2. L'eau
Structure et propriétés

- Structure simple aux propriétés complexes
- Comportement physico-chimique anormal comparé à H_2S (structure voisine)
- Abondance des liaisons hydrogène
- Constante des milieux biologiques

2.1 Structure spatiale de la molécule d'eau

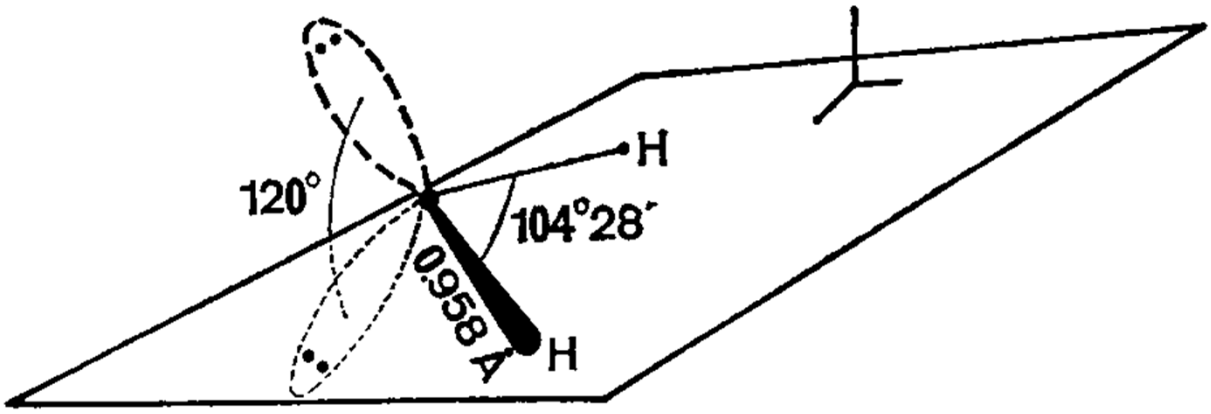
- Propriétés physico-chimiques découlent de la structure spatiale de la molécule

- La molécule n'est pas symétrique
  - ↳ dipôle
    structure cristalline

- **Couche périphérique de l'atome de l'oxygène = 6 électrons**
  - **2 forment un doublet et une liaison covalente avec chaque électron des 2 H**
  - **4 autres = 2 doublets libres**

    ↳caractère électronégatif de O

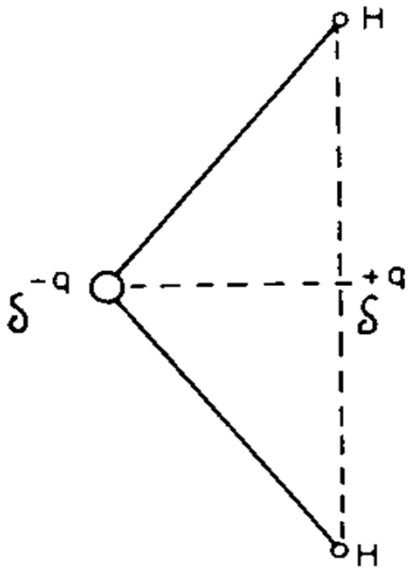
- **Structure spatiale**

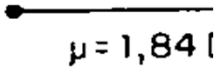


Disposition asymétrique

Les orbitales des doublets libres forment entre eux un angle de 120°, ils sont dans un plan perpendiculaire à celui des liaisons O-H

↳ **La molécule d'eau est un dipôle électrique de moment élevé**





1 debÿe = 0,33 10^{-29} C.m

L'eau est polaire et électriquement neutre

2.2 Structure cristalline de l'eau

•La molécule d'eau est un dipôle. Elle forme avec ses voisines des liaisons hydrogènes.

