Chapitre XVII :
Chimie des solutions aqueuses

Plan :

****

I- L'eau solvant 2
1- Pouvoir hydratatant 2
a- Forces de Van der Waals 3
b- Liaisons hydrogène 5
c- Liaisons acide-base de Lewis 6
d- Forces répulsives 6
e- Cas de l'eau 6
2- Pouvoir ionisant et dispersant de l'eau 7
a- Pouvoir ionisant 7
b- Pouvoir dispersant 7
3- Propriétés chimiques de l'eau 7
a- Ampholyte acido-basique 7
b- Ampholyte d'oxydoréduction 8
c- Ampholyte d'oxydorBase de Lewis 8
4- Mise en solution aqueuse sans réaction chimique 8
a- Soluté moléculaire 8
b- Soluté ionique 9
5- Mise en solution aqueuse avec réaction chimique 9
a- Acido-basique 9
b- Oxydoréduction 10
c- Complexation 10

****

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 10 pages.

Chapitre XVII :
Chimie des solutions aqueuses

Le but de ce chapitre est d'expliquer pourquoi l'eau hydrate un aussi grand nombre de solutés, dans un état physique initial solide, liquide ou gazeux et permet ainsi aux réactions suivantes d'avoir lieu :

- ***acido-basiques*** :
  - échange de ***protons*** $\mathbf{H^+}$
  - entre un ***acide*** (donneur) et une ***base*** (accepteur) de ***Brönsted*** ;
- d'***oxydoréduction*** :
  - échange d'***électrons*** $\mathbf{e^-}$
  - entre un ***réducteur*** (donneur) et un ***oxydant*** (accepteur) ;
- ou de ***complexation*** :
  - échange de ***ligand*** **L**
  - entre un ***complexe*** (donneur) et un ***cation métallique*** (accepteur) ;
- de ***précipitation ou de solubilité*** :
  - échange de ***ligand*** **L**
  - entre un ***précipité*** (donneur) et un ***cation métallique*** (accepteur) ;

Les différentes interactions solvant (eau) –soluté sont exposées dans ce chapitre. Elles peuvent être d'origine :

- électrostatique :
  - interactions de ***Van der Waals***,
  - interactions ***ions-dipole*** ;
- chimique :
  - ***liaison hydrogène***,
  - ***liaison de type acide/base de Lewis***.

La suite du cours aborde la notion d'équilibre, de constante d'équilibre et de quotient de réaction.

I- L'eau solvant

L'eau est un très bon solvant de différents solutés (espèces chimiques initialement dans un état physique solide, liquide ou gazeux, solubles et hydratées dans l'eau) dont les solides ioniques. Dans ce paragraphe, nous allons illustrer les principales propriétés de l'eau-solvant expliquant les phénomènes de solvatation.

1- Pouvoir hydratatant

Un grand nombre de composés moléculaires sont ***hydratés*** dans l'eau. Les phénomènes physico-chimiques mis en jeu, expliquant le passage d'un ***soluté*** solide, liquide ou gazeux (entouré à l'état solide, liquide ou gazeux des mêmes molécules de soluté) à une ***espèce hydratée***, c'est-à-dire entourée de molécule d'eau, sont nommés : ***hydratation*** dans le cas où l'eau est le solvant, ou ***solvatation*** dans le cas plus général d'un solvant quelconque.

Les phénomènes d'***hydratation*** d'un soluté s'expliquent par des interactions qui se développent entre le soluté et le solvant ***eau***. Ces interactions solvant-soluté sont dues principalement :

- à des ***interactions attractives électrostatiques*** :
  - ***forces de Van der Waals*** (interactions à courte distance)
  - et interactions ***ions-dipole*** de l'eau ;
- ainsi qu'à des ***liaisons chimiques intermoléculaires*** :
  - aux interactions spécifiques par ***liaison hydrogène*** (eau-anion)
  - et liaisons de type ***acide*** (cation métallique)/***base de Lewis*** (eau).

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 10 pages.

a- Forces de Van der Waals

Les ***forces de Van der Waals*** sont des forces électrostatiques en $1/r^7$, r étant la distance entre moments dipolaires entre ***moments dipolaires permanents ou induits***.
Il peut s'agit d'interactions entre :

- le ***moment dipolaire*** permanent du solvant ***polaire*** et celui du soluté lorsque celui-ci est lui-même ***polaire*** :
  - force en $1/r^7$, nommées ***forces de Keesom*** ;
  - force inversement proportionnelle à la température ;
  - force proportionnel aux moments dipolaires du solvant et du soluté.

Les ***forces de Keesom*** sont des interactions attractives entre moment dipolaire ou ***dipôle permanent-dipôle permanent***, notés $\vec{p_1}$ et $\vec{p_2}$ **,** distants d'une distance moyenne ***r***.
En l'absence d'autres forces extérieures, les dipôles s'alignent pour minimiser l'énergie, néanmoins, en raison de l'agitation thermique, ils ont également tendance à se désaligner.

