

SOMMAIRE

II- Propriétés de l'eau

1) Structure et interactions de l'eau

1.8- Eau et liaisons H (Diagramme de phases)

- a) eau à l'état solide
- b) eau à l'état liquide
- c) eau à l'état gazeux

2) Mobilité du proton

3) L'eau en tant que solvant

- 3.1- Solvant rédox
- 3.2- Solvant amphotère
- 3.3- Solvant complexant
- 3.4- Solvant remarquable
- 3.5- Solvant ionisant

II- Propriétés de l'eau

1) Structure et interactions de l'eau

Conclusion sur les liaisons hydrogènes:

Les caractères spécifiques de certaines molécules biologiques sont dues à l'existence des liaisons intermoléculaires de faible énergie ; la température au sein des êtres vivants n'autorisent pas les transformations très énergétiques.

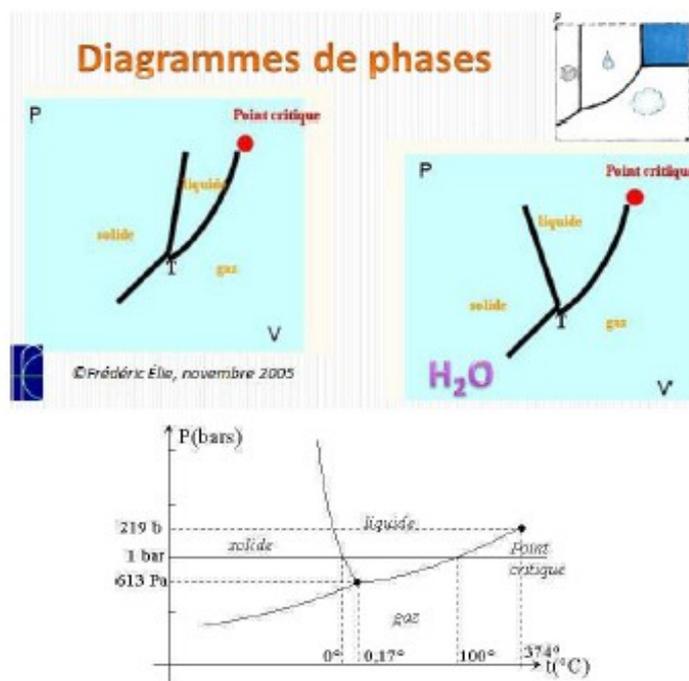
1.8- L'eau et les liaisons hydrogènes

Chaque molécule d'eau sera entourée de 4 voisines. Liaison sigma relie O et H.

En fonction des états physiques de l'eau :

- état solide : structure cristalline
- état liquide : structure pseudo-cristalline

Les différents états physiques de l'eau :



On a ce qu'on appelle les diagrammes de phase : c'est un graphe où on a la Pression en ordonnée et la Température en abscisse.

L'eau est un des très rares composés chimiques dont la pente de la courbe d'équilibre solide-liquide soit négative. Les atomes seront plus ou moins ordonnés selon la pression.

a) L'eau à l'état solide

Sous une pression de 1 bar, l'eau passe à l'état solide à 0°C et à l'état de gaz à 100°C.
Selon les conditions de P et de T, la glace possède plusieurs formes cristallines.
Sous 1 bar, ce sont les liaisons H qui sont responsables de la cohésion du cristal moléculaire.

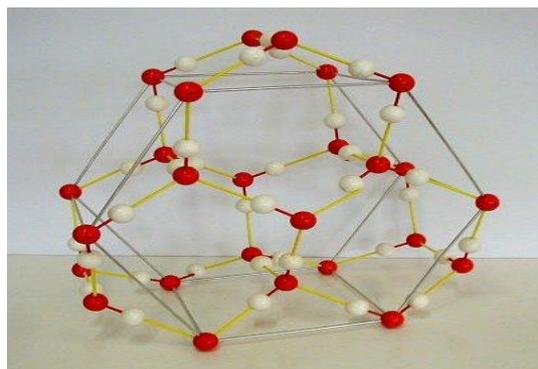
A 0°C et sous 1 atm, l'eau solide = glace de type I hexagonale ou I_h : 6 orientations sont possibles pour H_2O .

