

RÉSUMÉ DES FORCES DE LIAISONS ET DE L'EAU

1. Les forces de liaisons.

1.1 Généralités.

En dehors des gaz parfaits, l'agitation moléculaire est modifiée par les forces de liaisons IM.

1.2 Structure de l'atome.

A= nombre de masse.

Z= nombre de protons.

N= A - Z.

Nombre quantique: caractérise la discontinuité des états d'énergie.

n: nombre quantique principal.

l: nombre quantique azimutal.

m: nombre quantique magnétique.

s: nombre de spin.

1.3 Forces entre les atomes et les molécules dans l'édifice moléculaire.

Matière: agrégation d'atomes retenus à courte distance les uns des autres par des forces électrostatiques de répulsions et d'attractions qui s'équilibrent.

Sur le plan énergétique, si les électrons ou les noyaux ont une énergie inférieure dans la molécule à celle des atomes neutres séparés, alors la molécule est stable. Il y a toujours un arrangement vers l'énergie la plus basse.

1.3.1 Forces attractives de forte énergie.

Échange ou mise en commun d'électrons pour saturer la dernière couche électronique.

Liaison ionique, atomique (covalence-coordinence), métallique.

A. Liaison ionique (a): électrovalence (b), forces électrostatiques entre ions (c).

a. Perte ou gain d'électrons pour saturer la dernière couche en s'unissant ($\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + e^-$ ou $\text{Cl} + e^- \rightarrow \text{Cl}^-$).

b. Nombre de charges positives ou négatives qu'il y a en excès: Cl, Ca^{2+} , SO_4^{2-} :

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon} \cdot \frac{qq'}{r^2}$$

Avec q la charge des atomes, r la distance et ϵ la constante diélectrique du milieu.

c. Liaison électrostatique:

$$F = K(1/r^2)$$

Caractéristiques:

Grande portée (les couronnes électriques restent extérieures l'une à l'autre).

Les forces électrostatiques ont une symétrie sphérique (liaison non dirigée).

Pas de caractère de saturation (le nombre d'ions qu'elle unit n'est pas limitée).

→ forme des cristaux (pas des molécules). Dépend du milieu ϵ , $\epsilon = 1$ dans l'air mais 80 dans l'eau.

Les cristaux se dissolvent dans un solvant en se dissociant en ions (plus ϵ est grande et plus la dissociation est importante).

B. Liaison atomique.

Mise en commun d'un certain nombre d'électrons.

Mise en commun de deux électrons → création d'un doublet électrique.

-Covalence:

Chacun des deux atomes participant à la liaison apporte un électron au doublet.

Liaison monovalente ($Cl + Cl \rightarrow Cl_2$).

Liaison bivalente ($O + O \rightarrow O_2$).

-Coordination:

Les deux électrons du doublet proviennent du même atome (= donneur).

Caractéristiques:

Courte distance (interpénétration des nuages électroniques).

Saturée (ne peut plus contracter d'autres liaisons).

Liaison orientée (direction déterminée par la forme des orbitales électroniques).

Forte.

C. Liaison métallique.

Métaux: solides cristallins formés d'ions positifs (répulsion); mais la cohésion est assurée par des électrons fournis par les atomes et mis en commun.

Ressemble à la liaison covalente du fait qu'il y a une mise en commun d'électron, mais les électrons sont très peu liés aux ions qui les ont libérés → mise en mouvement sous l'effet d'un champ électrique.

Les électrons libres sont très peu mobiles → conductivité thermique et électrique.

1.3.3 Forces attractives de faibles énergie.

Forces électrostatiques s'exerçant entre dipôles:

Moment dipolaire: \vec{m} d'origine M, d'orientation -+ et de module ql.

Toute molécule peut être assimilée à un dipôle électrique.

Dipôle: permanent, induit, instantané.

A. Dipôle permanent.

Résulte de la dissymétrie de la distribution spatiale des charges (ex: eau).

Cette dissymétrie se retrouve dans certaines molécules (ex: CO, H₂O, NH₃, OH) ou dans certains groupes atomiques (ex: amine, acide, alcool).

B. Dipôle induit.

Une molécule non dipolaire (ex: H₂), dans un champ électrique (dipôle) connaît un certain déséquilibre de la distribution des charges → dipôle induit.

C. Dipôle instantané.

À un instant donné entre molécules non dipolaires, il existe toujours un déséquilibre des champs (rotation).

Les électrons sont perpétuellement en mouvement sur les orbites → dipôle instantané.

Forces de Van der Waals.

La nature est électrostatique même si les molécules sont neutres électriquement (le centre de gravité ne coïncide pas).