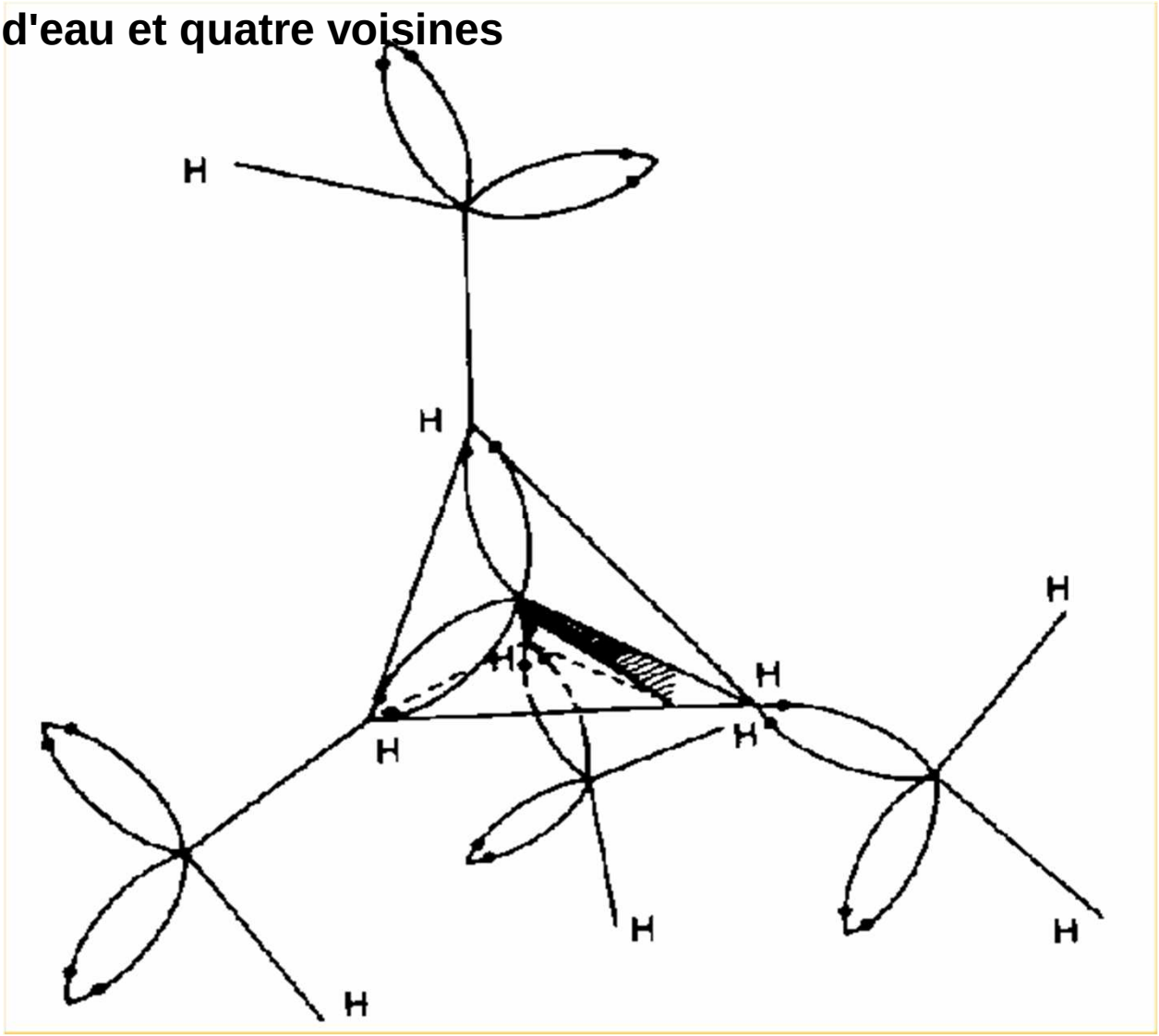
•Les protons « découverts » d'une molécule vont attirer les électrons des doublets libres des oxygènes des molécules voisines

- **Chaque molécule est ainsi entourée par les voisines**
- **Les liaisons étant orientées**
  - ↳ **directions privilégiées**
  - → **structure**
- **L'eau même à l'état liquide conserve une structure pseudo cristalline**

