

## AP approfondissement chimie hiver 2013

### I Des racines qui changent de couleur (deux séances)

#### Les milieux acides et basiques

Adaptons à notre cadre (la chimie) les trois termes présentés dans le titre.

- “milieu” : le lieu de la chimie, dans lequel les espèces chimiques se déplacent, se rencontrent et, éventuellement, se transforment. Le milieu le plus facile à maîtriser expérimentalement est l'eau liquide dans laquelle de nombreuses espèces chimiques peuvent se dissoudre. (voir dans votre cours les notions associées : solution/solvant/soluté, puis contemplez la dissolution d'un sucre dans une grande éprouvette)

- “acide” : ça pique !... Mais ce n'est qu'un point de vue macroscopique.

Les chimistes se sont rapidement aperçus qu'aux niveaux moléculaire et atomique, les espèces chimiques responsables de l'acidité d'un milieu avaient une propriété commune, elles avaient facilement tendance à se débarrasser d'une partie de leur structure : un ion  $H^+$ . On peut donc les noter AH et considérer qu'elles peuvent se transformer en  $A^-$ .

Il se trouve que l'ion  $H^+$  (ion oxonium) est très soluble dans l'eau.

Ainsi, une solution aqueuse est acide si, à cause de l'apport d'une espèce AH qui va facilement se dissocier en  $A^-$  et  $H^+$  elle contient beaucoup d'ions oxonium dissous (notés  $H^+_{(aq)}$ )

- “basique” : cette notion se définit en opposition à la précédente. Une espèce chimique est basique si elle a facilement tendance à rattrapper un ion  $H^+$ . On peut la noter  $B^-$  et considérer alors qu'elle peut se transformer en BH...

Une solution aqueuse basique contient donc très peu d'ions  $H^+_{(aq)}$ , car ils ont été fixés par l'espèce basique qui a été apportée dans cette solution.

#### Les indicateurs colorés

Un indicateur coloré est un groupe de deux (parfois plus) espèces chimiques dont les formules sont très proches mais qui ont toutefois une différence très marquée : leur couleur.

Malgré des structures apparemment très proches les deux formes d'un indicateur coloré sont de deux couleurs différentes.

L'indicateur se trouve sous une forme ou sous l'autre selon la nature du milieu dans lequel il se trouve.

De quelle “nature” parle-t-on ? La nature chimique... mais on attend des précisions.

Aujourd'hui, il s'agira de la nature acide ou basique du milieu dans lequel nous allons verser nos indicateurs.

Les indicateurs colorés que nous allons considérer ici sont des indicateurs colorés acido-basiques, c'est à dire qu'ils adoptent une forme ou une autre selon l'acidité du milieu.

Les deux formes de l'indicateur sont notées “InH” et “In<sup>-</sup>”. On reconnaît là deux formules qui peuvent représenter un acide (InH) et une base (In<sup>-</sup>).

Si l'on place un tel indicateur coloré dans deux milieux, l'un très acide, l'autre très basique, on a de fortes chances d'observer les deux couleurs correspondant aux deux formes, que l'on peut désormais appeler forme acide et forme basique.

On peut avancer un peu plus dans l'explication.

Si le milieu est acide, de nombreux ion  $H^+_{(aq)}$  sont présents dans la solution et sont susceptible de rencontrer la forme  $In^-$  de l'indicateur et de se fixer dessus. Cette forme ne sera donc pas présente dans la solution au contraire de la forme  $InH...$  La solution adoptera la couleur de  $InH_{(aq)}$ .

Si le milieu est basique, il n'y a quasiment pas d'ions  $H^+_{(aq)}$  en train de circuler librement dans la solution. Les structures  $InH$  apportées perdront facilement leur  $H^+$  (très soluble dans l'eau) et la forme majoritaire présente de l'indicateur sera  $In^-_{(aq)}$ ...D'où la couleur ! Cette deuxième explication est un peu incomplète ; quelques suppléments seront proposés pendant la séance : il faudra expliquer pourquoi il est si facile pour les ions  $H^+_{(aq)}$  d'exister...

### **Le principe de l'expérience des racines colorées**

C'est maintenant que l'expérience acquiert son caractère propre : nous allons lancer un grain d'indicateur coloré solide dans un milieu qui est constitué dans sa partie supérieure d'une solution aqueuse basique et dans sa partie inférieure de glycérol (nouveau solvant) acide.

Ces deux parties (la partie "eau" et la partie "glycérol") ont des points communs et sont, à priori, miscibles.

En fait, elles ne vont pas se mélanger...

Enfin, pas tout de suite !