La liaison OH a une longueur de 0,97Å et 2 atomes de O de 2 molécules voisines sont distants de 2,7Å : le réseau est organisé.

A l'intérieur de ces mailles, on va avoir un espace inoccupé (« volume mort ») et c'est à cause de ce volume que la glace occupe un volume relativement élevé.

La structure creuse de la glace va lui permettre d'enfermer, lors de la solidification, dans des cages des composés gazeux ou liquides dont la taille s'adapte à ces cages. Ces composés sont des clathrates.

Ex : clathrate $M_8(H_2O)_{46}$: 8 cavités délimitées par 46 molécules et occupées par un composé M. (M = Ar, Cl_2 , SO_2 , CH_3Cl)



Notion de gaz hydrates

A une certaine P et à une certaine T, le CH_4 peut former avec l'eau des hydrates de méthane qui s'accumulent dans les sédiments.

On a une structure hexagonale de la glace, avec 1 atome d'oxygène par sommet et avec une structure cristalline « très aérée » d'encombrement supérieur à l'eau liquide (11cm³ de glace donnent 10cm³ d'eau de même masse).

La glace est donc un solide de densité inférieure à celle de sa forme liquide (exception à la règle générale !)

L'eau se dilate en se congelant.

Impact de l'anomalie de densité de l'eau sur l'écologie de notre planète

La glace, moins dense, flotte sur l'eau et joue le rôle d'un isolant qui protège les organismes d'une congélation fatale.

Capacité thermique : $c(\text{glace}) = 2 \text{ J/g/K} < c(\text{eau liquide}) = 4,2 \text{ J/g/K}$

La glace = barrière au refroidissement, protection des couches d'eau inférieures, elle rend la vie possible dans les zones les plus froides de la Terre.

On distingue de deux types de glace :

- Les icebergs : constitués d'eau douce, résultant de l'écoulement des glaciers polaires vers la mer
- Les banquises : produites par la congélation de la surface de la mer. Elles jouent un rôle important dans le bilan thermique de la planète.

Le plancton produit en abondance grâce aux glaces flottantes, est à la source de la chaîne alimentaire qui unit de manière dynamique les écosystèmes marin, fluvial et forestier.

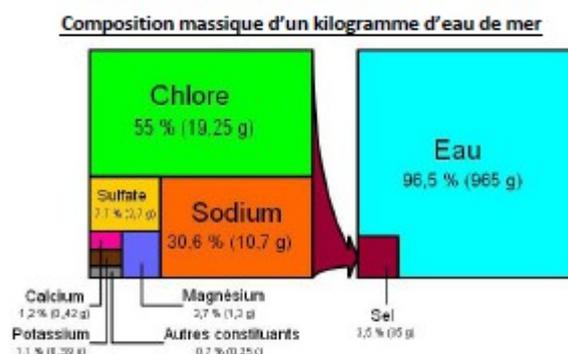
La température de congélation décroît avec la pression. La fusion a lieu à la base des glaciers, ce qui facilite leur déplacement.

La température de fusion de la glace diminue quand la P augmente (phénomène différent pour la plupart des autres corps solides !). Autrement dit, si l'on comprime la glace sans la réchauffer : elle fond.

Ce sont encore les liaisons hydrogènes qui sont à l'origine de ce phénomène : sous l'effet d'une compression, celles-ci s'affaiblissent et se tordent.

La liaison hydrogène disparaît lorsque la pression augmente → la glace devient plastique. C'est pourquoi les glaces de l'Antarctique et de l'Arctique s'écoulent vers la mer, créant des icebergs à leurs extrémités. Sans ce mécanisme, toute l'eau du globe finirait dans les régions polaires.

La salinité de l'eau de mer est en moyenne de 35g/kg.