Formation des liaisons hydrogène entre une molécule d'eau et quatre voisines

(cf schéma)

Formation de liaisons hydrogène entre une molécule d'eau et quatre voisines



Structure de la glace

Forme hexagonale (structure répétitive la plus simple)

(6 sommets = 6 oxygènes de 6 molécules

- **Distance O-H > à celle de l'eau à l'état liquide**
- **ρ glace < ρ du liquide**

Remarque

Eau : Bon exemple des relations entre les caractères structuraux et électriques à l'échelle microscopique et les propriétés à l'état macroscopique

2.3 Propriétés de l'eau

2.3.1 Structure et agitation T.

- **Eau cas particulier**
- **Une des très rares substances qui présente un coefficient de dilatation volumique négatif dans un certain domaine de température**

$(0° \rightarrow 4°)$ à P normale

Si T ↗ à partir de 0°, l'eau se contracte jusqu'à 4°, puis elle se dilate

- **L'↗ de T° → rupture d'un certain nombre de liaisons hydrogènes**

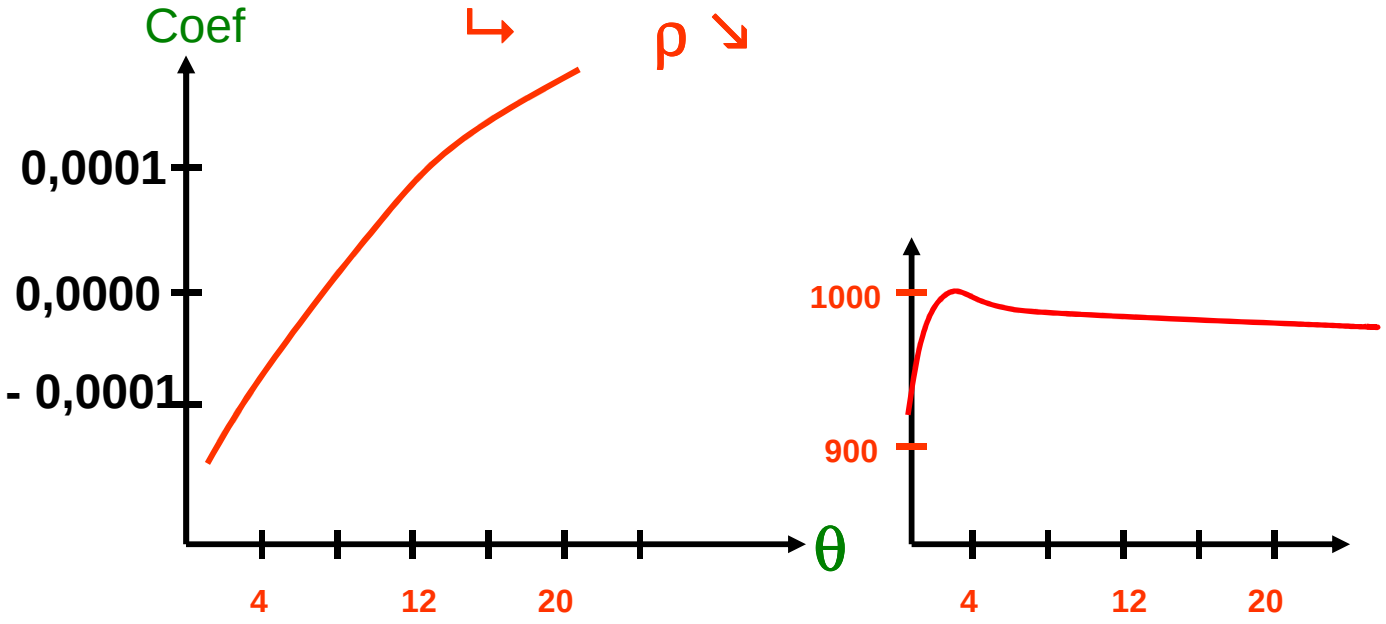
⇨ **l'organisation « cristalline » subsiste**

