

Professor Ammar Tiri

University of Mustafa Ben Boulaid Batna2 – Algeria

Faculty of Technology

Department of Hydraulics

Cours d'Hydrochimie et Hydrogeochimie

Chapitre 1 : Rappel des bases chimiques

J'informe mes chers étudiants du master I ressources hydrauliques auquel ces cours sont détendus que les cours sont conformes aux programmes de la plaquette.

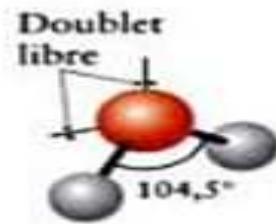
Ces cours sont basés sur des recherches bibliographiques sur internet et sur des ouvrages tels que (structure de la matière, chimie minérale, Rodier ... ect) l'intégralité de la bibliographie est citée à la fin de chaque cours.

Introduction

L'eau est une substance chimique constituée de molécules H_2O . Ce composé est très stable et néanmoins très réactif, et l'eau liquide est aussi un excellent solvant. Eau existe sous trois états solides, liquide et gazeux. Cette singularité est accompagnée d'anomalies au regard de ce que la chimie nous enseigne sur des composés chimiques analogues : son point d'ébullition, son point de fusion, sa chaleur de vaporisation et sa tension superficielle sont anormalement élevés. L'ensemble de ces propriétés suggèrent que sa cohésion est importante et qu'il existe donc un lien fort entre les molécules d'eau. Compte tenu de son caractère vital, de son importance dans l'économie et de son inégale répartition sur Terre, l'eau est une ressource naturelle dont la gestion est l'objet de forts enjeux géopolitiques.

La molécule d'eau

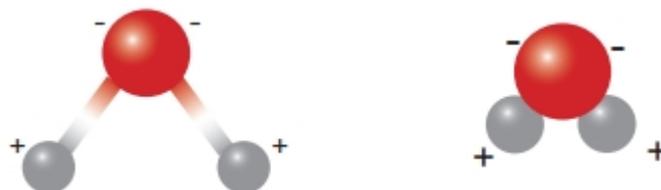
L'eau est un corps dont l'unité de base est une molécule, notée H_2O , formée d'un atome d'oxygène relié à deux atomes d'hydrogène par des liaisons covalentes : chaque atome d'hydrogène partage ainsi avec l'atome d'oxygène une paire d'électrons. L'assemblage d'atomes obtenu est non linéaire, formant un coude dans l'assemblage de H_2O : c'est la raison de la polarité de la molécule d'eau.



Représentation de la molécule d'eau
Source : P. Atkins, L. Jones, de Boeck 1997

Structure de la Molécule d'eau

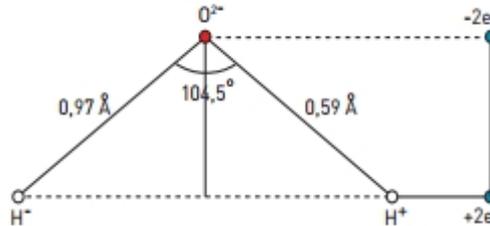
L'eau est un corps pur dont la molécule est composée de deux atomes d'hydrogène (H) reliés à un atome d'oxygène (O). Sa formule chimique est H_2O . Voici deux représentations de la molécule d'eau :



Les atomes sont formés d'un noyau porteur d'une charge électrique positive autour duquel gravitent des électrons porteurs d'une charge électrique négative. Dans une molécule d'eau, l'atome d'oxygène s'unit aux deux atomes d'hydrogène par l'intermédiaire de 2 liaisons

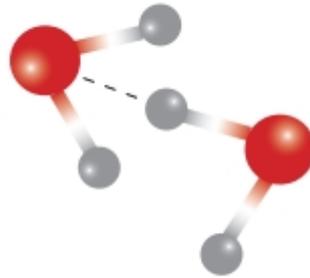
chimiques ou liaisons de covalence. Chaque liaison s'opère par la mise en commun d'électrons entre chaque atome.