Interaction électrostatique entre dipôles (ordonnement spontané).

Très faible portée:

$$F = K(1/r^7)$$

Très sensible à la température: orientation des dipôles quelconques → états solide, liquide, gaz.

Forces entre charges et dipôles permanents (=induits):

$$F = K(1/r^4)$$

Liaisons hydrogènes:

Les groupements contenant un atome d'hydrogène → se comportent comme des dipôles permanents de moment très élevé → liaison forte avec atomes très électronégatifs: O, N, F,...

L'atome O attire vers lui les électrons de la liaison covalentielle. Le noyau H se trouve "à découvert"; on a alors un dipôle.

Avec une molécule: R-O-H...O=R'

Et plus généralement: R-X-H...Y-R'

L'acide formique (deux liaisons H) joue un rôle important dans les protéines et les acides nucléiques.

Intensité 8 à 10 fois supérieures aux forces de Van der Waals.

En bref:

1. Forces attractives de forte énergie.

Échange ou mise en commun d'électrons pour saturer la dernière couche électronique.

-liaison ionique: perte ou gain d'électron pour saturer la dernière couche en s'unissant. Grande portée. Pas de caractère de saturation.

-liaison atomique: mise en commun d'un certain nombre d'électrons (covalente: 1 électron chacun; coordinence: les 2 électrons du doublet proviennent du même atome). Courte distance, saturée, liaison orientée.

-liaison métallique: électrons fournis par les atomes mis en commun. Analogie avec covalence, mais électrons très peu liés aux ions qui les ont libérés.

2. Forces attractives de faible énergie.

-forces électrostatiques: dipôle permanent, induit ou instantané: $F = K (1/r^4)$.

-forces de Van der Waals: très faible portée: $F = K (1/r^7)$.

-liaison hydrogène: intensité 8 à 10x > aux forces de Van der Waals.

3. Forces répulsives (x2).

-force répulsive de Pauli.

-force hydrophobe (?).

2. L'eau.

Structure et propriétés.

Structure simple aux propriétés complexes.

Comportement physico-chimique anormal (=non prévisible) comparé à H₂S, de structure voisine.

Abondance de liaison H.

Constante des milieux biologiques.

2.1 Structure spatiale de la molécule d'eau.

Propriétés physico-chimique découlent de la structure spatiale de la molécule.

La molécule n'est pas symétrique → dipôle, structure cristalline.

La couche périphérique d'un atome d'oxygène comporte 6 électrons dont:

2 forment un doublet et une liaison covalente avec chaque électrons des 2H.

4 constituent deux 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 H₂O (?).

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

L'eau est polaire et électriquement neutre.

L'angle HOH= 104°28.

L'angle entre les doublets non partagés= 120°.

La distance OH est de 0,958 Å.

2.2 Structure cristalline de l'eau.

La molécule d'eau est un dipôle. Elle forme avec ses voisines des liaisons H (alliance des protons découverts entre molécules).

Chaque molécule est ainsi entourée par les voisines.

Les liaisons étant orientées, une direction sera privilégiée et donc aura une structure privilégiée.

L'eau même à l'état liquide conserve une structure pseudo-cristalline.

Formation des liaisons H entre une molécule d'eau et 4 voisines:

Structure hexagonale de l'eau.

Structure hexagonale de la glace (structure répétitive la plus simple).

6 sommets= 6 oxygènes de 6 molécules.

Distance OH supérieure à celle de l'eau à l'état liquide.

$\rho_{\text{glace}} < \rho_{\text{liquide}}$.

L'eau est un bon exemple des relations entre les caractères structuraux et électrique à l'échelle microscopique et les propriétés à l'état macroscopique.

2.3 Propriétés de l'eau.

2.3.1 Structure et agitation thermique.

L'augmentation de la température entraîne la rupture des liaisons H.

L'orientation cristalline subsiste. Les molécules libres occupant moins de place s'insinuent dans les motifs.

Le volume diminue et la densité augmente.

Au delà de 4°C, l'agitation thermique tend à écarter les molécules; ce phénomène devient prépondérant.

Plus T augmente et plus le coefficient de dilatation volumique augmente.

La densité (= masse spécifique) est de 910Kg/m³ à 0°C, elle est de 1000 à 4°C puis, plus T augmente plus la densité diminue progressivement.

Au delà de 100°C, toutes les liaisons H sont rompues → échappement à l'attraction= état gazeux.

La masse spécifique de l'eau est de 1000Kg/m³ tandis que la masse spécifique de la glace est de 910Kg/m³.

Il y a une brusque modification structurale lors du passage.

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

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

La glace flotte car sa densité est inférieure à celle de l'eau à 4°C.