⇨ **les molécules non liées occupent moins de place, s'insinuent dans les motifs,**

le volume ↘

la densité ↗

au-delà de 4°, l'agitation thermique tend à écarter les molécules, ce phénomène devient prépondérant



Coefficient de dilatation volumique

Densité (kg m^{-3})

910 : densité de la glace

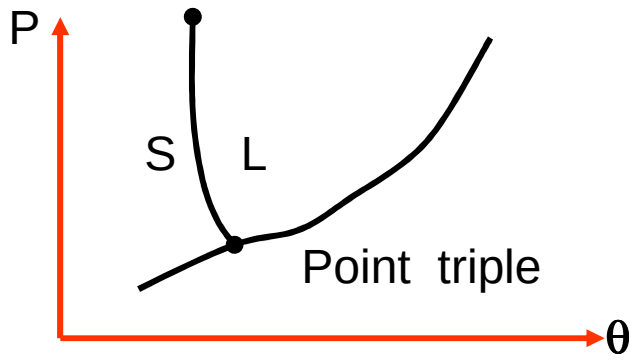
➢ **Au-delà de 100°toutes les liaisons sont rompues = état gazeux, perte de toute organisation**

Remarque

Masse spécifique de l'eau : 1000 Kg.m^{-3}

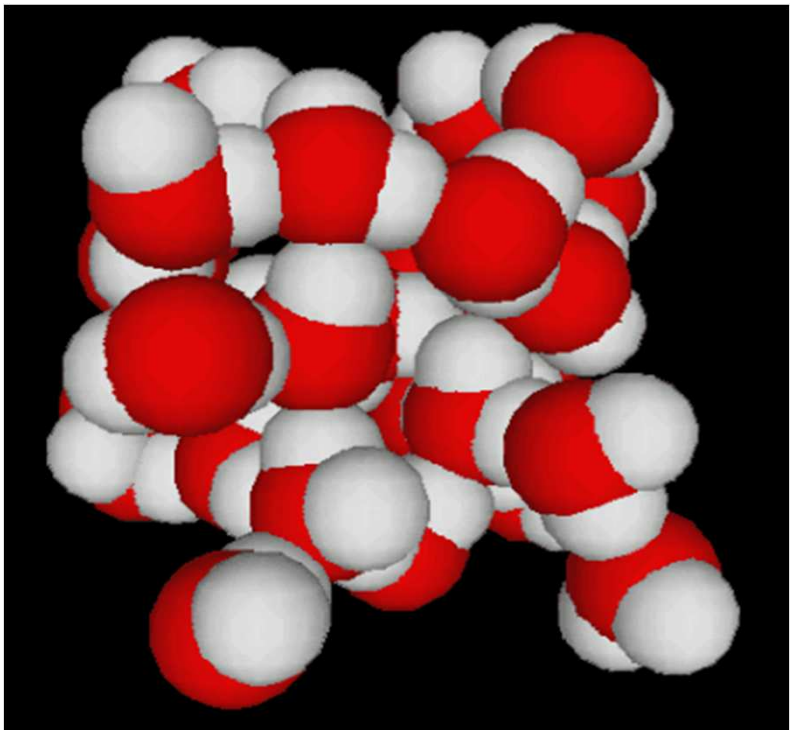
Masse spécifique de la glace: 910 Kg.m^{-3}

