que sur l'anode.

■ **Identification du gaz produit à la cathode (test à la flamme) :**

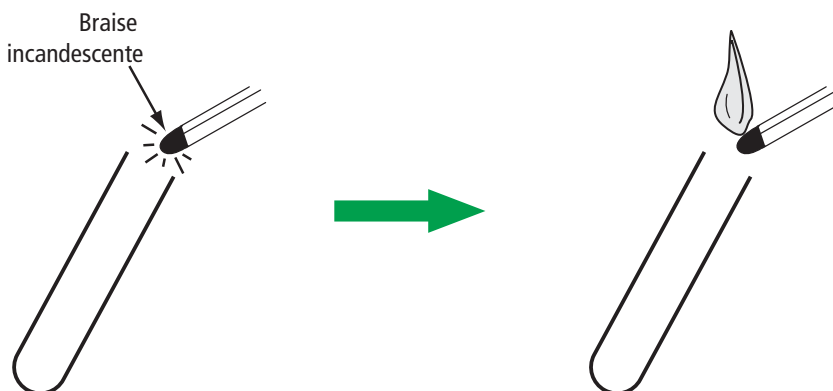


Observation On entend une petite explosion, la flamme est soufflée.

Activité 10 Quel est le gaz produit à la cathode ?

Entourer la bonne réponse : O_2 H_2 CO_2 CH_4 .

■ **Identification du gaz produit à l'anode** (test de la bûchette incandescente) :

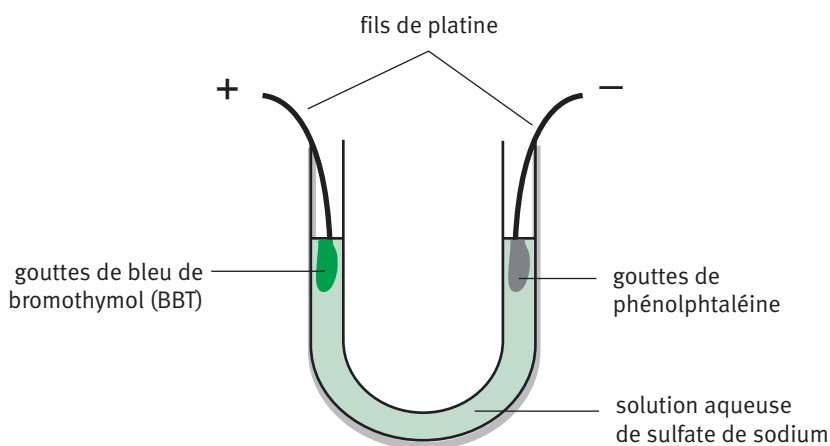


Observation La braise s'enflamme lorsqu'elle est plongée dans le gaz produit à l'anode.

Activité 11 Quel est le gaz produit à l'anode ?

Entourer la bonne réponse : O_2 H_2 CO_2 CH_4 .

■ **Analyse de la solution :**



Observations La cathode qui plonge dans une solution de phénolphthaléine, initialement incolore, se recouvre d'une coloration magenta dès que le courant circule. La solution initialement bleue autour de l'anode change de couleur peu à peu et devient jaune.

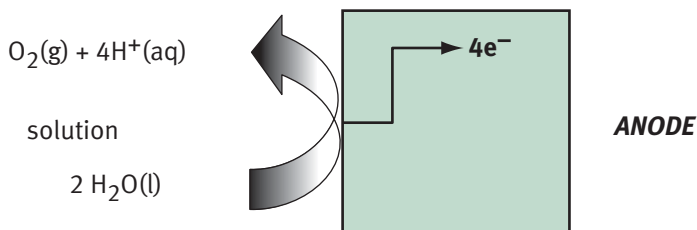
Activité 12 Cocher la bonne réponse.

Au voisinage de l'anode, le pH diminue / augmente. Il y a donc production d'ions $HO^-(aq)$ / $H^+(aq)$. ☐

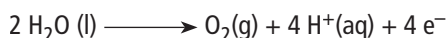
Au voisinage de la cathode, le pH diminue / augmente. Il y a donc production d'ions $HO^-(aq)$ / $H^+(aq)$. ☐

Bilan Dans le cas de ces quatre hydrolyses, on observe une seule et même réaction chimique : du dioxygène est produit à l'anode alors que du dihydrogène est produit à la cathode.

- Au voisinage de **l'anode**, le pH diminue pendant l'électrolyse. Il y a donc production d'ions hydronium $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ ou $\text{H}^+(\text{aq})$ et de bulles de dioxygène $\text{O}_2(\text{g})$ tandis que des électrons quittent l'électrode.

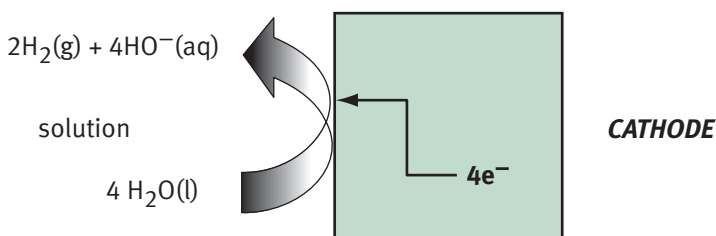


L'équation bilan décrivant la réaction observée à l'anode s'écrit :

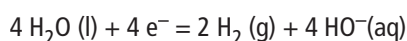


On observe donc l'**oxydation de l'eau**.