### **Le glycérol et l'eau**

Formule de l'eau, formule développée de l'eau :

Interactions intermoléculaires, liaisons hydrogènes, conséquences  
densité 1,0                      viscosité :  $1,002 \cdot 10^{-3}$  Pa.s

Formule développée du glycérol :

Le glycérol est totalement miscible avec l'eau (écouter explications)

MAIS :                      densité 1,26  
   viscosité 1,49 Pa.s

Il va **donc** être possible de verser de l'eau sur du glycérol sans qu'il y ait tout de suite mélange et obtention d'un liquide homogène, à condition de procéder délicatement (*voir démonstration*) et de laisser le récipient au repos.

Décrire l'aspect du milieu liquide obtenu.

Rappelons que notre "eau" a été préparée : elle est basique.

Notre glycérol aussi : il est acide.

Lâchons donc quelques (gros) grains d'indicateurs colorés au-dessus de notre récipient et observons...

## Annexe

- Pourquoi obtient-on deux phases?

C'est le principe de l'expérience. Il faut créer une différence de densité entre les phases acide et basique pour qu'elles ne se mélangent pas.

- Quelles sont les propriétés intéressantes du glycérol?

Le glycérol est plus dense que l'eau. En l'ajoutant (massivement) dans la solution acide, on assure la différence de densité dont on a besoin.

- Comment interpréter les couleurs?

Les grains d'indicateurs colorés ajoutés traversent les deux phases en laissant des traces colorées derrière eux : couleur "In<sup>-</sup>" dans l'eau basique puis couleur "InH" dans le glycérol acide.

- Que se passe-t-il si on laisse les solutions au contact longtemps?

On observe que la différence entre les deux phases s'estompe. La diffusion tend à ramener le système vers l'équilibre. Conclusion, les belles choses sont loin de l'équilibre! Soyez turbulents, et lisez donc La fin des certitudes d'Ilya Prigogine (prix Nobel de chimie, et spécialiste de la physique hors-équilibre).

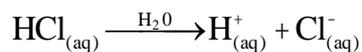
### **Prolongement : expérience du jet d'eau (semaine 2)**

Un protocole de cette expérience vous est proposé, vous devrez expliquer le phénomène observé à l'aide des notions présentées précédemment.

- Un ballon de verre a été rempli de chlorure d'hydrogène gazeux.
- Au niveau du col du ballon, on a adapté un bouchon équipé d'un tube (effilé coté intérieur) qui est pour l'instant fermé coté extérieur.
- On place le ballon en position retournée dans une bassine pleine d'une eau (neutre) légèrement teintée avec un indicateur coloré (de l'hélianthine, jaune en milieu basique, neutre ou légèrement acide, rose en milieu nettement acide).
- On ouvre délicatement le tube et on laisse rentrer un peu d'eau... Un phénomène spontané est observé.

Donnée supplémentaire :

- Le chlorure d'hydrogène HCl est très soluble dans l'eau et sa dissolution s'accompagne d'une dissociation complète des molécules dissoutes selon la réaction :



- Lorsqu'un gaz se dissout rapidement dans un liquide, la pression de la phase gazeuse diminue nettement.

**Travail : Présenter les phénomènes observés (« jet d'eau », changement de couleur) à l'aide de schémas annotés et expliquez-les.**

## II Réaction oscillante.

### 1) Présentation (la réaction de Briggs-Rauscher) *(film en illustration)*

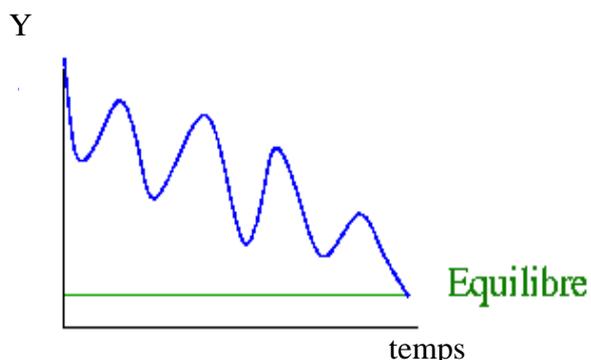
En 1917, à Berkeley, William C. Bray et son étudiant A. L. Caulkins observèrent que lors de la décomposition de l'eau oxygénée  $H_2O_2$  (en dioxygène  $O_2$  et en eau  $H_2O$ ) catalysée par l'ion iodate  $IO_3^-$ , le dégagement de dioxygène n'était pas régulier. L'intensité de ce dégagement **oscillait** entre des valeurs extrêmes. (on constatait toutefois une atténuation globale du phénomène au cours du temps...)

