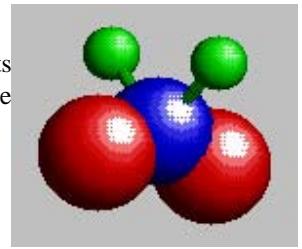


L'eau - H₂O

I - La molécule H₂O

En utilisant la méthode VSEPR on trouve que cette molécule est tétraédrique avec 2 doublets non liants (type AX₂E₂, les doublets sont en rouge) Les études spectroscopiques ont montré que la distance $d_{O-H} = 0.96\text{\AA}$ ($\sum_{\tau_c} 1.19\text{\AA}$) avec $\alpha=104.5^\circ$



La méthode VSEPR a été décrite dans la partie dédiée à la Liaison Chimique.

II - Etat physique - Constantes physiques.

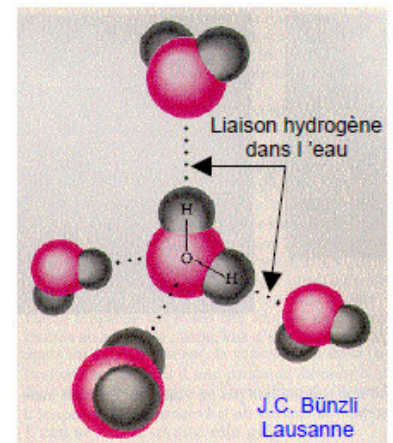
1. Eau vapeur : les propriétés de la molécule (déjà décrites dans la liaison chimique) sont essentiellement celles de l'eau vapeur.

La vapeur d'eau surchauffée (200-800°C) est un réactif industriel (cracking du pétrole) et un vecteur d'énergie (machines à vapeur, turbines des centrales électriques).

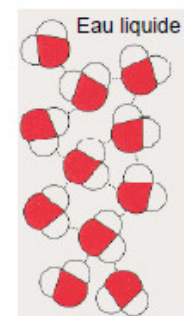
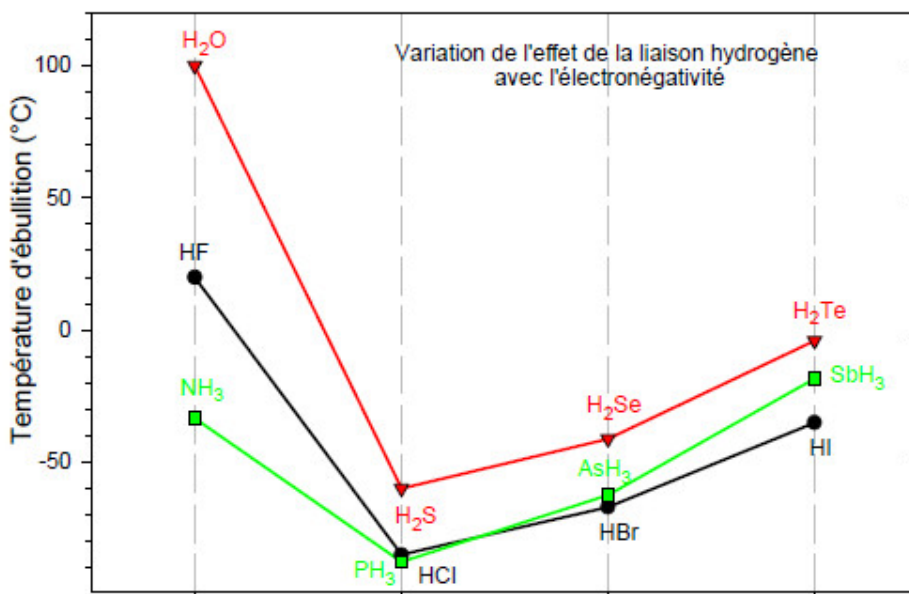
2. Eau liquide -Importance de la liaison hydrogène (cf. liaisons longue distance)

Les températures de changement d'état de l'eau caractérisent l'importance des associations intermoléculaires dues à la liaison hydrogène. On rappelle que dans la série des dérivés hydrogénés des non-métaux, les températures d'ébullition (fusion aussi) ainsi que les énergies de liaison des molécules rendent bien compte des conséquences de la variation de la structure électronique des non-métaux (l'électronégativité décroît quand Z augmente).

	HF	H ₂ O	NH ₃
Electronégativité (Pauling)	4	3.5	3.0
Energie de liaison kJ mol ⁻¹	42	29	8



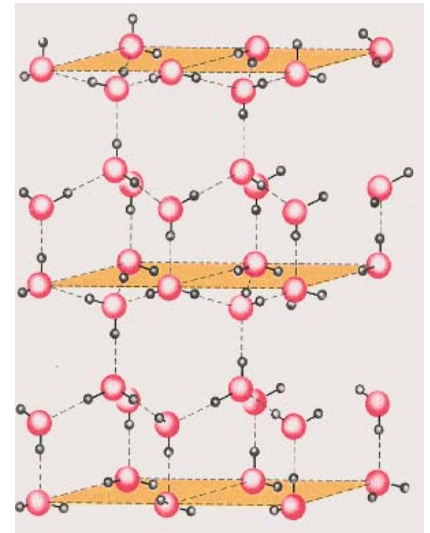
L'eau est donc un milieu dans lequel les molécules d'eau sont très associées ce qui relève notablement les températures de changement d'état.