L'angle O-H-O est voisin de 105° .



La molécule est électriquement neutre mais elle est polarisée car l'atome d'oxygène a tendance à capter plus fortement les électrons que l'atome d'hydrogène. En effet, la densité d'électrons est plus grande près du noyau d'oxygène que près des noyaux d'hydrogène.

A leur tour les molécules d'eau ont tendance à s'unir entre elles. Lorsque deux molécules d'eau sont en présence, elles ont tendance à s'unir par une liaison électrostatique entre un noyau d'hydrogène chargé positivement et le nuage électronique entourant le noyau d'oxygène. Cette liaison dite « liaison hydrogène » a tendance à réaliser l'alignement H-O-H. Elle confère à l'eau des propriétés particulières dans ses différents états, gazeux, liquide, solide.

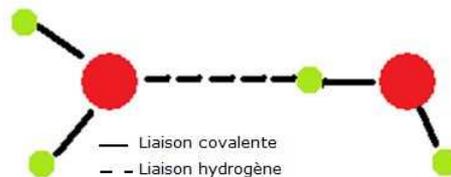


Dipolarité de la molécule d'eau

La répartition de ces charges dans l'espace donne son caractère polaire ou non à la molécule : Si le barycentre des charges positives et celui des charges négatives coïncident, la répartition des charges est symétrique et la molécule est qualifiée d'apolaire. Si les barycentres ne coïncident pas, il y a donc deux pôles distincts dans la molécule, dont les charges sont opposées.

Le moment dipolaire dans une molécule correspond au produit de la distance entre les pôles par la charge. Il se trouve que, dans la molécule d'eau, l'atome d'oxygène présente une charge partielle négative alors que les deux atomes d'hydrogène présentent une charge partielle

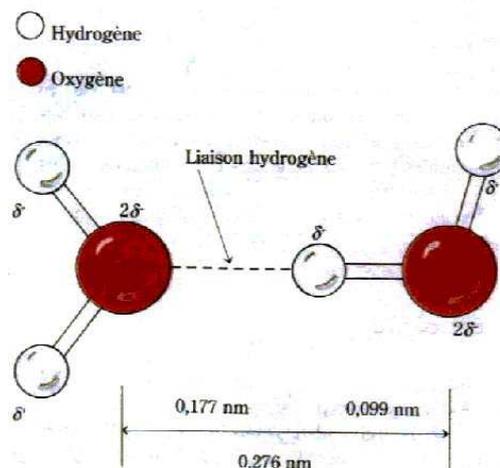
positive. Comme, d'autre part, dans la molécule d'eau, l'angle formé entre les deux tomes d'hydrogène par rapport à l'atome d'oxygène est ouvert ($104,45^\circ$), leur distance est relativement grande. La molécule d'eau est donc fortement polaire. Les molécules d'eau se lient entre elles du fait de cette polarité : les atomes d'oxygène électronégatifs attirant les atomes d'hydrogène électropositifs. Cette liaison électrique est appelée liaison hydrogène.



Représentation schématique de la liaison hydrogène

La liaison hydrogène

Pour ce qui concerne l'eau, la liaison hydrogène est donc une force intermoléculaire qui implique un atome d'hydrogène et un atome électronégatif, l'oxygène. L'eau joue pour elle-même le double rôle de donneur d'H et de récepteur d'H ; la possibilité d'établir 4 liaisons hydrogène par molécule d'eau rend puissante cette liaison intermoléculaire. C'est donc la liaison hydrogène qui rend compte des anomalies de l'eau en expliquant la force de sa cohésion intermoléculaire. La portée de cette liaison peut s'étendre à de grandes distances d'interaction et, dans les milieux condensés (liquide et solide), s'appliquer à tout le milieu.