La glace marine est formée par congélation de l'eau de mer

Ses propriétés sont différentes de la glace d'eau douce, puisque la température de congélation varie avec la salinité. En général la salinité de la glace marine est inférieure à 5 pour 1000.

Pour une eau de salinité 33 pour 1000, la formation de glace commence à $-1,8^{\circ}\text{C}$ → apparition de cristaux de glace pures dans lesquels sont enfermées des **poches de saumure**, tandis que la salinité de l'eau résiduelle augmente.

Les poches de saumure cristalliseront si la température continue à baisser.

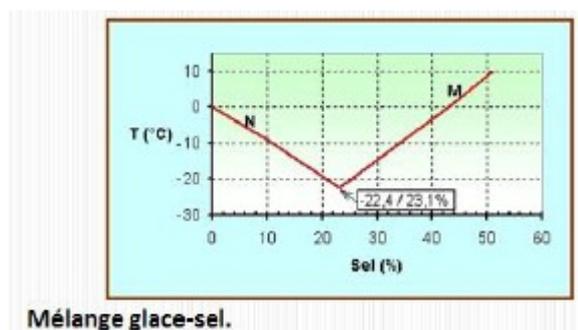
Par ailleurs, la glace marine présente une conductivité thermique très inférieure à l'eau pure => écran thermique naturel limitant le refroidissement des mers polaires.

La glace qui se forme au cours des hivers arctiques et antarctiques reste en surface alors que la saumure s'enfonce pour être remplacée par de l'eau plus chaude et moins salée.

Il se crée alors une eau très dense (très salée et très froide) qui va s'enfoncer très profondément

→ Lorsque la glace atteint une épaisseur de 2 à 3m, elle forme un écran protecteur qui isole l'océan et qui permet la vie.

Rq : voir schéma mélange glace-sel



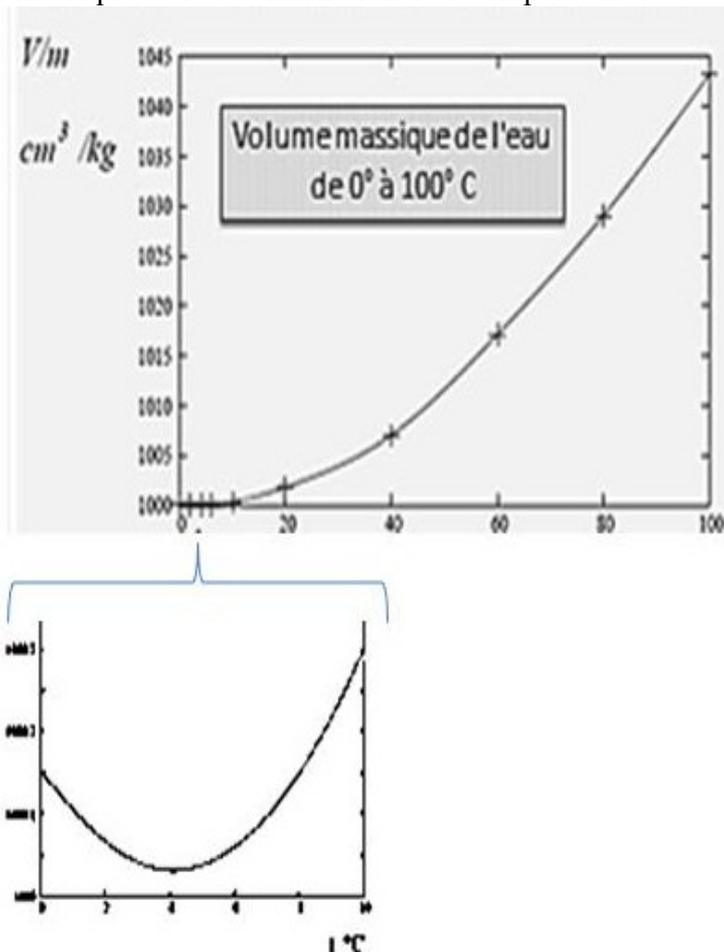
L'eutexie du mélange glace/chlorure de sodium a pour données $-22,4^{\circ}\text{C}$ pour 23,1% de sel, c'est donc la température minimale possible obtenu par les proportions de ce mélange.