En 1973, deux professeurs (Briggs et Rauscher), à la recherche d'une expérience de chimie amusante, eurent l'idée de reproduire la réaction de Bray en présence d'amidon qui prend une teinte foncée lorsqu'il est associé à du diiode  $I_2$ .

Pourquoi  $I_2$  ? Parce qu'il s'agit de l'un des sous-produits de la réaction associés à l'intervention du catalyseur  $IO_3^-$ . (on a bien repéré la présence de l'élément iode, I, dans la formule de l'iodate)

Le graphe ci-dessous permet d'avoir une vision simplifiée de ce qui se produit : en ordonnée une grandeur Y qui pourrait représenter le débit (un volume dégagé par seconde, par exemple) de dioxygène dégagé, en abscisse le temps qui passe...

... A l'arrivée, un état final que les chimistes appellent "équilibre". (ici, c'est très simple : il n'y a plus de  $H_2O_2$  à décomposer, la transformation chimique s'arrête)



La transformation chimique est visible, l'évolution semble complexe, pourtant la réaction associée a été présentée par une équation très simple :



Mais que se passe-t-il au juste ?

En quoi consiste, concrètement, au niveau moléculaire, une transformation chimique ?

Autrement dit, peut-on élucider le **mécanisme** de notre réaction ? C'est à dire décrire avec précision quelles espèces se cognent entre-elles, quelles liaisons chimiques sont cassées, quelles autres liaisons sont formées, comment ces phénomènes s'enchaînent-ils ?

Peut-on présenter une succession d'**actes élémentaires** qui permettrait d'expliquer l'évolution observée et qui respecterait le **bilan de la réaction chimique** considérée ?

*(en plus de la discussion qui a lieu pendant la séance, quelques pistes de réponses sont proposées en annexe page 3)*

## 2) L'expérience

### Matériel :

Sur une paillasse collective :

- Solutions A, B, C ;

(les contenus de ces solutions sont décrits plus loin, elles ont été préparées à partir des produits suivants : peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  à 30% (liquide), iodate de potassium (solide), acide sulfurique concentré à  $6 \text{ mol.L}^{-1}$  (liquide), acide malonique (solide), sulfate de manganèse (solide), iodect (solide) et de l'eau déminéralisée.

- Eprouvettes ;

Sur votre paillasse : 4 béchers notés A, B, C et M ; un couvercle transparent.

Vous disposez de trois solutions A, B, et C qu'il va falloir prélever et mélanger selon un protocole précis.

La solution A contient des ions iodates  $\text{IO}_3^-$  en solution aqueuse acidifiée par de l'acide sulfurique.

La solution B contient le peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

La solution C contient l'acide malonique  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$ , du sulfate de manganèse dissous ( $\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}$  et  $\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$ ) et un indicateur de présence de diiode. (ce sera de l'Iodect, qui donnera une teinte bleue foncée si  $\text{I}_2$  (le diiode) se forme au sein de notre mélange)

### Mode opératoire :

Prélever avec application 50 mL de solution A et les verser dans votre bécher "A".

(apport de 0.65 mL d'acide sulfurique et de 2.2 g d'iodate de potassium)

Prélever avec application 50 mL de solution B et les verser dans votre bécher "B".

(apport de 21 mL de peroxyde d'hydrogène à 30%)

Prélever avec application 50 mL de solution C et les verser dans votre bécher "C".

(apport de 0.8g d'acide malonique, 0.16g de sulfate de manganèse et 1g d'iodect dans 50ml d'eau.

Les prélèvements se font avec des éprouvettes graduées disposées devant les flacons collectifs. Attention, pas de mélanges d'éprouvettes ! Veillez à bien verser la solution "A" dans une éprouvette "A", etc.

Mélanger les solutions A et B dans le bécher M. Agiter quelques secondes...

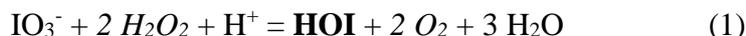
Ajouter C.

Déclencher le chronomètre et filmer. (eh oui, avec le téléphone mobile...)

Un fois l'expérience lancée, penser à recouvrir le bécher M avec le couvercle transparent. (il est possible que vers la fin de l'évolution oscillante on observe la formation de vapeurs de diiode (toxiques et de couleur légèrement violacée)

### 3) Annexe : à propos du mécanisme de la réaction de Briggs-Rauscher

Le mécanisme associé est complexe, en voici une sorte de résumé très, très simplifié, faisant apparaître une espèce essentielle pour l'aspect visuel de la réaction : **le diiode I<sub>2</sub>**.