Dans les dessins ci-contre des liaisons hydrogène, les doublets non-liants ne sont pas représentés, mais il est bien entendu que la liaison hydrogène s'établit entre un hydrogène et le doublet non-liant d'un oxygène de la molécule voisine.

La masse volumique de l'eau varie avec la température ($\rho = 0.999\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ à 0°C, maximale à 4°C).

3. Eau solide (glace) : la densité diminue $d = 0.916$. On connaît de nombreuses structures cristallines (le motif cristallochimique moyen dérive cependant de la molécule tétraédrique associée à ses voisines par 2 liaisons hydrogène de 1.8 Å à 2.0 Å). Là encore, l'activité des doublets non liants se manifeste en renforçant la cohésion.

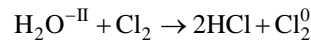
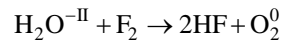


J.C. Bünzli - Lausanne

III - Propriétés chimiques.

1. Réactions d'oxydo-réduction

- Oxydation de l'eau : c'est l'oxygène qui se fait oxyder



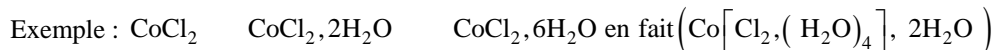
Réaction catalytique à 400°C (procédé Deacon Shell)

- Réduction de l'eau : c'est l'hydrogène qui se fait réduire $\text{H}_2^{\text{I}}\text{O} + \text{Na} \rightarrow \text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2^0$

2. Réactions d'hydrolyse : c'est l'action des espèces dissociées de l'eau

- Hydrolyse d'un sel $\text{Al}_2\text{S}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{S}$
- Estérification en milieu acide $\text{RCOO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{RCOOH} + \text{OH}^-$

3. Réactions d'hydratation : formation de composés définis que l'on peut normalement cristalliser.



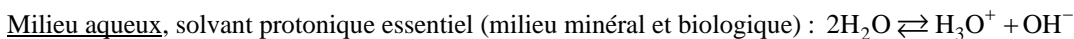
Les hydrates sont des composés définis peu stables thermiquement dont la couleur et les propriétés physiques vont dépendre des complexes réellement formés. (Voir " La liaison chimique - Champ cristallin ")

IV - L'eau, molécule polaire. (cf. La liaison chimique - les liaisons longue distance)

1. Activité des doublets non-liants

- Rôle de la constante diélectrique ($\epsilon / \epsilon_0 = 87$) sur l'énergie de liaison électrostatique ($E = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{qq'}{r^2}$), l'énergie de liaison électrostatique d'un composé ionique plongé dans l'eau est divisée par 87, les forces de répulsion électrostatiques deviennent prédominantes et les ions se dispersent dans l'eau. C'est la dissolution.
- Solvation des cations après destruction des liaisons hydrogène, formation de complexes (éléments de transition) Cet aspect a déjà été étudié en Atomistique.

2. Auto-dissociation de l'eau :



le proton H^+ se fixe sur un des doublets non-liants d'une molécule d'eau qui le transporte sous forme de l'ion hydroxonium tétraédrique H_3O^+

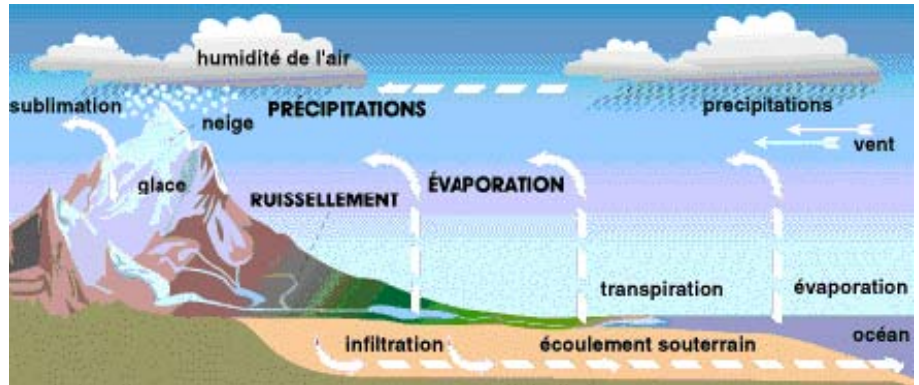
Les propriétés du milieu aqueux (acidimétrie, complexes, systèmes redox) ont déjà été largement détaillées en cours

V - L'eau milieu naturel

Constituant essentiel de la matière vivante (>70% du corps humain, >90% des plantes).