- C'est l'inverse au voisinage de **la cathode** : le pH augmente. Il y a alors production d'ions hydroxyde HO^- et de bulles de dihydrogène H_2 tandis que des électrons arrivent à l'électrode.

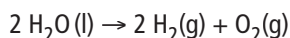


L'équation bilan décrivant la réaction observée à la cathode s'écrit :



On observe donc la **réduction de l'eau**.

- Lors de l'électrolyse de l'eau, l'énergie électrique apportée par un circuit extérieur provoque une réaction dont le bilan global est :



b) Aspects quantitatifs de la synthèse du dihydrogène

On déclenche un chronomètre dès que l'on ferme le circuit. Pendant toute l'électrolyse, la tension et l'intensité du courant sont constantes, et on mesure le volume de dihydrogène produit à la cathode en fonction du temps. On obtient les tableaux de mesure suivants :

Expérience 1 $U = 2,40\text{ V}$ et $I = 0,22\text{ A}$

V (mL)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
t (s)	63	128	194	260	335	402	478	545	630	700

Expérience 2 $U = 2,66\text{ V}$ et $I = 0,79\text{ A}$

V (mL)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
t (s)	25	47	68	89	112	133	154	177	204	223

Activité 13 Exploitation graphique des données

- Tracer sur le même graphique la courbe $V = f(t)$ dans les deux cas.
- En vous appuyant sur le graphique obtenu, entourer la bonne réponse :
 - La quantité de dihydrogène synthétisé est / n'est pas proportionnelle à la durée de l'électrolyse.
 - Pour une même durée d'électrolyse, la quantité de dihydrogène synthétisé diminue lorsque l'intensité du courant augmente / diminue.
 - La quantité de charge électrique circulant dans le circuit à intensité constante est / n'est pas proportionnelle à la durée de l'électrolyse.

Activité 14 Rendement de la synthèse du dihydrogène

Dans les conditions de l'expérience 1, une mole de gaz occupe un volume de $V_M = 24\text{ L}$.

- Calculer le nombre de moles de dihydrogène synthétisé dans l'expérience 1 :

$$n(\text{H}_2)_{\text{expérimental}} = \dots\dots\dots$$

- Calculer le nombre de moles d'électrons n_e ayant circulé dans le circuit pendant l'expérience 1 :

$$n_{e^-} = \frac{Q_{\text{totale}}}{e \cdot N_A} = \frac{I \times \Delta t}{F} = \dots\dots\dots$$

Q_{totale} : charge électrique totale (en coulombs) ayant circulé pendant la durée Δt (en secondes) de l'électrolyse

e : charge électrique élémentaire d'un électron, $e = 1,6 \times 10^{-19}\text{ C}$

N_A : constante d'Avogadro, $N_A = 6,02 \times 10^{23}$

F : Faraday, charge électrique totale d'une mole d'électron,
 $1\text{ F} = 9,65 \times 10^4\text{ C.mol}^{-1}$

- En vous aidant du tableau d'évolution ci-après, calculer le nombre de moles de dihydrogène théoriquement synthétisé $n(\text{H}_2)_{\text{théorique}}$ à la cathode par l'arrivée des électrons. L'eau est le réactif en excès.

	$4 \text{ H}_2\text{O(l)}$	$+$	$4\text{e}^- \longrightarrow$	$2 \text{ H}_2 \text{ (g)}$	$+$	$4 \text{ HO}^-\text{(aq)}$
Au début			0	0		0
Au cours de l'électrolyse			$4 \times$	$2 \times$		$4 \times$
À la fin			$4 \times_{\text{max}}$	$2 \times_{\text{max}}$		$4 \times_{\text{max}}$

$$n(\text{H}_2)_{\text{théorique}} = \dots\dots\dots \text{ mol}$$

► Calculer le rendement de la synthèse du dihydrogène.

$$r = \frac{n(\text{H}_2)_{\text{expérimental}}}{n(\text{H}_2)_{\text{théorique}}} \times 100 = \dots\dots\dots \%$$

Activité 15 Bilan énergétique de la synthèse du dihydrogène par électrolyse

► Calculer l'énergie électrique fournie par le générateur :

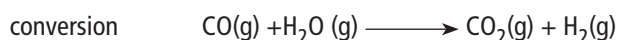
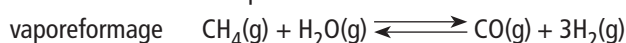
$$E_{\text{tot}} = U \times i \times \Delta t = \dots\dots\dots \text{ J}$$

► Calculer l'énergie à fournir pour synthétiser 1 mole de dihydrogène :

$$E = \frac{E_{\text{tot}}}{n(\text{H}_2)_{\text{expérimental}}} = \dots\dots\dots \text{ J.mol}^{-1}$$

Complément

La synthèse du dihydrogène par électrolyse étant très coûteuse en énergie, l'industrie lui préfère la synthèse par vaporeformage et conversion d'hydrocarbures légers (environ 96 % de la production de dihydrogène). Dans le cas du méthane, on observe les deux étapes suivantes :