- S'il y a moins de sel (cas du point N), la température atteinte est inférieure au seuil de $-22,4^{\circ}\text{C}$ → le mélange est saturée en glace
- S'il y a beaucoup de sel (cas du point M) → Solution saturée en sel et la température restera au-dessus du minima.

b) L'eau à l'état liquide

Quand T(fusion) atteinte, il y a une augmentation de l'agitation moléculaire. Rupture d'une partie des liaisons (énergie ou enthalpie dissociative d'environ 20 à 42kcal/mol). Les molécules sont moins contraintes de s'aligner et les espaces vides peuvent maintenant être occupés et comme la concentration moléculaire augmente, la densité augmente aussi.

Graphique du volume massique de l'eau en fonction de la température



A la température de fusion normale de la glace (0°C), il y a rupture d'une partie des liaisons H entraînant un tassement des molécules ce qui provoque une diminution du volume massique. Cette contraction se poursuit pour l'eau de 0°C à 4°C

A 3,98°C tous les espaces vides sont remplis : on dit que la densité est maximale.

Pour une température supérieure à 4°C, l'agitation thermique des molécules apporte une énergie supérieure à l'énergie de liaison : les molécules s'éloignent les unes des autres et le volume augmente. Ainsi, la dilatation thermique l'emporte sur le tassement des molécules mais il subsiste encore des liaisons H.

L'eau à l'état liquide forme un réseau de molécules unies par des liaisons H. L'agitation thermique est encore importante → ces liaisons peuvent se tordre.

Ce type de liaison est ainsi responsable des propriétés :

- de cohésion (espèce de film, les insectes peuvent marcher sur l'eau)
- d'adhérence
- de tension superficielle de l'eau.

Une des propriétés extraordinaires de l'eau

Les températures de fusion et d'évaporation sont très élevées pour un liquide qui n'est ni ionique, ni métallique et dont la masse molaire est faible.

Liquide dans le domaine de température où la vitesse des réactions catalysées est suffisamment importante.

Dans l'eau liquide, les molécules d'eau s'associent les une aux autres sous la forme de paquets de grande taille appelés « **clusters** ». Ces groupes sont reliés entre eux par l'intermédiaire de molécules d'eau indépendantes.

La taille des clusters dépend de la température de l'eau liquide :

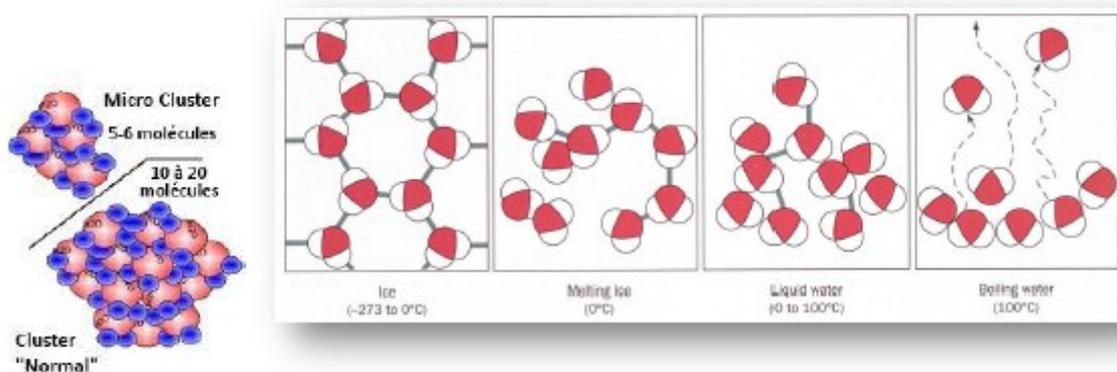
- entre 0°C et 3,98°C, les clusters rassemblent 90 molécules d'eau chacun
- à 70°C il n'y a plus que 25 molécules d'eau par cluster.