(en italique la réaction proprement dite :  $\text{H}_2\text{O}_2$  se décompose en  $\text{O}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  :  $2 \text{H}_2\text{O}_2 = 2 \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ )

Il y a une espèce chimique particulière, HOI, qui est formée dans la partie (1) et consommée (dans la partie (2)).

**Mais où est I<sub>2</sub> ??** (c'est cette espèce qui est censée donner de la couleur à notre expérience...)

N'oublions pas qu'il s'agit d'une version très très simplifiée du processus réactionnel.

Voici donc un début d'explication : la formation de HOI - étape (1) - entraîne en fait celle de I<sub>2</sub> (selon un processus que nous avons choisi de ne pas présenter dans notre résumé), la couleur bleue peut alors être observée.

Le HOI formé dans l'étape (1) peut être consommé en réagissant avec de l'acide malonique selon l'étape (2). Cela va entraîner une consommation de I<sub>2</sub>. Il pourra donc y avoir disparition de la couleur caractéristique de I<sub>2</sub>.



On s'aperçoit en fait que si l'on veut tout expliquer, on doit se confronter à une succession effarante d'étapes (probablement plus d'une quinzaine !), On n'insistera donc pas dans ce sens.

Des détails dans :

*“Chemical Demonstrations: v. 2: A Handbook for Teachers of Chemistry”  
de Bassam Z. Shakhshiri*

**DONC :**

**La réaction avance, inexorablement, mais selon deux chemins qui l'emportent alternativement l'un sur l'autre. L'un de ces deux chemins passe par la formation de diiode I<sub>2</sub>, l'autre par sa consommation...**

On pourrait résumer tout cela en proposant :



Mais ce serait trop simplifier et, peut être, commencer à faire fausse route...

**IV – Des étincelles DANS un liquide !!!**

(plutôt “entre deux liquides”)

Matériel:

1 éprouvette graduée de 100ml, 1 bassine, 1 pipette de 20ml, pro-pipette, spatule, lunettes de protection.

Produits:

Acide sulfurique concentré, éthanol à 95%, permanganate de potassium solide.

L'expérience :

- Remplir la bassine d'eau froide. Verser entre 15 et 20mL d'acide sulfurique dans l'éprouvette graduée (**ATTENTION : TRÈS CORROSIF**).
- Rajouter délicatement 10ml d'éthanol (sans mélanger les deux liquides, l'éthanol, moins dense et moins visqueux, doit impérativement rester au-dessus).
- Introduire quelques cristaux de permanganate de potassium. Observer...
- Eventuellement faire tourner légèrement le milieu...
- Si la réaction s'emballe (les vapeurs d'éthanol au dessus du liquide prennent feu), placer l'éprouvette dans la bassine afin de refroidir son contenu.
- Pour arrêter la réaction, verser le contenu de l'éprouvette dans le cristalliseur.

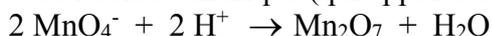
Quelques explications :

- Quelle réaction provoque les étincelles?

C'est l'oxydation de l'éthanol (en acide éthanoïque) par le manganèse VII :

- Quel est le produit vert?

C'est, bien sur, l'heptoxyde de dimanganèse  $Mn_2O_7$ , produit de la réaction (acide-base) de l'ion permanganate avec l'acide sulfurique (qui apporte des  $H^+$ ) :



- Que se passe-t-il ensuite ? L'eau est oxydée par l'heptoxyde, et des bulles d'oxygène se forment.
- Pourquoi remonte-t-il alors qu'il a une densité (2,396) supérieure à celle de l'acide sulfurique (1,83) et qu'initialement on a bien vu les paillettes de permanganate de potassium (densité environ égale à 2) descendre dans les deux liquides (éthanol puis acide sulfurique) ?

Les bulles de  $O_2$  formé par la réaction s'accrochent aux particules solides (et les font remonter. C'est rusé!

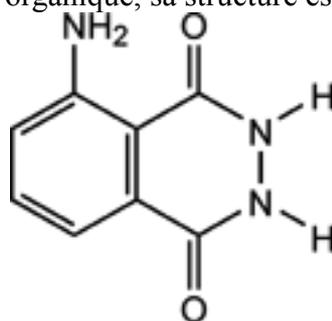
- Pourquoi y a-t-il émission de lumière?

L'oxydation de l'alcool étant très violente, on obtient un manganèse II dans un état électronique excité, qui « relaxe » en émettant de la lumière .... ????????????

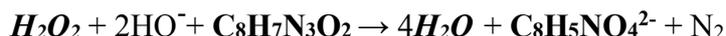
## V L'oxydation du luminol en milieu basique, c'est chimiluminescent !