Brusque modification structurale lors du passage

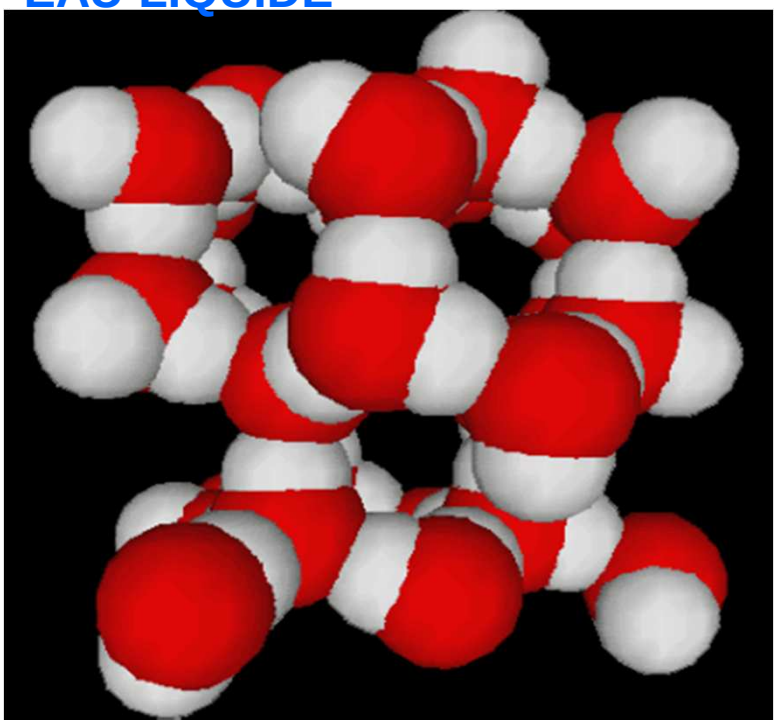


Si l'eau était un liquide ordinaire,

Fond des mers ⇨ glace



EAU LIQUIDE



GLACE

La congélation de l'eau s'accompagne d'une augmentation de volume d'environ 10%.

Ceci est dû à la structure de la glace, qui n'est pas le moyen le moins encombrant pour empiler des molécules.

•La glace flotte. La densité de la glace est de 910 Kg/m^3 alors que celle de l’eau à 4℃ est de 1000 Kg/m^3.

•La densité de l'eau liquide diminue rapidement lorsqu'on s'approche du point de congélation.

L'augmentation de volume qui en résulte est la cause de l'éclatement des roches.

Eclatement des tuyaux en hiver.

Formation des glacons à la surface de l'eau dans les réfrigérateurs.

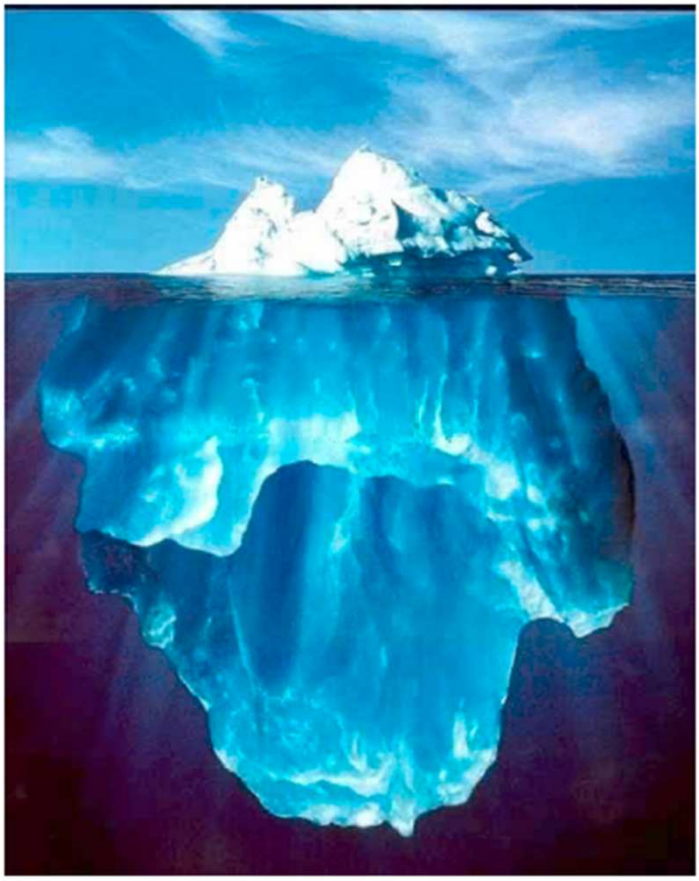
La température de congélation décroît avec la pression. En conséquence, la fusion a lieu à la base des glaciers, ce qui facilite leur déplacement.