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

Formation de glaçons à la surface du frigo.

La température de congélation diminue avec P. Donc si P augmente, Tcongélation diminue.

C'est ce qui facilite le déplacement des glaciers (fusion de la glace à la base). La liaison H disparaît lorsque P augmente, la glace devient alors plastique et se répand dans les océans. Sans ça, toute l'eau serait congelée aux pôles! Notons aussi que la structure tridimensionnelle de la glace est due aux liaisons H.

À température ambiante, l'eau devrait être un gaz. Or, les trois états solide, liquide et gaz se côtoient dans notre environnement grâce aux liaisons H.

Paradoxe de l'eau: la Tébullition diminue quand la taille des atomes diminue.

Ainsi, l'eau devrait bouillir à -70°C! L'on explique ce paradoxe par les liaisons H qui résistent à l'agitation thermique.

2.3.2 Chaleur latente-chaleur spécifique.

La chaleur spécifique de l'eau est la plus élevée de tous les corps connus (18cal/mol ou 75J).

Capacité calorifique:

$$C = dQ/dT$$

Avec C en J/K.

Chaleur spécifique:

$$c = 1dQ/mdT$$

Avec c en J/Kg/K, et m étant la masse de matière.

Chaleur spécifique molaire:

$$c = MdQ/mdT = 1dQ/ndT$$

Avec c en J/K/mol, et M étant la masse d'une mole.

Chaleur latente et chaleur spécifique.

Rôle important dans la thermorégulation des êtres vivants.

Il faut beaucoup d'énergie pour rompre les liaisons H.

Chaque gramme d'eau évaporé permet d'éliminer 537 cal ou 2245 joules.

La chaleur latente de l'eau est la plus élevée de sa catégorie.

Modifications importantes de structure.

Si les changements d'état de l'eau se produisaient à des températures beaucoup plus élevées que la "normale", les quantités d'énergie nécessaires pour faire fondre la glace ou vaporiser l'eau liquide serait plus grande.

Pour élever de 1°C la température d'une masse donnée d'eau, il faut dépenser 4 fois plus d'énergie que pour élever de 1°C la température de la même masse d'air et 10 fois plus que pour le fer.

La chaleur latente de vaporisation (ΔH_{vap}) pour faire passer à 100°C l'eau liquide en gaz serait de 40,7 KJ/mol! C'est une quantité d'énergie à fournir très importante.

ΔH_{vap} est la plus élevée des liquides usuels.

2.3.3 Structure dipolaire.

La structure dipolaire fait que tous les liquides ont une forte constante diélectrique.

ϵ eau = 80 à 20°C alors que ϵ air = 1.

Rq: L'eau est un dipôle permanent.

Les solvants de hautes constantes diélectriques sont capables de dissocier les ions de charges opposées et détruisent le réseau cristallin.



En conséquence, une diminution des forces de cohésion.

Si ϵ élevé, solubilité importante.

Rq: Théoriquement, pas de cristaux dans les liquides corporels car destruction des réseaux cristallins grâce à l'eau de forte constante diélectrique.

2.4 L'eau liée.

Caractère fortement polaire.

Aptitude à contracter des liaisons électrostatiques avec les ions d'autres molécules dipolaires.

Solvatation

Liaison entre l'ion et l'extrémité du dipôle de signe opposé.

Le nombre des molécules d'eau qu'un ion peut fixer dépend de l'intensité de son champ électrique, fonction de la charge portée par l'ion (force d'attraction) - dimension (1/...).

Rq: Ce sont les ions de taille plus faible qui s'entourent avec plus d'H₂O.

Formation des charges-dimensions.

L'ion sodium solvaté ²²Na (8 H₂O) a des dimensions supérieures à celles de ⁴⁰K (4 H₂O).

Rq: Ion solvaté de dimension supérieure à l'ion à l'état fondamental.

Mobilité, aptitude à traverser les membranes biologiques: hydratation des molécules organiques. Les molécules à caractère dipolaire fixent par pont hydrogène un certain nombre de molécules d'eau.

Dissociation de l'eau.

L'ion H⁺ ou H₃O⁺.

L'eau se dissocie selon la réaction: H₂O ↔ HO⁻ + H₃O⁺.

L'ion H⁺ n'a pas d'existence indépendante en solution. Il est lié aux molécules d'eau qui l'ont données d'où H₃O⁺.

Interaction hydrophobe.

Certains substituants vont présenter un groupement hydrophobe. Ainsi elle vont s'écarter des molécules d'eau et les groupements hydrophobes vont s'attirer mutuellement. Les groupements non polaires en présence d'un milieu polaire s'associent entraînant une baisse de l'effet de perturbation.