(ça flashe, quoi...)

Le luminol est une molécule organique, sa structure est à base de chaîne d'atomes de carbone.



Il peut être oxydé en milieu basique par du peroxyde d'hydrogène (ou eau oxygénée  $H_2O_2$ ) :



Les ion hydroxyde  $HO^-$  sont les représentants du milieu basique ;

$C_8H_7N_3O_2$  : le luminol ;

$C_8H_5NO_4^{2-}$  : l'ion 6-aminophthalate produit de l'oxydation du luminol.

On remarque que l'oxydation du luminol s'accompagne d'un décrochage d'une molécule de diazote  $N_2$ .

Cette réaction peut être plus ou moins rapide selon la concentration des espèces chimiques mélangées et grâce à l'apport d'un **catalyseur** (une espèce qui accélère la réaction, qui aide, mais qui n'est pas globalement consommée), ici le catalyseur est l'ion «  $Fe^{3+}$  arrangé » (voir annexe).

**Ce que cette transformation a d'original, c'est que lorsque le produit se forme (le dianion 6-aminophthalate), il est porteur d'un trop plein d'énergie, il est dans un état dit « excité ». Il va retrouver un état stable, en libérant de l'énergie...**

### ... lumineuse !?!?

Nous réaliserons cette réaction dans deux conditions différentes, de façon à observer d'une part une chimiluminescence « lente » et d'autre part une chimiluminescence « rapide »

**Toutes les solutions sont à manier avec précaution et l'ensemble sera par la suite impérativement versé dans le bidon « BASES ». Blouse et lunettes de protection strictement obligatoires.**

*Une fois les réactifs prélevés, les deux manipulations se feront dans l'obscurité.*

Mode lent :

- Dans un premier bécher, prélever 40 mL de solution  $A_1$  (contient le luminol);
  - Dans un deuxième bécher, prélever 40 mL de solution  $B_1$  (contient  $H_2O_2$  et le catalyseur) ;
  - Dans une capsule, placer un grain de soude (corrosif, ne pas toucher avec les doigts) ;
  - mélanger les contenus des deux béchers dans un erlenmeyer...
- ... éventuellement rajouter le grain de soude...

Mode rapide :

- Dans un premier bécher (le plus grand) , prélever 40 mL de solution  $A_2$  (contient le luminol) ;
- Dans un deuxième bécher, prélever 40 mL de solution  $B_2$  (contient  $H_2O_2$  et le catalyseur) ;
- verser petit à petit, par portions, la solution  $B_2$  dans le bécher contenant  $A_2$ .

## Annexes :

### Le catalyseur

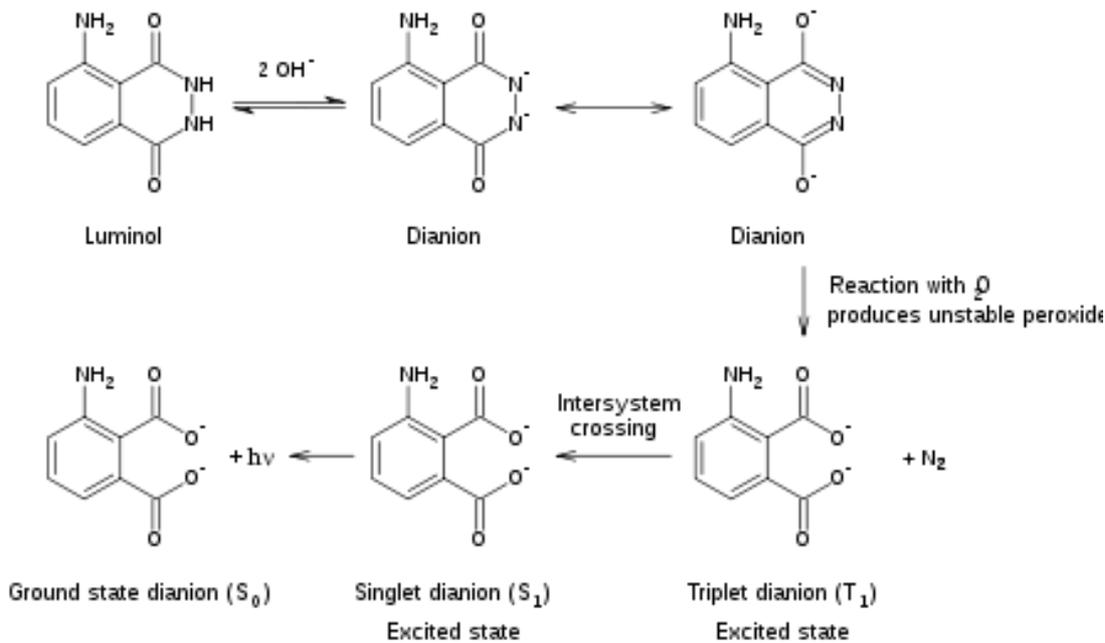
Le  $\text{Fe}^{3+}$  arrangé : il s'agit d'un ion complexe, c'est à dire d'une association d'un ion central, ici  $\text{Fe}^{3+}$ , autour duquel se sont greffés des espèces appelés ligands, riches en électrons. Ici, il y a six ligands et ce sont des ions cyanure  $\text{CN}^-$  ! Eh oui, c'est pour cela qu'il ne faut pas basculer en milieu acide, car on pourrait former de l'acide cyanhydrique, violemment toxique. C'est aussi pour cela que tout le monde se rincerá abondamment les mains à l'issues de la séance.