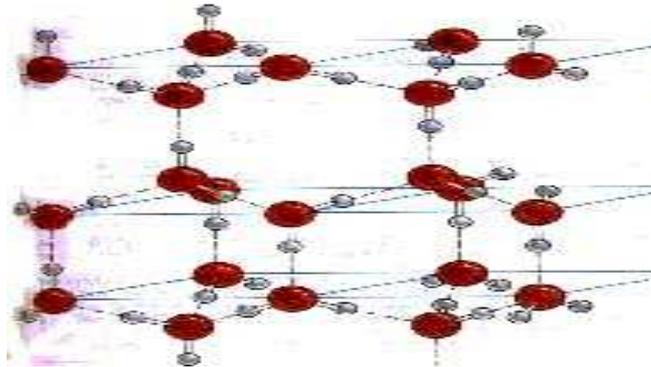


Eau liquide :

- ✓ 3/4 liaisons en moyenne
- ✓ Durée de vie : 10⁻⁸ à 10^{s-11}

Eau glacée :

- ✓ 4 liaisons H / molécule d'eau



Potentiel Hydrogène pH

Une autre opération chimique réalisable avec l'eau est sa dissociation en protons H⁺ et en ions hydroxyles OH⁻. La répartition entre les deux se mesure avec le pH (potentiel hydrogène). L'échelle va de 0 à 14 : plus on se rapproche de 0, plus l'eau est acide, plus on se rapproche de 14, plus elle est basique ou alcaline. L'eau est neutre lorsque son pH est à 7. Bien sûr, on utilise la notion du pH également pour mesurer d'autres substances que l'eau. L'eau joue un rôle très important dans toutes les réactions chimiques qui impliquent des matières chargées électriquement. La qualité d'une eau et son pH (potentiel hydrogène), le pH de l'eau est un facteur important dans le traitement et dans l'appréciation de l'eau il fait partie des propriétés chimiques de l'eau, comme par exemple la polarité particulière de l'eau qui rend possible la liaison hydrogène qui elle, est considérée comme source de la vie sur la Terre. Le pH donne une indication de l'acidité d'une substance. L'acidité est donc un des paramètres les plus importants des propriétés de l'eau. L'eau est un solvant pour presque tous les ions et le pH permet de comparer les ions les plus solubles dans l'eau.

La liaison Ionique

Elles s'établissent entre des charges électriques de signes opposés

- La force d'interaction est donnée par la loi de Coulomb :

$$E = \frac{Kq_1q_2}{r^2}$$

Notions de concentrations autour de l'ionisation de l'eau

La Molécule : entité stable constituée d'un nombre fini d'atomes la masse moléculaire est exprimée en Da.

Le Dalton est défini comme 1/12 de la masse d'un atome de C.

Soit égale à $1.66 \cdot 10^{-27}$ kg. Correspondance masse moléculaire → masse molaire

1Da → $1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

La mole exprime la qualité d'une substance. Une mole de molécule X contient $6.022 \cdot 10^{23}$ molécules X. $6.022 \cdot 10^{23}$ est le nombre d'Avogadro (N_A). La masse molaire est exprimée en gramme par moles ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Nombre d'Avogadro = $6,022 \times 10^{23}$	
Nombres de moles = $\frac{\text{Masse de X}}{\text{Masse molaire de X}}$	$n = \frac{m}{M}$ <p>g. mol. g. mol⁻¹</p>
Concentration molaire = $\frac{\text{Nombre de moles de X}}{\text{Volume}}$	$C = \frac{n}{V}$ <p>mol. mol. L⁻¹ L.</p>
Facteur de dilution = $\frac{C_i}{C_f}$	
Dilution $C_i \times V_i = C_f \times V_f$	
18	

Notion de la concentration autour de 'ion de l'eau

La concentration molaire est le nombre de moles /L

Masse molaire = nombre de g/mole, concentration massique = nombre de g/L).