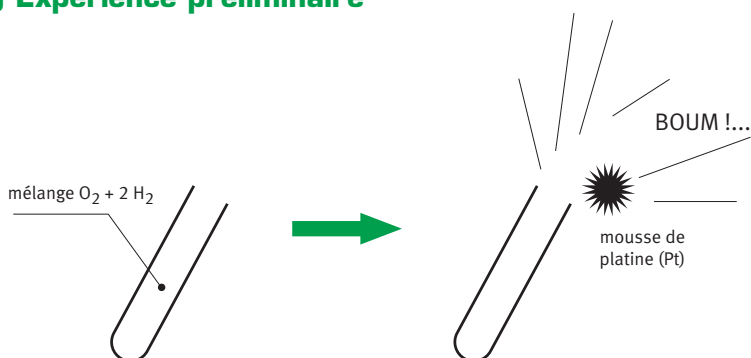


B

Pour comprendre

1. Piles à combustible

a) Expérience préliminaire



Observations

Alors que rien ne se passe au début de l'expérience, une vive explosion est déclenchée lorsque l'on plonge la mousse de platine dans le tube. On remarque

que le tube et le platine sont chauds après l'explosion. Un peu de buée se dépose sur les parties plus froides du tube.

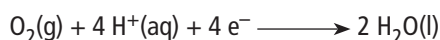
Conclusion

La réaction entre le dioxygène et le dihydrogène est très exothermique, c'est-à-dire qu'elle libère énormément d'énergie ($\approx 242 \text{ kJ/mol}$). On peut donc essayer d'en convertir une partie en énergie électrique.

Son équation bilan est : $\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ (1)

C'est la réaction inverse de l'électrolyse de l'eau vue précédemment. Il s'agit de la **synthèse de l'eau**.

- La réaction de synthèse de l'eau (1) est une **réaction spontanée** mais dont la cinétique est bloquée à la température ambiante. La présence d'un catalyseur (mousse de platine ici) permet d'augmenter la vitesse de réaction sans en changer le bilan final.
- La réaction (1) est une **réaction d'oxydoréduction** puisque la réaction inverse en est une. Il y a donc un échange d'électrons entre le dioxygène (l'oxydant) et le dihydrogène (le réducteur).
- Lors de la réaction (1), le dioxygène capte des électrons au dihydrogène, c'est le **comburant** :



- Le dihydrogène cède des électrons au dioxygène. C'est le **combustible** :



Activité 16

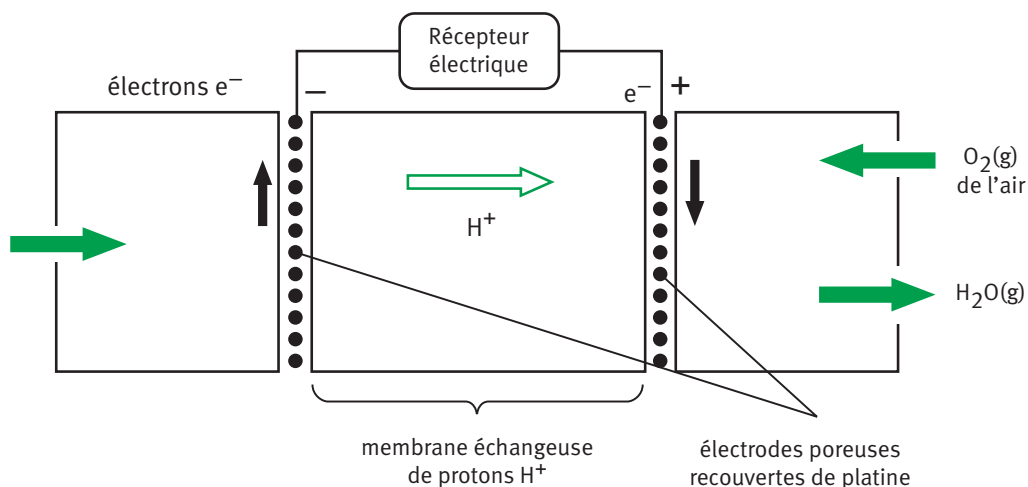
- 1 Lorsque l'on brûle du méthane (CH_4) ou de l'essence, quel est le comburant ? Quel est le combustible ?
- 2 Écrire l'équation bilan qui décrit la combustion complète du méthane.

b) De la réaction d'oxydoréduction à la pile à combustible

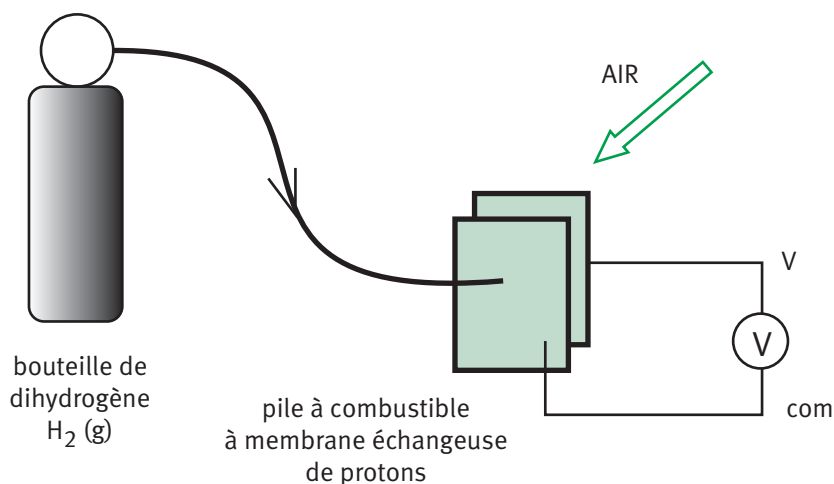
Pour obtenir une pile, le transfert d'électrons entre l'oxydant et le réducteur ne doit pas se faire par contact direct entre les réactifs mais par l'intermédiaire d'un circuit électrique extérieur. Il faut donc bien séparer les réactifs pour qu'ils ne puissent s'échanger des électrons que par l'intermédiaire des électrodes. De plus, le circuit électrique doit être fermé pour qu'un courant circule. La membrane qui sépare le dioxygène et le dihydrogène doit alors avoir des caractéristiques très particulières. Elle doit être imperméable aux gaz H_2 et O_2 , isolante vis-à-vis du courant de nature électronique mais conductrice vis-à-vis du courant ionique.