Ces clusters se font et se défont continuellement dans le temps de l'ordre de 2×10^{-11} s.

Si les clusters n'existaient pas dans l'eau, l'eau serait à l'état gazeux aux conditions normales.

En effet, sans eux, la température d'ébullition de l'eau serait de -20°C et celle de congélation de -100°C.

Ainsi grâce aux clusters, les températures de transitions de phase sont bien plus élevées, ce qui permet d'avoir de l'eau liquide sur la Terre.



Les clusters ont pour effet de nécessiter une plus grande énergie pour vaincre les liaisons intermoléculaires, ceci peut expliquer en partie la valeur relativement élevée.

Seulement 15% des liaisons hydrogènes sont rompues quand la glace est convertie en eau liquide.

Une autre propriété extraordinaire de l'eau

Chaleur spécifique élevée de l'eau liquide, plus de 2 fois supérieure à celle de la glace.

- Soit m = masse de pentane, il faut 3 fois la quantité d'énergie pour réchauffer la même masse m d'eau
- Soit m = masse de fer, il faut 10 fois la quantité d'énergie pour réchauffer la même masse m d'eau

Cela s'explique par l'absorption de la chaleur lors de la rupture des liaisons H

L'eau est peu compressible (comme tous les liquides), mais si l'eau était rigoureusement incompressible, le niveau de la surface des océans serait plus élevé de 30m.

Rq : le coefficient de compressibilité présente une anomalie, il diminue quand la température s'élève et passe par un minimum aux environs de 50°C.

c) L'eau à l'état gazeux

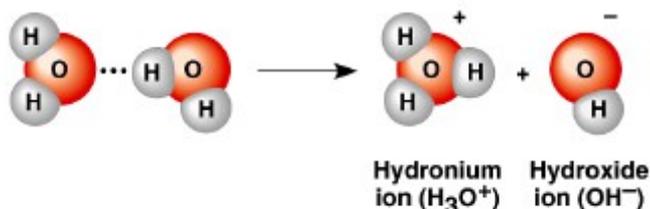
Dans les procédés industriels, la vapeur d'eau est un fluide énergétique très utilisé dès qu'il s'agit de chauffer. Des liaisons H peuvent exister, mais $E(\text{agitation des molécules}) > E(\text{liaisons H})$.

=> Pas d'association des molécules d' H_2O en grand nombre : tout au plus par 2 ou 3 pour former des dimères ou des trimères.

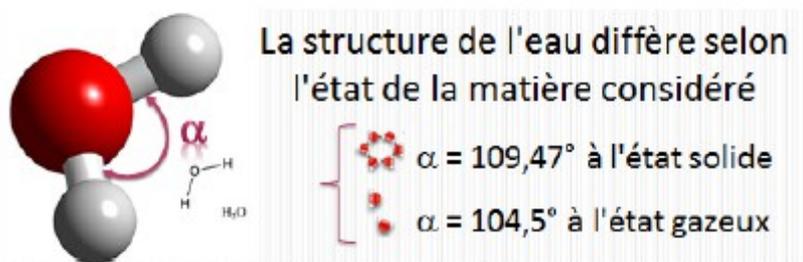
2) Mobilité du proton

L'eau, solvant remarquable par ses propriétés acido-basiques.

Rq : propriétés acido-basiques très développées mais rôle primordial dans la dissociation des acides et des bases.

