

LG n°23 : L'eau solvant : solvation, ionisation

Prérequis :

- Forces intermoléculaires
- Acido-basicité
- Équilibres en phase aqueuse
- Potentiels thermodynamiques

Bibliographie :

- Gerschel
- Bottin-Mallet
- Atkins
- Huheey
- Bernard et Busnod

Introduction : L'eau est omniprésente : jusqu'à 75% des êtres humains et 99% de certains organismes !! La nature a su exploiter l'eau pour effectuer des réactions chimiques alors que les chimistes ont dû étendre leur palette de solvant pour solubiliser des composés neutres généralement peu solubles en milieu aqueux. On va donc voir pourquoi l'eau arrive à solubiliser certains composés et pas d'autres.

I L'eau : un liquide atypique

1 Structure, géométrie *Bottin-Mallet p8 Gerschel p210*

Distance, VSEPR, angle (comparaison avec CH_4 et NH_3), moment dipolaire (comparer avec d'autres solvants). L'eau s'inscrit dans un tétraèdre, on va voir l'importance de la géométrie tétraédrique au cours de la leçon.

2 Propriétés physiques

T_{eb} T_{fus} : commencer par la ligne de CH_4 pour aller vers les anomalies *Bottin-Mallet p10*, enthalpie de vaporisation, tension superficielle, viscosité *Atkins p1016-1019*, ϵ_r *Gerschel p70* comparer à d'autres solvants. Densité anormalement faible de la glace *Gerschel p214*.

○ Toutes ces données montrent une cohésion importante du liquide, cette cohésion est due aux liaisons H qui entraînent une organisation en tétraèdres du liquide qui forme une structure lâche quasi cristalline.

3 La liaison hydrogène

- L'hydrogène est lié à un atome plus électronégatif (revenir sur T_{eb} T_{fus} en montrant que pour C pas de liaison H mais pour N et O oui)
- Directionnelle : elle force l'organisation en tétraèdre
- Énergie de l'ordre de 10 à 40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Liée à des effets collectifs.

○ Maintenant qu'on a vu l'eau seule, on va voir ses interactions avec certains composés. Plus particulièrement pourquoi on arrive à solubiliser certains solides.

II Dissociation, ionisation

1 Dissociation

L'énergie de cohésion des cristaux ioniques est élevée et pourtant on arrive à les solubiliser. *Bottin-Mallet p18*, *Reichardt p14-17*. On doit chercher à diminuer les interactions électrostatiques. Comparaison des ordres de grandeur de l'énergie électrostatique et cinétique *Gerschel*, *Gerschel p82-83*, on montre qu'il y a le même ordre de grandeur, on va donc pouvoir dissocier les paires d'ions, l'eau est un solvant dissociant grâce à son ϵ_r élevé.

2 Pouvoir ionisant

L'eau est capable de former des ions, mais uniquement pour des liaisons H ou déjà fortement polarisées. Parler de l'acide acétique, définir le taux de dissociation. *Bottin-Mallet p27-29*

○ On a vu que l'on allait pouvoir former des ions ou casser des paires d'ions, mais ça n'explique pas le fait que l'on arrive à solvater des composés.

III La solvation

1 Composés ioniques

a *Aspects microscopiques*

Les interactions ions dipôles sont prépondérantes. *Gerschel p89-90* On peut voir que les "probabilités de présence" montrent une plage très faible de distance ou l'on a une forte probabilité de trouver un oxygène ou un hydrogène. Puis les maxima sont de plus en plus large pour tendre vers une valeur constante.

- Première couche de solvation : très organisée, nombre de molécules fixées bien déterminé mais celles-ci sont en échange rapide avec le reste de la solution (ce temps dépend de la taille et de la charge). *Gerschel p94-95*. L'orientation de l'eau dépend du type d'ion (interaction acide/base de Lewis)
- Deuxième couche de solvation : ordre orientationnel seulement, les dipôles s'alignent dans le champ.
- Continuum, bulk : variation continue des grandeur, disparition de l'ordre dû à l'ion.

b *Conséquences macroscopiques*

- mobilité, conductivité

Définition de la mobilité, lien avec la conductivité, loi de Kohlrausch pour un électrolyte fort et faible. *Atkins p 766-1019*. Mécanisme de Grothuss.

- enthalpie (libre) de solvation
cycle de Born-Haber *Bernard et Busnod p390-410-428-443*. Entropie de solvation (positive ou négative en fonction de la taille : destructurant du solvant pour gros ions, structurant pour petits ions fortement chargés). *Gerschel p 86-87*. Canaux à ions *Atkins p771*
- Solubilité
Huheey p 313

2 Composés neutres

Gerschel p256 Discussion sur les effets entropiques qui sont importants, parler du sucre (soluble car entropie moins importante que les liaisons H). Importance de la surface, des effets hydrophobes pour le repliement des protéines.

Conclusion : Résumé, problème de la compréhension du solvant, importance des simulations maintenant.