Étude d'une pile à combustible à membrane échangeuse de protons (H^+)

Le schéma de la pile à combustible est le suivant :



Expérience 1

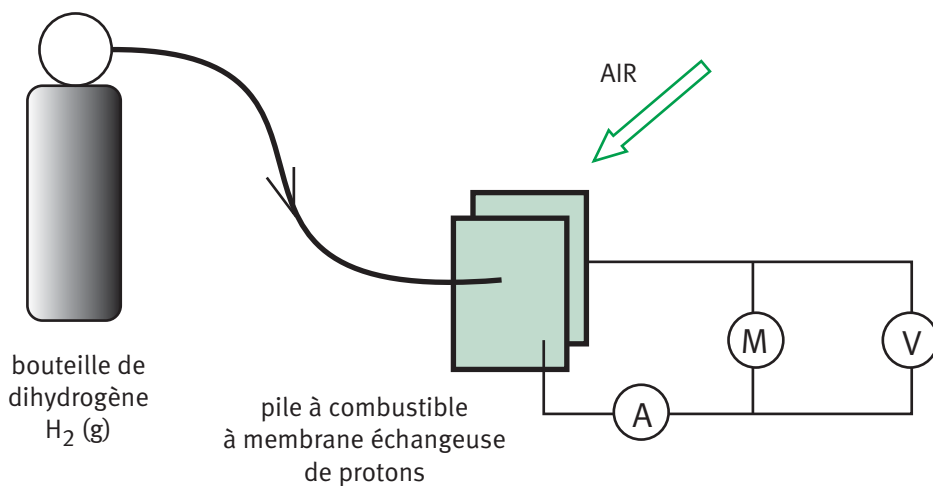


Observations La tension mesurée par le voltmètre est $U = +1,2 \text{ V}$. Lorsque l'on coupe l'arrivée de dihydrogène, la tension baisse peu à peu jusqu'à s'annuler.

Activité 17

- 1 Identifier les pôles + et - de la pile.
- 2 L'électrode qui reçoit le dihydrogène gazeux joue-t-elle le rôle de l'anode ou de la cathode ?
- 3 Pourquoi la tension électrique ne s'annule-t-elle pas immédiatement lorsque l'on coupe le robinet d'arrivée du dihydrogène ?

Expérience 2



Observations Lorsque le dihydrogène alimente la pile à combustible, le moteur tourne. Le volt-mètre indique $U = 0,88 \text{ V}$ et l'ampèremètre $I = 12 \text{ mA}$.

Lorsque l'on coupe l'arrivée de dihydrogène, la vitesse de rotation du moteur diminue, puis le moteur s'immobilise.

Activité 18

- 1 Calculer la puissance électrique P reçue par le moteur électrique.
- 2 Donner l'équation bilan de la réaction chimique qui fournit cette puissance électrique.
- 3 Quels sont les réactifs ? Quel est le combustible ? Quel est le comburant ?
- 4 Pourquoi la pile cesse-t-elle de fonctionner en fin d'expérience ?



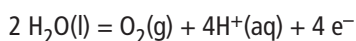
Pour conclure

1. Résumé du chapitre

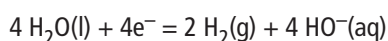
Synthèse du dihydrogène

- Le dihydrogène H_2 peut être synthétisé à partir de l'eau H_2O par électrolyse. Lors de l'électrolyse, une réaction d'oxydoréduction provoquée a lieu au niveau des électrodes. Le courant électrique du circuit extérieur arrive à l'anode.

Oxydation de l'eau à l'anode :



Réduction de l'eau à la cathode :



Équation bilan qui décrit le bilan global de l'électrolyse est donc :



► La synthèse du dihydrogène nécessite un apport d'énergie E. Dans le cas de l'électrolyse, on a :

$$E = U \times I \times \Delta t$$

U : tension électrique appliquée

I : intensité du courant électrique

Δt : durée de l'électrolyse.

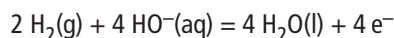
On évalue le rendement expérimental r de cette synthèse par la relation :

$$r(\%) = \frac{n(\text{H}_2) \text{ effectivement synthétisés}}{n(\text{H}_2) \text{ théoriquement synthétisés}} \times 100$$

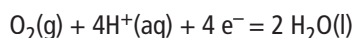
Pile à hydrogène

Dans une pile à hydrogène se déroule une réaction d'oxydoréduction, indirecte mais spontanée, entre le dioxygène de l'air O_2 et le dihydrogène H_2 . Le dioxygène est le comburant (oxydant) alors que le dihydrogène est le combustible (réducteur). Cette réaction provoque la circulation d'un courant électrique dans un circuit extérieur. Le courant électrique du circuit extérieur arrive à l'anode.