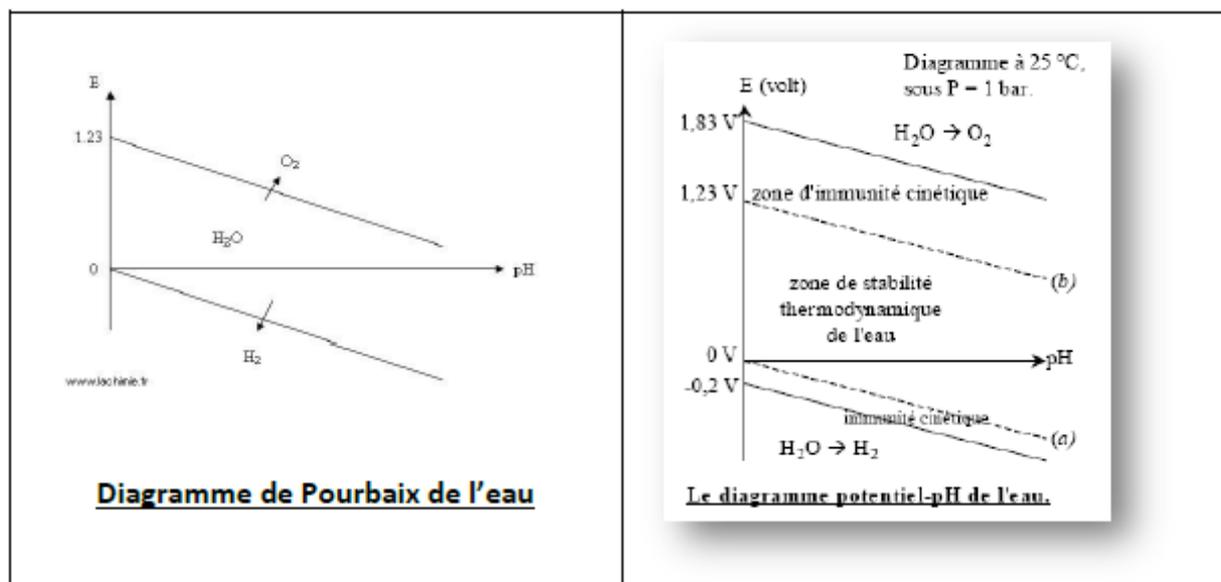


3) L'eau en tant que solvant



Les propriétés du solvant eau découlent de ces structures.

3.1- Solvant redox



D'après Nernst. $E=f(\text{pH})$

Le domaine de stabilité de l'eau se situe thermodynamiquement entre les 2 frontières parallèles (sans considérations cinétiques) → **Domaine de prédominance de l'eau.**(attention examen)

En théorie : 1,23 et en pratique : 1,83 pour des raisons cinétiques : la zone de prédominance de la stabilité de l'eau est plus large que prévue.

Les diagrammes de Pourbaix sont utiles pour :

- Les prévisions de corrosion métallique (à noter : stabilité plus grande en milieu acide que basique)
- L'étude des conditions de stabilité des minéraux en fonction des conditions naturelles d'acidité et d'oxydoréduction. « Carte des conditions de potentiel et de pH pour lesquelles les espèces sont stables dans l'eau ».

Un réducteur capable de réduire rapidement l'eau en H₂ ou un oxydant capable de l'oxyder en O₂ ne peut pas exister en solution aqueuse.

Les particules de Fe(OH)₃ sont insolubles et ont tendance à se déposer

Aux grandes profondeurs, la teneur en O₂ est faible et si la teneur est suffisante en sources de réducteurs (matières organiques), Fe(OH)₃ est réduit et le fer se dissoudra sous forme de Fe²⁺

Les ions Fe(+II) diffuseront ensuite vers la surface où ils rencontreront O₂ et où ils seront de nouveau oxydés en Fe(OH)₃ insoluble.

3.2- Solvant amphotère

L'eau est à la fois acide et base avec les deux couples : H₃O⁺/H₂O et H₂O/HO⁻

3.3- Solvant complexant

Les deux doublets libres sur l'atome d'oxygène permettent à la molécule d'eau de se comporter en ligand et ainsi de faire des aquocomplexes

3.4- Solvant remarquable

Rappel : la solubilité est due au fait que la force d'interaction entre le solvant et les molécules d'un soluté est plus forte que celle des particules de soluté entre elles.