En introduisant :

$$[H_2O] = 55.5 M \text{ (soit } 1000 \text{ g l}^{-1} / 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$K_{eq} = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

$$\text{Produit ionique de l'eau } [H^+] \times [OH^-] = 10^{-14} M^2$$

$$\text{Eau pure : } [H^+] = [OH^-] = 10^{-7} M$$

$$[H^+] \succ [OH^-] : \text{ solution acide}$$

$$[H^+] \prec [OH^-] : \text{ solution basique}$$

Echelle de pH

Le pH dans les milieux biologiques est exprimé en échelle logarithmique

$$pH = -\log_{10} [H^+]$$

$$[H^+] = 10^{-pH}$$

$$\text{alors l'eau pure } [H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ et le } pH = 7$$

$$pH \succ 7 : \text{ basique } [H^+] \prec [OH^-]$$

$$pH \prec 7 : \text{ basique } [H^+] \succ [OH^-]$$

$$1 \text{ unité pH } \leftrightarrow \text{ Facteur } 10 [H^+]$$

Acides et bases fortes

Acide fort et base forte : dissociation complète



$$[\text{Acide fort}] = [H^+]$$

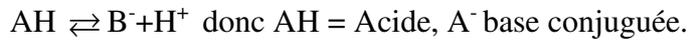
Alors que le pH de HCl (0.1M) \Rightarrow pH=1



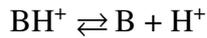


Acide et Base faibles : dissociation partielle

Acide faible



Base faible



BH^+ = Acid conjugué, B = base.

Constante d'équilibre de dissociation

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{B}^+]}{[\text{AH}]}$$

$$K_a = \frac{[\text{B}][\text{H}^+]}{[\text{BH}]}$$

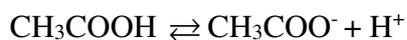
$$\text{pKa} = -\log K_a$$

Alors on retient que $\text{pH} = \text{pKa}$ implique que $[\text{A}^-] = [\text{AH}]$

- ✓ le pH est < au pKa plus la molécule retient son H^+
- ✓ le pH est > au pKa plus la molécule relargue son H^+

le pKa est faible + Acide est forte.

Acide acétique : $K_a = 1.76 \cdot 10^{-5} \text{M}$ soit $\text{pKa} = 4.75$



$$\text{pKa} = -\log K_a$$

$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]}$$

$$pK_a = -\log \frac{[A^-][H^+]}{[AH]}$$

Si $pH = pK_a$

Donc

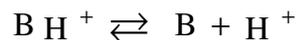
$$pK_a = -\log \frac{[A^-][H^+]}{[AH]}$$

$$pH = -\log [H^+]$$

$$-\log [H^+] = -\log \frac{[A^-][H^+]}{[AH]} \rightarrow [H^+] = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]} \rightarrow [AH] = [A^-]$$

Si $pH = pK_a$ l'acide faible est dissocié pour moitié

Acide conjugué (BH^+) d'une base faible B :



$$\text{On obtient : } K_a = \frac{[B][H^+]}{[BH^+]}$$

Pour l'ammoniaque, $pka = 9,25$



$$\text{Si } [NH_4^+] = [NH_3], pH = pK_a = 9.25$$

Relation d'Henderson-Hasselbalch:

$$\log K_a = \log \frac{[A^-][H^+]}{[AH]}$$

$$pH = pka + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$$

Pour une base faible:

$$pH = Pka + \log \frac{[B]}{[BH^+]}$$

Tracé rapide des courbes de titrage,

3 points particuliers:

$$[A^-] = [AH] \qquad pH = PK_a$$

$$[A^-] / [AH] = 10 \qquad pH = Pka + 1$$

$$[A^-] / [AH] = 100 \qquad pH = pka + 2$$

$$[A^-] / [AH] = 1 / 10 \qquad pH = pK_a - 1$$

$$[A^-] / [AH] = 1 / 100 \qquad pH = Pka - 2$$

.