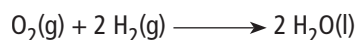
Oxydation du dihydrogène à l'anode :



Réduction de l'oxygène à la cathode :



L'équation bilan qui décrit le fonctionnement global de la pile à dihydrogène est donc l'opposé de celui de l'électrolyse :



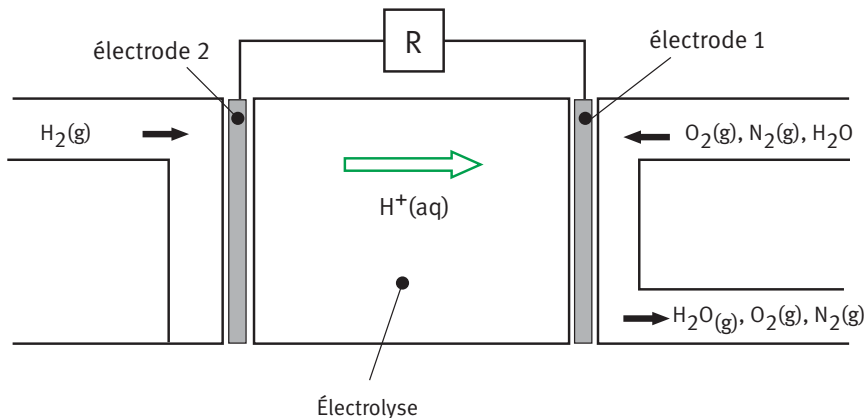
La pile à hydrogène convertit l'énergie chimique contenue dans les réactifs en énergie électrique et en énergie thermique.

2. Exercices d'apprentissage

Données Masses molaires atomiques : $M(\text{H}) = 1,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Charge électrique élémentaire: $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$
1 Faraday : $1 \text{ F} = 96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

Exercice 1 Pile à combustible

- ❶ Quelle est la nature des porteurs de charges à l'extérieur de la pile ?
- ❷ Légender le schéma de la pile en indiquant le sens conventionnel de circulation du courant électrique I et le sens de circulation des porteurs de charges à l'extérieur de la pile (en ajoutant des flèches bien orientées).



- ❸ Les couples d'oxydoréduction mis en jeu dans la réaction sont : $\text{H}^+_{(\text{aq})} / \text{H}_{2(\text{g})}$ et $\text{O}_{2(\text{g})} / \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$.
 - 3.1. Écrire les demi-équations électroniques pour chaque couple mis en jeu, quand la pile débite.
 - 3.2. En déduire l'équation globale de la réaction modélisant la transformation ayant lieu dans la cellule de réaction. Est-ce une réaction spontanée ou provoquée ?
 - 3.3. Parmi les espèces chimiques présentes dans les couples, laquelle constitue le combustible ? Justifier la réponse en définissant la réaction de réduction.
 - 3.4. Préciser le nom de l'électrode où se produit la réduction. Cette électrode est-elle le pôle positif ou négatif de la pile ?
 - 3.5. Le platine inséré dans les deux électrodes joue le rôle de catalyseur. Définir un catalyseur.
- ❹ Dans un véhicule motorisé fonctionnant grâce à une pile à combustible, on estime à 1,5 kg la masse de dihydrogène nécessaire pour parcourir 250 km.
 - 4.1. Calculer la quantité de matière de dihydrogène $n(\text{H}_2)$ correspondant à cette masse, puis le volume de dihydrogène $V(\text{H}_2)$ en mètres cubes (m^3), dans les conditions où le volume molaire V_m est égal à $24 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$.
 - 4.2. Justifier le fait que les piles à combustible ne sont pas encore utilisées dans les voitures, en utilisant la réponse à la question précédente.
 - 4.3. Proposer un moyen de réduire l'espace occupé par ce gaz, à température ambiante, pour la quantité de matière n de gaz calculée précédemment.

Exercice 2 Principe de production du dihydrogène par électrolyse au laboratoire

Le dihydrogène n'est pas une source d'énergie naturelle. Il faut produire du dihydrogène en émettant le moins de pollution possible. Plusieurs possibilités sont étudiées : à partir de carburants fossiles, de biomasse, d'algues vertes ou de bactéries, de l'électrolyse de l'eau. L'électrolyse peut se concevoir comme un moyen de production simple mais coûteux.

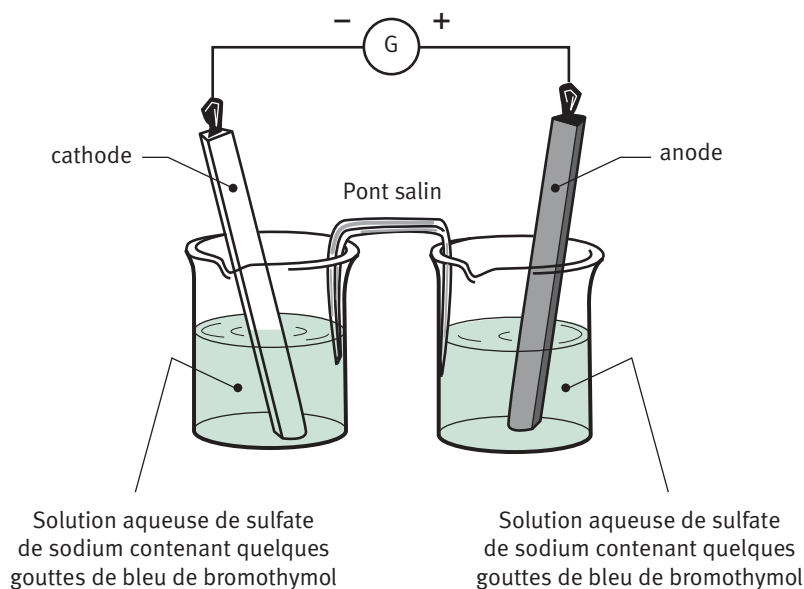
- 1 Au laboratoire, on peut produire du dihydrogène en électrolysant une solution aqueuse de sulfate de sodium de concentration molaire en soluté apporté $c = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