De nombreuses substances organiques et minérales sont solubles dans l'eau parce que :

- Le moment dipolaire de l'eau est l'un des plus grands parmi les solvants classiques.
- La Constante diélectrique est élevée ($\epsilon_r = 80$), forte polarité → dissociation des composés ioniques
- Pouvoir de solvation des ions

L'eau solvant			
Quelques composés ioniques	très soluble dans l'eau	cation	anion
AgCl			
AgOH			
Ca(OH) ₂			
AgNO ₃	oui	Ag ⁺	NO ₃ ⁻
Na ₂ S ₂ O ₃	oui	Na ⁺	S ₂ O ₃ ²⁻
CuSO ₄	oui	Cu ²⁺	SO ₄ ²⁻
BaSO ₄			
CaCl ₂	oui	Ca ²⁺	Cl ⁻
Ca(NO ₃) ₂	oui	Ca ²⁺	NO ₃ ⁻
Ca(OH) ₂			
Ca ₃ (PO ₄) ₂			
CaSO ₄			
Cu(NO ₃) ₂	oui	Cu ²⁺	NO ₃ ⁻
Cu(OH) ₂			

La plupart des nitrates sont très solubles, les hydroxydes sont peu solubles, et les sulfates sont assez solubles.

Règle générale : Tous les nitrates comportant des cations monoatomiques sont TRES solubles dans l'eau.

Exemples :

- le nitrate de Bismuth Bi(NO₃)₃ soluble (Bi³⁺)
- le bismuthyle BiONO₃ (appellation ancienne = sous-nitrate de bismuth) avec un oxycation diatomique BiO⁺, **peu soluble**.

Tous les nitrates ne sont donc pas solubles !

L'eau solvant, **processus de dissolution d'un composé ionique HCl**

HCl : molécule polaire H⁺(δ⁺) – Cl⁻(δ⁻) se dissout très bien dans l'eau, ce qui forme une solution d'acide chlorhydrique en 3 phases :

- a) effet ionisant de l'eau du au moment dipolaire (facteur μ) : formation d'une paire d'ions
- b) effet dissociant de l'eau (facteur ε_r): dissociation en ion.
- c) effet solvatant de l'eau (facteur α) : solvation d'ions.

3.5- Solvant ionique

Interaction ion-dipôle : (dipôle = solvant eau)

- explique la solubilité des composés ioniques dans l'eau
- leur insolubilité dans les solvants apolaires

L'interaction entre l'eau et les cations peut aller jusqu'à la formation de complexes liés.

Interaction entre un ion et une molécule de solvant polaire :

- liée à la taille de l'ion (cation < anion) et à sa charge. Les anions sont plus gros que les cations, ils sont donc moins solvatés, ils ne forment donc aucun complexe avec l'eau
- liée au moment dipolaire du solvant

Composés HYDROPHOBES dans l'eau

Les molécules dépourvues de groupes chargés ou d'atomes capables de former des liaisons H sont dénommées substances hydrophobes.

Quand on les met dans l'eau, elles se rassemblent (« interactions hydrophobes ») pour minimiser leur surface de contact avec l'eau

→ A l'interface eau/molécule hydrophobe, l'eau est plus ordonnée qu'ailleurs !

Les interactions hydrophobes ne peuvent se faire que dans l'eau. C'est alors que la notion de **coefficient de partage** d'une substance entre 2 phases apparaît :

$$Q = \frac{[\text{substance}]_{\text{solvant 1}}}{[\text{substance}]_{\text{solvant 2}}}$$

Avec :

- Q est une constante à une T donnée
- Solvant 1 (apolaire) : huile, benzène, heptane..
- Solvant 2 (polaire) : phase aqueuse

Plus Q est élevée :

- Plus le médicament est liposoluble
- Plus le principe passe une membrane lipidique

En pharmacologie, les études de coefficient de partage portent le plus souvent sur des composés à forte solubilité lipidique, habituellement $Q > 1$

En **pharmacocinétique**, une bonne absorption nécessite :

- Un principe soluble (hydrophile, ionisé)
- Un principe pouvant passer une membrane biologique lipidique (lipophile, non ionisé).