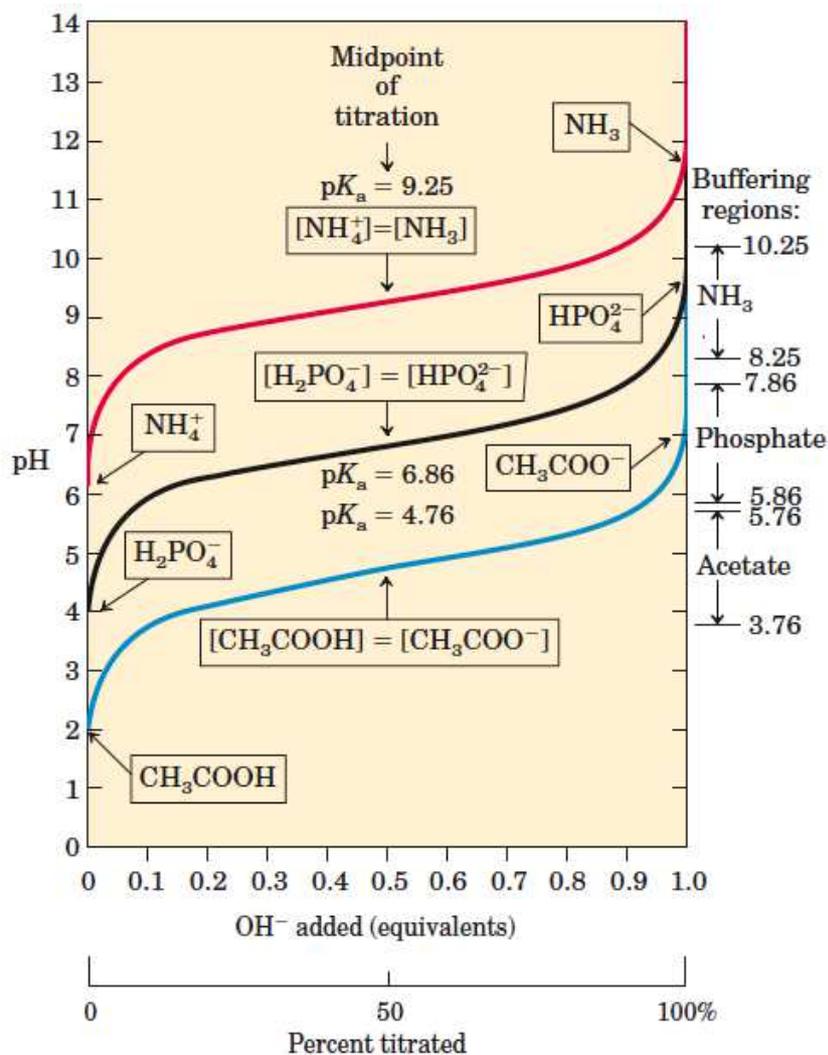


FIGURE 2-18 Comparison of the titration curves of three weak acids. Shown here are the titration curves for CH_3COOH , H_2PO_4^- , and NH_4^+ . The predominant ionic forms at designated points in the titration are given in boxes. The regions of buffering capacity are indicated at the right. Conjugate acid-base pairs are effective buffers between approximately 10% and 90% neutralization of the proton-donor species.

Tableau périodique des éléments Mendeleïev - 1869

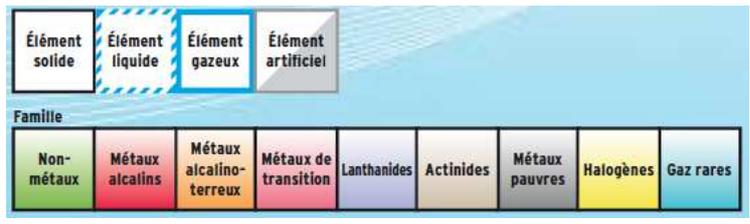
Numéro atomique → Z ← **Masse molaire atomique (g.mol⁻¹)**