Pour obtenir cette solution, on dissout le sulfate de sodium Na_2SO_4 dans de l'eau distillée. Le volume de solution obtenue est $V = 500 \text{ mL}$.

1.1. Écrire l'équation de la réaction de dissolution du sulfate de sodium solide.

1.2. Sachant que, dans l'état final de la transformation, la quantité de matière d'ions sodium obtenue est de $1,0 \text{ mol}$, en déduire l'avancement final de la réaction. La transformation est-elle totale ?

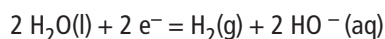
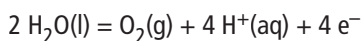
- 2 On réalise le montage schématisé ci-dessous :



Deux petits cristallisoirs sont remplis de la solution aqueuse de sulfate de sodium précédente à laquelle on a ajouté quelques gouttes de bleu de bromothymol. Ils sont reliés l'un et l'autre par un pont salin. Les deux électrodes, respectivement dans chacun des deux cristallisoirs, sont reliées à un générateur de tension. Avant de mettre en fonctionnement le générateur, on observe que les deux solutions contenues dans les cristallisoirs sont vertes. Une fois l'électrolyse lancée, on observe que les solutions contenues dans les cristallisoirs prennent des teintes différentes.

On donne pour le bleu de bromothymol : zone de virage : $6,0 - 7,6$; teinte jaune pour la forme acide ; teinte bleue pour la forme basique.

Les deux réactions ayant lieu aux électrodes ont pour équations :



- 2.1. Quelle est la réaction qui a lieu à l'anode ? Quelle est la réaction qui a lieu à la cathode ?
- 2.2. Quelle couleur prend la solution du côté de la cathode ? du côté de l'anode ?
- 2.3. Écrire l'équation de réaction globale qui a lieu lors de l'électrolyse.
- 2.4. L'électrolyse terminée, on transvase dans un bécher les deux solutions contenues dans chacun des cristallisoirs.

Théoriquement, quelle sera la teinte finale de la solution obtenue ? Justifier par un raisonnement qualitatif à l'aide des quantités de matière.

Remarque

En fait, le dioxyde de carbone dissous dans l'eau distillée peut modifier la teinte théorique attendue.

Exercice 3

Après 12 heures de fonctionnement, un électrolyseur a produit une quantité de dihydrogène $n(\text{H}_2) = 6,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$. Ce dihydrogène est ensuite entièrement utilisé dans une pile à combustible.

- 1 Donner l'équation bilan qui décrit la réaction qui se déroule au pôle – de la pile.
- 2 Donner l'expression de la quantité d'électrons $n(\text{e}^-)$ échangée lors de la « combustion » de la quantité $n(\text{H}_2)$ de dihydrogène dans la pile. En déduire la quantité d'électricité totale Q_{totale} qui circule dans le circuit.

La pile permet de faire fonctionner correctement une lampe avec une tension à ses bornes de 1,0 V et une intensité constante du courant de 0,70 A.

- 3 Déterminer la durée de fonctionnement de la pile pour cette intensité.
- 4 Calculer l'énergie électrique reçue $E_{\text{électrique}}$ par la lampe.

L'énergie libérée par la réaction $\text{H}_2\text{(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_2\text{(g)} \longrightarrow \text{H}_2\text{O(g)}$ est de 286 kJ/mol.

- 5 Calculer la quantité d'énergie libérée par la « combustion »

$$E_{\text{chimique}} \text{ de } n(\text{H}_2) = 6 \times 10^2 \text{ mol.}$$

- 6 Calculer le rendement r de la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique dans cette pile à combustible :

$$r(\%) = \frac{E_{\text{électrique}}}{E_{\text{chimique}}} \times 100$$

Pour clore la séquence

Fiche de synthèse

La facilité avec laquelle l'eau dissout de nombreuses substances au cours de son cycle permet de comprendre pourquoi l'eau peut se transformer aussi bien en ressource vitale qu'en poison. Il est donc important, scientifiquement et socialement, de comprendre ces mécanismes, d'identifier les substances présentes et d'en déterminer les concentrations le plus précisément possible.

D'autre part, l'eau, en tant que matière première, peut également servir de source de dihydrogène et ainsi diversifier les ressources énergétiques du futur.

Les notions fondamentales de chimie vues au lycée permettent d'apporter des éléments de réponses à ces problèmes.