1. Différents types d'eau

- eau de pluie contient des gaz dissous (CO_2 , SO_2 , NH_3 ...)
pluies acides (CO_2 , SO_2 d'origine industrielle et automobile)
- eau de ruissellement, elle contient des sels minéraux et des gaz dissous des suspensions colloïdales (hydroxydes..), des particules (sable, déchets organiques, microbes etc..).



2. Potabilité de l'eau

- les critères: goût, stérilité, aspect, salinité (dureté)
- Titre Hydrotimétrique (dureté de l'eau) en °TH: $1^\circ \text{TH} = 10\text{mg.l}^{-1}\text{CaCO}_3$

10°TH	20°THG	30°TH	Le Mans et sa région >30°TH
Eau douce		Eau dure	

- Sels fréquents

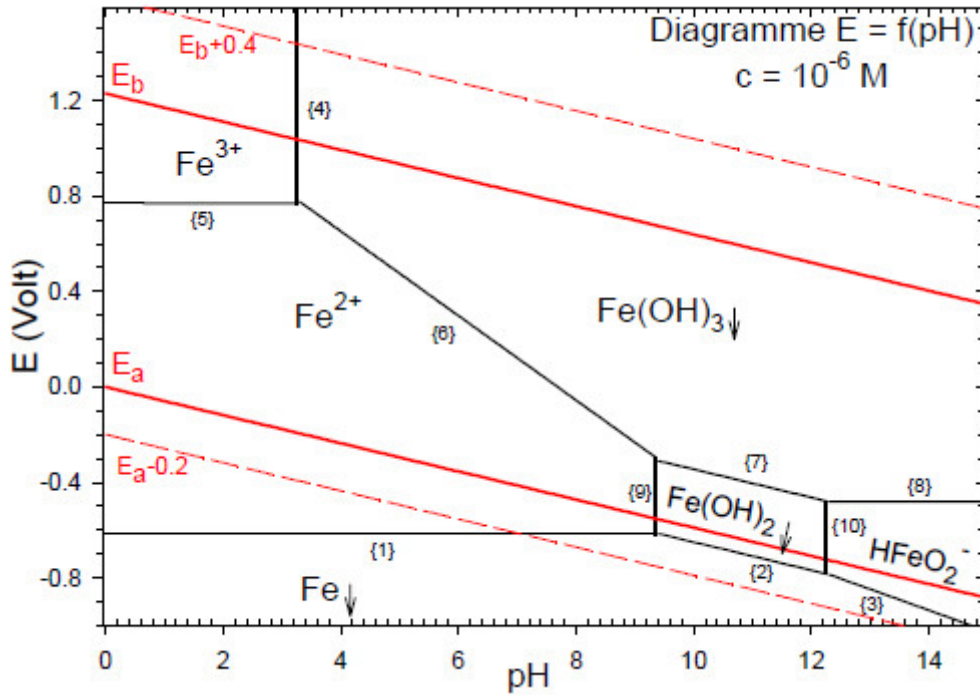
CO_3^{2-}	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-
Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	Fe^{3+}

, attention aux anions oxydants comme les nitrates provenant des activités agricoles et des élevages intensifs.
- Stérilisation par oxydation avec Cl_2 ou NaOCl (goût d'eau de javel), ozone ou par irradiation UV
- Goût, aspect importance de la décantation et de la filtration.

3. L'eau et la corrosion

- Dépôts calcaire :
 - ✓ Calcaire CaCO_3 déposé par décomposition de l'hydrogénocarbonate de calcium $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$,
[Voir le cours sur la précipitation et la solubilité des sels](#)
(dissolution par des solutions acides faibles comme l'acide acétique ou l'acide citrique).
 - ✓ tartre CaSO_4 (très dur et isolant thermique formé dans les circuits de chauffage, difficile à décomposer).
- Corrosion métallique : un métal M est corrodé dès que sa concentration dissous dans l'eau dépasse $10^{-6} \text{ mole.l}^{-1}$
Par exemple, dans le cas de la formation de la rouille, les équilibres qui conduisent à la corrosion du fer sont les suivants:
 - ✓ Le fer est oxydé en milieu acide par H^+ : $\text{Fe} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$
 - ✓ Puis l'oxygène dissous dans l'eau oxyde le fer (+II) en fer (+III): $4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_3$

Diagramme de corrosion du fer en milieu aqueux.



Le diagramme de corrosion du fer ($c=10^{-2}M$) montre ainsi que le fer se corrodé à l'air en milieu humide : si $4 \leq \text{pH} \leq 12$.

La corrosion cesse si le résultat est adhérent et oxydé, c'est pour cela que l'on réalise des oxydations chimiques par phosphatation ou par chromatisation.