La liaison hydrogène disparaît lorsque la pression augmente, la glace devient alors 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.

Paradoxes de l’eau :

dliquide > dsolide



Structure tridimensionnelle de la glace



Liaisons Hydrogène : directionnelle

Paradoxes de l’eau :

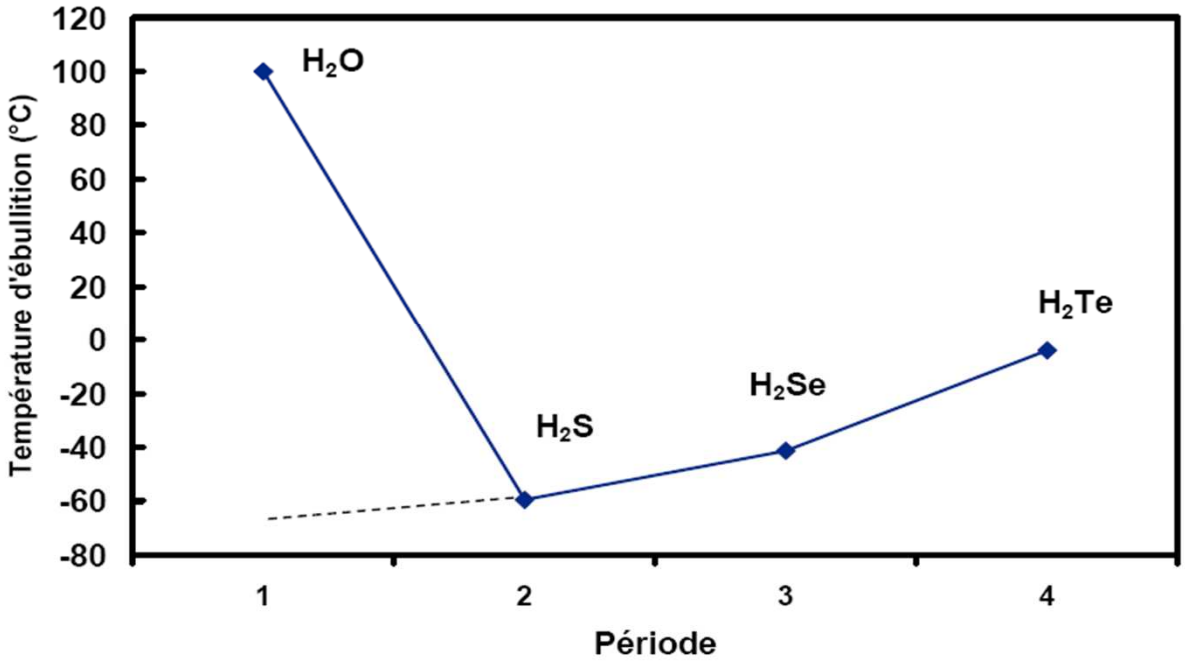
À T ambiante, l’eau devrait être 1 gaz



Paradoxes de l'eau :

La T d'ébullition diminue lorsque la taille des atomes diminue. Par extrapolation, la T d'ébullition de l'eau devrait être de –70℃.

En réalité, elle est de 100℃. L'explication en est les liaisons Hydrogène qui lient fortement les molécules entre elles.