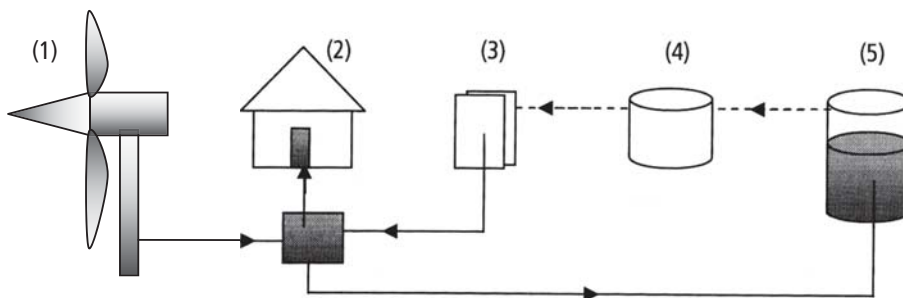
- ▶ Réactions de précipitation/dissolution :
 - Dissolution du dioxyde de carbone $\text{CO}_2(\text{g})$ dans les eaux de surface.
 - Dissolution des roches calcaires puis formation des stalactites.
 - Élimination des colloïdes responsables de la coloration de l'eau par piégeage dans des précipités de type $\text{Al}(\text{OH})_3$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3$.
- ▶ Réactions acido-basiques :
 - Acidification des océans et des eaux de surface.
 - Attaque des roches calcaires par les solutions acides.
- ▶ Réactions d'oxydoréduction :
 - Réaction spontanée indirecte : pile à dihydrogène.
 - Réaction provoquée : électrolyse de l'eau.
- ▶ Dosage par titrage :
 - Dosage pH-métrique :
 - dosage des ions hydrogénocarbonate $\text{HCO}_3^- (\text{aq})$ présents dans l'eau de mer.
 - Dosage conductimétrique :
 - dosage des ions chlorure $\text{Cl}^- (\text{aq})$ d'une eau de mer.
 - Utilisation d'un indicateur de fin de réaction :
 - dosage des ions chlorure $\text{Cl}^- (\text{aq})$ présents dans l'eau de mer par la méthode de Mohr : chromate
 - dosage des ions calcium $\text{Ca}^{2+} (\text{aq})$ présents dans une solution saturée de sulfate de calcium : NET ou réactif de Patton et Reeder.
- ▶ Dosage par étalonnage :
 - Spectrophotométrie d'absorption : dosage des ions nitrate NO_3^- contenus dans une eau.
 - Conductimétrie : dosage des ions sulfate SO_4^{2-} présents dans une solution saturée de sulfate de calcium CaSO_4 .

Problèmes de synthèse

1. Problème 1

Document 1

Pour fournir l'électricité aux 230 habitants de l'île d'Utsira (Norvège), un système énergétique d'un nouveau type est testé. Il est constitué de deux éoliennes couplées avec un électrolyseur associé à une pile à combustible H_2/O_2 (air). Le surplus d'énergie est stocké sous forme de dihydrogène non loin des éoliennes, puis reconverti en électricité lorsque le vent est insuffisant.



- (1) éolienne (2) habitation (3) pile à combustible
 (4) stockage du dihydrogène
 (5) électrolyseur

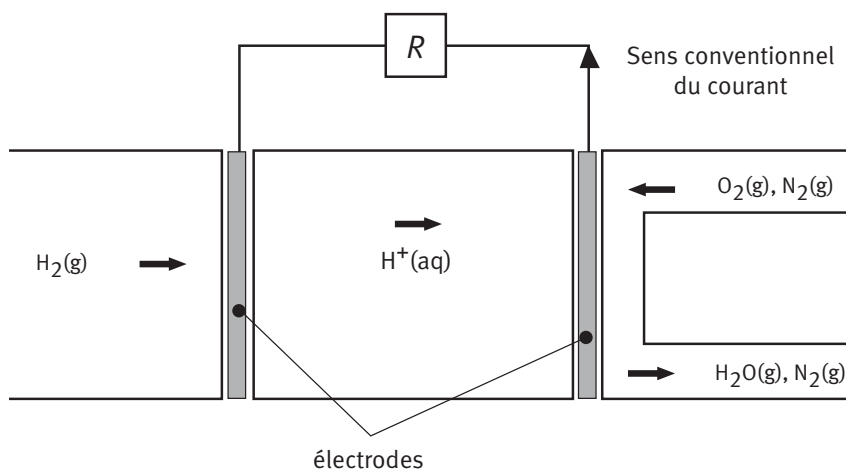
-----> Flux de dihydrogène $\text{H}_2(\text{g})$

—————> Flux d'énergie électrique

L'électrolyseur ne peut pas être utilisé avec de l'eau de mer. Il faut préalablement la dessaler. Son rendement est de 70 %.

Document 2 : Schéma d'une pile à combustible

Son rendement est de 45 %.

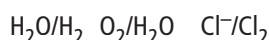


Document 3 : D'après un article de Julien Bouissou, in *Le Monde* du 21 janvier 2012

Les premiers triporteurs à hydrogène du monde ont parcouru leur premiers kilomètres [...]. Dans les pays d'Asie comme la Thaïlande, les Philippines ou l'Inde, le triporteur est un mode de transport très répandu. Mais il contribue à l'augmentation de la pollution atmosphérique.

Les triporteurs [à hydrogène] peuvent parcourir 80 km en ne consommant qu'un kilogramme de dihydrogène, sans émission polluante. Dans une ville comme Delhi, l'une des plus polluées d'Asie, une telle innovation pourrait vite devenir une révolution.