La formule du complexe :  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ .

Il existe un autre catalyseur de type «  $\text{Fe}^{3+}$  arrangé »... dans le sang ! Mais oui, les experts ! la détection de traces de sang par chimiluminescence ! C'est donc cela !

(toutefois ce n'est pas le même ion complexe de  $\text{Fe}^{3+}$ , ce n'est pas le même ligand...)

### Proposition de mécanisme détaillé :



## VI Couleur des solutions aqueuses

*(couleur des espèces dissoutes en solution aqueuse)*

## 1) Introduction : la solvation, le complexe de coordination

*Les schémas présentés par le professeur sont à reproduire ci-dessous...*

## 2) Dissolutions des ions cuivres $\text{Cu}^{2+}$ du sulfate de cuivre :

- dans l'eau (contient des molécules  $\text{H}_2\text{O}$ ) ;
  - dans de l'eau salée (contient des molécules  $\text{H}_2\text{O}$ , ainsi que pas mal d'ions chlorures  $\text{Cl}^-$  et d'ions sodium  $\text{Na}^+$  dissous) ;
  - dans de l'acide chlorhydrique (contient des molécules  $\text{H}_2\text{O}$ , ainsi que pas mal d'ions chlorures  $\text{Cl}^-$  et d'ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  dissous) ;
  - dans de l'acide nitrique (contient des molécules  $\text{H}_2\text{O}$ , ainsi que pas mal d'ions nitrates  $\text{NO}_3^-$  et d'ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  dissous) ;
  - Dans une solution de nitrate de potassium (contient des molécules  $\text{H}_2\text{O}$ , ainsi que pas mal d'ions nitrates  $\text{NO}_3^-$  et d'ions potassium  $\text{K}^+$  dissous)
  - dans de l'ammoniaque (contient des molécules  $\text{H}_2\text{O}$ , ainsi que pas mal de molécules d'ammoniac  $\text{NH}_3$  dissoutes) .
- Réaliser les différentes dissolutions dans des tubes à essais (instructions pendant la séance).
- Présenter ci-dessous et au dos de la feuille les résultats (couleurs, observées, dessins des différents complexes de coordination) et les commentaires.

### 3) Dégradé de couleur à l'aide d'éthylènediamine.

#### **Dégradé vert-bleu-violet.**

*Matériel:*

*1 éprouvette de 250ml, 2 béchers de 250ml, 2 pipettes de 5ml, propipette, agitateur en verre, spatule.*

*Produits:*

*Chlorure de sodium, dichlorure de nickel, acide chlorhydrique concentré, éthylènediamine.*

- dans un flacon n°1, on a préparé une solution acidifiée d'éthylène diamine (voir formule) ;*
- Dans un autre flacon, on dispose d'une solution de dichlorure de nickel. Cette solution est par ailleurs elle aussi acidifiée et saturée en sel, ce qui lui donne une densité clairement supérieure à celle de la solution du flacon n°1.*
- Dans une éprouvette, verser le contenu du flacon n°2... Laisser reposer.*
- Rajouter délicatement et par dessus sans mélanger (on commence à avoir l'habitude) le contenu du flacon n°1.*
- Poser l'éprouvette et agiter doucement avec un mouvement de rotation horizontal.*

- Pourquoi les solutions ne se mélangent-elles pas?*

*Le sel ajouté dans la deuxième solution lui confère une densité supérieure.(mais c'est aujourd'hui un phénomène moins marqué que pour les situations des séances précédentes*

- A quoi est due la couleur verte?*

*C'est l'ion nickel II qui est vert pomme.*

- A quoi sont dues les couleurs violettes et bleue?*

*L'ion nickel II forme en solution des **complexes octaédriques**: il offre six sites d'accrochage. L'éthylènediamine est un ligand **bidendate**. On peut donc accrocher un, deux ou trois ligands sur le nickel, les sites restants étant occupé par des molécules d'eau. Le principe de l'expérience est de superposer une solution d'ions libres (nickel II hydraté par six molécules d'eau) avec une solution de complexes avec trois ligands. Par diffusion, on va former les complexes à deux et un ligands. Donc, compte tenu de l'ordre des couleurs du dégradé obtenu, le violet est le complexe à trois ligands, le bleu vient des complexes à deux et un ligands.*

On essaie de dessiner ces complexes ??