	Point de fusion °C	Point d'ébullition °C	Enthalpie de vaporisation cal/g
Valeurs extrapolées	-90	50	350
Valeurs réelles	0	100	540

extrapolation à partir des alcools primaires :

propanol, méthanol, éthanol

2.3.2 Chaleur latente – chaleur spécifique

- **Chaleur spécifique : la plus élevée de tous les corps connus**

(18 calories par mole ou 75 Joules)

Capacité calorifique

$$C = \frac{dQ}{dT} \; JK^{-1}$$

Chaleur spécifique

$$c = \frac{1}{m}\frac{dQ}{dT} \; JKg^{-1}K^{-1}$$

Chaleur spécifique molaire

$$c = \frac{M}{m}\frac{dQ}{dT} = \frac{1}{n}\frac{dQ}{dT} \; J.K^{-1}mol^{-1}$$

Chaleur latente – chaleur spécifique

- Rôle important dans la thermo-régulation des êtres vivants

- Il faut beaucoup d'énergie pour rompre les liaisons hydrogène

- Chaque gramme d'eau évaporée permet d'éliminer 537 calories ou 2245 Joules

▪Chaleurs latentes : elles sont les plus élevées des corps de sa catégorie

Modification importante de structure

Si les changements d'état de l'eau se produisent à des températures beaucoup plus élevées que la "normale", les quantités d'énergie nécessaires pour faire fondre la glace, vaporiser l'eau liquide ou tout simplement élever la température de l'eau sont elles aussi très élevées.

Pour élever de 1℃elsius, la température d'une masse donnée d'eau, il faut dépenser 4 fois plus d'énergie que pour élever de 1℃elsius la température de la même masse d'air et 10 fois plus que pour élever de 1℃elsius la température de la même masse de fer !

la chaleur latente de vaporisation (ΔH^{vap}). Pour faire passer (à 100℃) l'eau de l'état liquide vers l'état gazeux, il faut fournir une quantité d'énergie très importante évaluée à 40,7 kJ/mole. C'est la plus élevée des chaleurs latentes de vaporisation reportées pour les liquides

H_2X	Electronégativité de l'élément X	Moment dipolaire μ_{H_2X} (Debye)	ΔH_{vap} (kJ/mole)	T ébul. (°C)	T fusion (°C)
H_2O	3,5	1,85	40,7	100,0	0
H_2S	2,5	0,97	18,7	-59,5	-85,5
H_2Se	2,4	0,40	19,7	-41,3	-60,4
H_2Te	2,1	~0	19,2	-4	-49

H2O vs molécules de la même famille

2.1 Structure dipolaire. Prop.solubilisante

La structure dipolaire fait que le liquide à une forte constante diélectrique

ε_{eau} = 80 à 20°

ε_{air} = 1

Les solvants de haute constante diélectrique sont capables de dissocier les ions de charge opposée en détruisant le réseau cristallin

$Cl^- Na^+_{cristal} \rightarrow Cl^-_{aq} + Na^+_{aq}$

En conséquence : diminution des forces de cohésion des molécules

↳ **Disparition de la structure cristalline → Dissolution des cristaux ioniques**

↳ **Dispersion qui favorise les réactions chimiques**

2.2 L'eau liée

Caractère fortement polaire

↳ **Aptitude à contracter des liaisons : type électrostatique avec les ions ou d'autres molécules dipolaires**

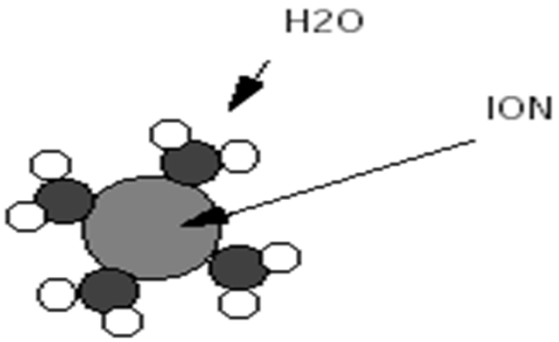
❖ **Solvatation**

- **Liaison entre l'ion et l'extrémité du dipôle de signe opposé**
- **Le nombre de molécules d'eau qu'un ion peut fixer dépend de l'intensité de son champ électrique**

  fonction de (charge(force d'attraction) – dimension(1/..))

$$^{22}N_a^+ \Rightarrow 8\ H_2O$$

$$^{40}K^+ \Rightarrow 4\ H_2O$$



↳ **Ion sodium solvaté Na (8 H_2O) a des dimensions > à celles de K (4H_2O).** **Na_{sol} plus encombrant que K_{sol}.**