Données ► Dans les conditions habituelles d'utilisation, les couples Ox/Red à considérer sont :



► La réaction $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ est une réaction exothermique qui libère 286 kJ par mole de H_2 consommé.

► La combustion complète de l'heptane (un des constituants de l'essence) libère 4854 kJ par mole de C_7H_{16} consommé.

► Masses molaires moléculaires : $M(\text{H}) = 1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M(\text{O}) = 16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M(\text{C}) = 12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

- Questions**
- 1 Expliquer le plus précisément possible le fonctionnement d'une pile à combustible fonctionnant au dihydrogène H_2 .
 - 2 D'après les documents présentés, quels sont les avantages et les inconvénients de l'utilisation du dihydrogène comme source d'énergie ?
 - 3 Calculer la quantité d'énergie produite par la réaction entre le dioxygène de l'air et le dihydrogène lorsqu'un triporteur à hydrogène parcourt la distance de 1 km.
 - 4 Quelle quantité d'heptane doit-on brûler pour produire la même quantité d'énergie qu'à la question 3 ? Quelle est alors la masse de dioxyde de carbone produite ?

Vous utiliserez un tableau d'avancement pour répondre à cette question.

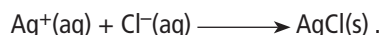
2. Problème 2

L'artémia est le nom scientifique d'un petit crustacé qui possède la particularité de pouvoir vivre dans des milieux très salés tels que certains lacs et marais salants. Pour se développer, les artémias ont besoin de vivre dans un milieu marin dont la teneur (ou la concentration massique) moyenne en ions chlorure Cl^- est supérieure à $30 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Dans ces conditions, leur développement n'est pas compromis car les prédateurs aquatiques ne supportent pas des conditions salines aussi élevées.

Avant d'implanter un élevage d'artémias dans des marais salants du sud de la France, on se propose de déterminer la concentration en ions chlorure d'un pré-

lèvement d'eau d'un marais de la zone choisie. Cette eau contient exclusivement des ions sodium et des ions chlorure.

La méthode utilisée permet de doser les ions chlorure par précipitation avec les ions argent Ag^+ . L'équation bilan décrivant la réaction s'écrit :



Le chlorure d'argent formé est un solide blanc. L'équivalence du dosage sera déterminée de deux manières :

- en utilisant un indicateur coloré,
- en mesurant la conductivité lors du dosage.

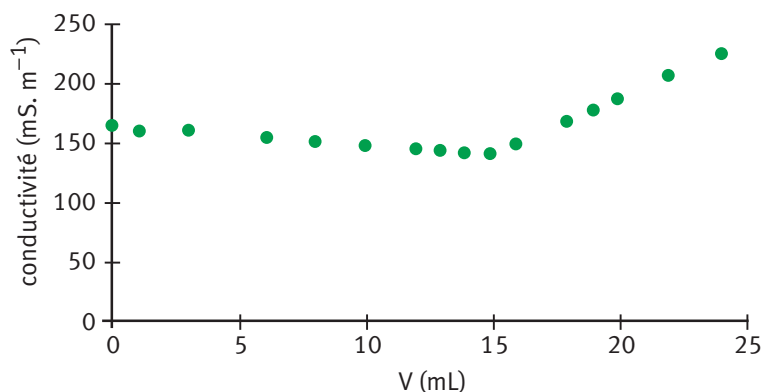
L'indicateur coloré de fin de réaction est préparé en dissolvant quelques grains de dichlorofluorescéine dans un mélange eau-éthanol (méthode de Fajans). La solution obtenue a une couleur jaune. La présence d'ions sodium Na^+ , chlorure Cl^- ou nitrate (NO_3^-) ne modifie pas la couleur de la dichlorofluorescéine. Par contre, en présence d'ions Ag^+ , la solution de dichlorofluorescéine prend une couleur rose-rouge.

- 1 Proposer un protocole expérimental simple mais complet (nom de la verrerie, volumes prélevés, concentration des réactifs...) qui permette d'illustrer le principe de la détermination de l'équivalence avec l'indicateur coloré préparé.
- 2 Faire un schéma annoté du dispositif de titrage.

En septembre 2003, après un été caniculaire, on a prélevé un échantillon d'eau dans un marais salant de la zone prévue pour implanter l'élevage d'artémias. On dilue 10 fois cette eau pour obtenir la solution S_1 à doser. On réalise le dosage d'un volume $V_1 = 10,0 \text{ mL}$ de solution S_1 par une solution S_2 de nitrate d'argent de concentration $C_2 = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Le volume de nitrate d'argent versé à l'équivalence est : $V_E = 15,2 \text{ mL}$.

- 3 Le marais salant étudié est-il adapté à l'élevage d'artémias ? (Vous présenterez clairement vos conclusions après une analyse complète des données fournies.)

Une étude complémentaire est réalisée en utilisant une méthode conductimétrique pour suivre le même dosage. Le document ci-dessous présente l'évolution de la conductivité électrique σ au cours du dosage en fonction du volume de nitrate d'argent versé.



- ④ Expliquer, sans calculs, l'évolution de la conductivité au cours du dosage.

Cette étude complémentaire modifie-t-elle les conclusions du c) ? (Vous présenterez clairement votre réponse après une analyse complète des données fournies.)

Donnée Masse molaire atomique du chlorure : $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$.