### 4) Dissolution de I<sub>2</sub> dans l'eau et dans le cyclohexane

*Présenter ci-dessous l'expérience ainsi que les conclusions que l'on doit en tirer.*

5) Le cocktail « perroquet » ou « arc en ciel », c'est vous qui décidez.

On a versé de l'eau de dibrome (danger) dans du ketchup ...

*Présenter ci-dessous l'expérience ainsi que les conclusions que l'on doit en tirer.*

Expliquer en quoi cette expérience n°5 est différente des précédentes.

**VII – L'eau est-elle stable ?**

Que signifie cette question ?

## L'eau est-elle une espèce chimiquement stable ?

Est-ce plus clair ?

- La molécule  $H_2O$  a-t-elle tendance à se transformer (chimiquement) spontanément ?

*Lors d'une transformation chimique, les éléments sont conservés, mais les molécules initialement apportées se cassent partiellement ou totalement et de nouvelles molécules, caractéristiques de nouvelles espèces chimiques, sont obtenues. Les transformations chimiques consistent en des modifications des couches électroniques externes des atomes, ions ou molécules.*

- Dans quelle conditions considère-t-on l'éventuelle transformation spontanée de  $H_2O$  ?

- L'eau peut elle réagir spontanément avec d'autres espèces chimiques ?

***Stop ! Chaque question semble en appeler une autre et, en voulant préciser, nous ouvrons des portes vers un domaine de plus en plus vaste.***

Nous décidons de restreindre le champ de réflexion :

Nous considérerons l'eau « classique », c'est à dire en milieu ouvert, à l'air ambiant (environ 25 °C, pression dite « atmosphérique »), confrontée à rien d'autre qu'elle même ou que les constituants principaux de l'air : le dioxygène  $O_2$  et le diazote  $N_2$  à l'état gazeux.

Dans ces conditions, l'eau semble vraiment stable, elle est là, elle reste autour de nous, elle constitue notre principal solvant, sans se transformer chimiquement. Certes, il peut lui arriver de se solidifier (glace) ou de se vaporiser, mais elle garde sa constitution moléculaire, chimiquement ça n'a pas l'air de bouger spontanément.

*Modifions la question :*

Peut-on déstabiliser de l'eau ? (sans apport d'autres espèces chimiques, rappelons-le)

Peut-on **forcer** les molécules d' $H_2O$  à se transformer ?

Apportons bêtement de l'énergie à de l'eau classique, avec une allumette...

Elle prend feu ?

Non ?

Pourquoi ?

*La molécule d'eau n'est pas constituée d'éléments qui font d'elle un bon combustible... Si nous nous rappelons nos années de collège, nous savons même qu' $H_2O$  est l'un des produits de la combustion des hydrocarbures.*

Apportons lui de l'énergie autrement : on la chauffe... mais à l'air libre, elle va bouillir à 100 °C et se disperser en  $H_2O_{(vapeur)}$ , mais sans que les molécules d'eau aient été transformée en d'autres molécules, elles se sont justes dispersées à force de s'agiter de plus en plus fort avec l'énergie apportée par le chauffage.

On lui balance une décharge électrique... C'est pas bête, ça...

*Présentez le dispositif expérimental et la première expérience réalisée.*

Proposez une interprétation de ce qui se produit...

*Vous disposez d'indices qu'il faut accepter ou comprendre :*

- *dans l'eau liquide, le courant peut passer, mais pas comme dans les métaux, pas grâce à des électrons dits « libres », pouvant se balader hors de l'influence de noyaux atomiques...*
- *On ne fait qu'envoyer de l'électricité qui se transmet à l'eau par les deux électrodes. Donc d'un côté on fournit des électrons, et de l'autre côté, il faut que l'eau les rende, puisque visiblement le courant passe !*
- *L'eau se transforme en gaz aux deux électrodes. Ce gaz, ou ces gaz, ne peuvent pas être constitués de molécules ou d'atomes d'éléments autres que H et O, vu qu'il n'y a rien d'autre dans l'eau placée entre les deux électrodes.*