→ **Mobilité**

Aptitude à traverser les membranes biologiques

❖ **Hydratation des molécules organiques**

Molécules à caractère dipolaire fixent par pont hydrogène un certain nombre de molécules d'eau

- **Groupements « hydrophiles »**
- **Facilite leur dissolution dans l'eau**

2.3 Structure dipolaire. Prop.solubilisante

La structure dipolaire fait que le liquide à une forte constante diélectrique

$\varepsilon_{eau} = 80$ à 20°

$\varepsilon_{air} = 1$

Les solvants de haute constante diélectrique sont capables de dissocier les ions de charge opposée en détruisant le réseau cristallin

$Cl^- Na^+_{cristal} \rightarrow Cl^-_{aq} + Na^+_{aq}$

En conséquence : diminution des forces de cohésion des molécules

↳ **Disparition de la structure cristalline → Dissolution des cristaux ioniques**

↳ **Dispersion qui favorise les réactions chimiques**

2.3.4 L'eau liée

Caractère fortement polaire

↳ **Aptitude à contracter des liaisons : type électrostatique avec les ions ou d'autres molécules dipolaires**

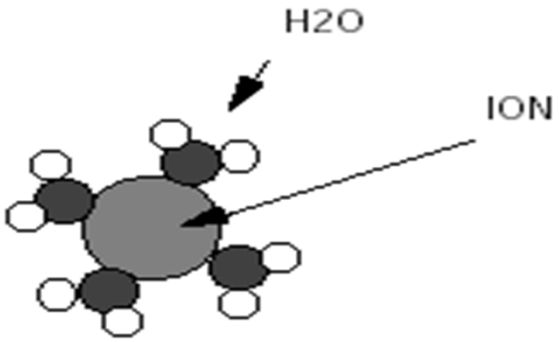
❖ **Solvatation**

- **Liaison entre l'ion et l'extrémité du dipôle de signe opposé**
- **Le nombre de molécules d'eau qu'un ion peut fixer dépend de l'intensité de son champ électrique**

  fonction de (charge(force d'attraction) – dimension(1/..))

$$^{22}N_a^+ \Rightarrow 8\ H_2O$$

$$^{40}K^+ \Rightarrow 4\ H_2O$$



↳ **Ion sodium solvaté Na (8 H_2O) a des dimensions > à celles de K (4H_2O).** **Na_{sol} plus encombrant que K_{sol}.**

→ **Mobilité**

Aptitude à traverser les membranes biologiques

❖ **Hydratation des molécules organiques**

Molécules à caractère dipolaire fixent par pont hydrogène un certain nombre de molécules d'eau

- **Groupements « hydrophiles »**
- **Facilite leur dissolution dans l'eau**

Dissociation de l'eau

L'ion H^+ ou H_3O^+

L'eau se dissocie selon la réaction



$$H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+$$

L'ion H^+ n'a pas d'existence indépendante en solution. Il est lié aux molécules d'eau qui l'ont formé.

On l'écrit H_3O^+ pour rappeler qu'il est à tout instant lié aux molécules d'eau.

❖Interactions hydrophobes

Certains substituants d'une molécule ont très peu d'affinité pour le solvant dans lequel elles sont dissoutes. Ces substituants vont avoir tendance à se grouper afin de présenter la surface la plus faible possible en contact avec l'eau. Les molécules qui portent ces substituants vont donc s'attirer mutuellement.

↳Liaisons hydrophobes

Groupements non polaires en présence dans un milieu polaire s'associent (↘ l'effet de perturbation).

Résumé

Les différentes liaisons

OH …. OH Dipôles permanents

CH_3 …. H_3C Liaisons instantanés

H …. OH Liaison hydrogène

S S Liaison covalente disulfure

NH_3^+ CO_2^+ Liaison électrostatique

CO_2 Ca^{++} CO_2- Liaison electrostatique