Symbole atomique → X ← **Famille**

Nom

Dmitri Ioussovitch Mendeleïev (1834 - 1907) est un chimiste russe connu pour ses travaux sur la classification périodique des éléments. En 1869, il publia sa première version de son tableau périodique des éléments appelé «Tableau de Mendeleïev». Il déclara que les éléments chimiques pouvaient être arrangés selon un modèle qui permettait de prévoir les propriétés des éléments non encore découverts.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1 H Hydrogène																	2 He Hélium	
3 Li Lithium	4 Be Béryllium												5 B Bore	6 C Carbone	7 N Azote	8 O Oxygène	9 F Fluor	10 Ne Néon
11 Na Sodium	12 Mg Magnésium											13 Al Aluminium	14 Si Silicium	15 P Phosphore	16 S Soufre	17 Cl Chlore	18 Ar Argon	
19 K Potassium	20 Ca Calcium	21 Sc Scandium	22 Ti Titane	23 V Vanadium	24 Cr Chrome	25 Mn Manganèse	26 Fe Fer	27 Co Cobalt	28 Ni Nickel	29 Cu Cuivre	30 Zn Zinc	31 Ga Gallium	32 Ge Germanium	33 As Arsenic	34 Se Sélénium	35 Br Brome	36 Kr Krypton	
37 Rb Rubidium	38 Sr Strontium	39 Y Yttrium	40 Zr Zirconium	41 Nb Niobium	42 Mo Molybdène	43 Tc Technétium	44 Ru Ruthénium	45 Rh Rhodium	46 Pd Palladium	47 Ag Argent	48 Cd Cadmium	49 In Indium	50 Sn Étain	51 Sb Antimoine	52 Te Tellure	53 I Iode	54 Xe Xénon	
55 Cs Césium	56 Ba Baryum	57 La Lanthane	72 Hf Hafnium	73 Ta Tantale	74 W Tungstène	75 Re Rhenium	76 Os Osmium	77 Ir Iridium	78 Pt Platine	79 Au Or	80 Hg Mercure	81 Tl Thallium	82 Pb Plomb	83 Bi Bismuth	84 Po Polonium	85 At Astaté	86 Rn Radon	
87 Fr Francium	88 Ra Radium	89 Ac Actinium	104 Rf Rutherfordium	105 Db Dubnium	106 Sg Seaborgium	107 Bh Bohrium	108 Hs Hassium	109 Mt Meitnerium	110 Uu Ununium	111 Uuh Ununium	112 Uub Unbium	114 Uuq Unquatuorcentium		116 Uuh Unihexium		118 Uuo Unuoctium		
			58 Ce Cérium	59 Pr Praseodyme	60 Nd Néodyme	61 Pm Prométhéum	62 Sm Samarium	63 Eu Europium	64 Gd Gadolinium	65 Tb Terbium	66 Dy Dysprosium	67 Ho Holmium	68 Er Erbium	69 Tm Thulium	70 Yb Ytterbium	71 Lu Lutécium		
			90 Th Thorium	91 Pa Protactinium	92 U Uranium	93 Np Neptunium	94 Pu Plutonium	95 Am Américium	96 Cm Curium	97 Bk Berkélium	98 Cf Californium	99 Es Einsteinium	100 Fm Fermium	101 Md Mendélévium	102 No Nobelium	103 Lw Lawrencium		



Bibliographie

[fr.wikipedia.org > wiki > Électrolyse de l'eau](http://fr.wikipedia.org/wiki/Électrolyse_de_l'eau)

Bonin, Sylvie. *La grande aventure de l'eau*. Privat, 2001. 160 p.

Marie, Anne. *L'eau et votre santé*. Ambre, 2002. 287 p.

Danielle Baeyens-Volant, Pascal Laurent, Nathalie Warzée Chimie générale - 2e édition
Exercices et méthodes *Collection : Tout en fiches, Dunod* Parution : septembre 2019

Fabien Miomandre, Saïd Sadki, Pierre Audebert, Rachel Méallet-Renault *Méthodes et techniques instrumentales Electrochimie* - 4e édition

Jean Rodier L'analyse de l'eau - 10e éd. - E-book

Bernard Legube, Nicole Merlet In book : *L'analyse de l'eau Contrôle et interprétation* Edition : 10 Editors : Dunod Septembre 2016