Révélation, synthèse des indices précédents :

**Aux deux électrodes l'eau se transforme (formation de gaz), soit en fixant des électrons, soit en libérant des électrons... Mais, mais... nous savons ! Il va y avoir oxydation de H<sub>2</sub>O d'un côté avec libération d'électrons et réduction de l'eau de l'autre côté avec fixation d'électrons.**

*Suite des indices :*

- *Nous savons où se trouvent les pôles + et - du générateur qui fournit l'électricité à l'eau, nous pouvons donc deviner par où arrivent les électrons (chargés négativement) et donc où se réalise la réduction de l'eau.*
- *Nous en déduisons que c'est sur l'autre électrode que se réalise l'oxydation...*
- *Nous avons triché, nous avons clairement identifié un des deux gaz ...*

Votre réponse ici :

**Deuxième expérience** : même dispositif, sauf que les deux gaz sont récupérés dans un même tube. Lorsque le tube est entièrement rempli de mélange gazeux, on présente une flamme...

Commenter le résultat en essayant de revenir sur la notion de stabilité (stabilité de l'eau, stabilité du mélange gazeux, ...)

*Supplément : les piles à hydrogène.*

- Peut-on réaliser la même transformation (de l'eau en ses deux gaz) en apportant l'énergie autrement ?

- En pressant ?

### **Stabilité de l'eau, deuxième partie**

L'eau peut-elle se transformer autrement (qu'en ses deux gaz  $O_2$  et  $H_2$ ) ?

(de nouveau nous considérerons cette nouvelle transformation sous deux points de vue : peut-elle avoir lieu spontanément ? Peut-on la forcer ? Comment ?)

Aujourd'hui, pas d'expérience. Juste une énigme à résoudre :

## **l'eau est elle stable dans le cadre des réactions acide base ?**

*Je bois un verre d'eau... suis-je en train d'ingérer des molécules  $H_2O$ ,  
ou plutôt un mélange d'ions  $HO^-$  et  $H_3O^+$  ?*

### Pistes de travail :

- Se rappeler ce qu'est un acide, une base.
- L'eau peut-elle être un acide ? Une base ? Les deux ?
- Quelle réaction acide-base peut avoir lieu dans l'eau pure ?
- Conclusion ?

### Outils de travail :

- Savoir écrire une équation de réaction acide base équilibrée ;
- Maîtriser les notions de mol, de quantité de matière, de concentration molaire, de masse molaire ;
- Utiliser la valeur du pH de l'eau pure.

### Aide :

**si le pH d'un milieu vaut x, alors la concentration molaire en ions oxonium  $H_3O^+$  dans ce milieu vaut  $10^{-x}$**

**Supplément** : stabilité et énergie d'un système.

### **VIII - Expérience récréative (professeur)**

Regardez mon cœur (de mercure) battre...

... Et expliquez le phénomène !

En considérant :

- des réactions d'oxydoréduction ;
- l'étalement d'une goutte liquide sur une surface solide ;
- des schémas du dispositif à différents stades du procédé ;

Indices :

- L'ion dichromate  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (aq), orangé, est un oxydant fort. S'il est réduit (parce qu'il s'est attaqué à une espèce réductrice), il se transforme la plupart du temps en ion chrome (III) vert.
- Le mercure Hg (métal liquide à température ambiante) est un réducteur et pourra facilement être oxydé en oxyde de mercure (II) HgO.
- Le fer  $\text{Fe}_{(s)}$  est encore plus réducteur, c'est à dire encore plus facile à oxyder.
- Si un oxyde métallique A réagit avec un métal B, c'est souvent pour former le métal A et l'oxyde du métal B.
- Un goutte de liquide s'étale différemment selon la nature de sa surface...

Annexes

**Dégradé vert-bleu-violet.**

Matériel:

1 éprouvette de 250ml, 2 béchers de 250ml, 2 pipettes de 5ml, propipette, agitateur en verre, spatule.

Produits:

Chlorure de sodium, dichlorure de nickel, acide chlorhydrique concentré, éthylènediamine.

Dans un bécher, verser 100ml d'eau, 1.7ml d'acide chlorhydrique et 4ml d'éthylènediamine (SOUS LA HOTTE, CORROSIF, RINCER EN CAS DE CONTACT). Dans un autre bécher, verser 100ml d'eau, 1.7ml d'acide chlorhydrique, 1.2g de chlorure de sodium et 2.4g de dichlorure de nickel.

Introduire le contenu du bécher dans l'éprouvette. Verser délicatement le contenu du premier bécher en essayant de ne pas mélanger les deux solutions. Agiter doucement pour homogénéiser horizontalement.