L'***énergie potentielle*** est inversement proportionnelle à la température T, il en va de même des ***forces de Keesom*** (plus l'agitation thermique est élevée, plus les molécules ont du mal à s'aligner) :

$$E_p = -\frac{\left(\vec{p_1}\right)^2 \cdot \left(\vec{p_2}\right)^2}{3\left(4\pi\varepsilon_0\right)^2 k_B \cdot T \cdot r^6} \qquad \textbf{soit} \qquad \left\|\overrightarrow{F_{Keesom}}\right\| = \lambda(T)\frac{p_1^{\,2} \cdot p_2^{\,2}}{r^7}$$

avec k_B constante de Boltzmann,
$\lambda(T)$ facteur inversement proportionnel à T
ε_0 permittivité du vide

L'énergie des forces de Keesom est de l'ordre de 0,02 à 0,5 kJ.mol^{-1}.
Il s'agit d'interactions intermoléculaires relativement faibles.

- le ***moment dipolaire permanent*** du solvant ***polaire*** et le ***moment dipolaire induit*** du soluté ***polarisable*** ou le contraire :
  - force en $1/r^7$ nommées ***forces de Debye*** ;
  - force dépendant de la ***polarisabilité*** du soluté et du moment dipolaire du solvant.

Les ***forces de Debye*** sont des interactions attractives entre ***dipôle permanent et dipôle induit*** (proportionnel à la polarisabilité de la molécule, α). La force est proportionnelle à la polarisabilité de la molécule :

$$E_p = -\frac{\left(\vec{p_1}\right)^2 \cdot \alpha}{\left(4\pi\varepsilon_0\right)^2 r^6} \qquad \textbf{soit} \qquad \left\|\overrightarrow{F_{Debye}}\right\| = \mu\frac{p_1^{\,2} \cdot \alpha}{r^7}$$

μ facteur de proportionnalité,
α polarisabilité

L'énergie des forces de Debye est de l'ordre de 0,5 à 3 kJ.mol^{-1}

- le ***moment dipolaire induit*** du solvant ***polarisable*** et celui du soluté lui-même ***polarisable***:
  - force en $1/r^7$ qui ne dépendent pas de la température ;
  - force dépendant de la polarisabilité du solvant et de celle du soluté.
  - force particulièrement importante, nommée ***forces de London***.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 10 pages.

Les ***forces de London*** sont des interactions attractives entre ***dipôle induit et dipôle induit*** (proportionnel à la polarisabilité de la molécule, α). Les ***forces de London*** sont proportionnelles au carré de la ***polarisabilité*** :

$$\left\| \overrightarrow{F_{London}} \right\| = \chi \frac{\alpha^2}{r^7}$$

χ facteur de proportionnalité, α polarisabilité

L'énergie des forces de London est de l'ordre de 0,5 à 30 kJ.mol^{-1}. Il s'agit d'interactions intermoléculaires relativement fortes.

Remarque :
Les ***forces de London*** sont des interactions inexistantes dans l'***eau*** car l'eau est un solvant ***non polarisable***.

Rappels :

On définit en physique un ***moment dipolaire électrostatique*** dès qu'il existe dans l'espace deux charges électrostatiques, égales en valeur absolue, de signe contraire, distantes d'une distance *d*.
Le moment dipolaire est un vecteur $\vec{p}$:

- ***dirigé*** par convention de la charge négative vers la charge positive ;
- de ***norme*** : $\left\| \vec{p} \right\| = |q| \times d$, q étant la charge

Le moment dipolaire s'exprime en Coulomb.Mètre (C.m).

Cette unité est mal adaptée aux valeurs de moment dipolaire mesurée dans les molécules où les charges sont de l'ordre de la charge élémentaire (soit $1{,}6.10^{-19}$ C), les distances inter-atomiques de l'ordre de 10^{-10} m.

Le ***Debye***, noté D, est une unité de moment, égale à :

$$1D = \frac{1}{3} \cdot 10^{-29} \ C \cdot m$$

Le moment dipolaire permet en physique d'exprimer le champ électrique créé dans l'espace par ces charges, égales en valeur absolue et de signe contraire.

Les moments dipolaires ont tendance à s'aligner : l'énergie potentielle est alors minimale.

L'existence de ***moment dipolaire permanent*** permet d'interpréter la ***cohésion de la matière***. Si les interactions inter-moléculaires ne sont pas nulles, comme dans l'état physique solide ou liquide, contrairement à l'état gaz parfait, c'est qu'il existe entre les molécules des interactions électrostatiques attractives.

La ***polarisabilité*** d'un atome est l'aptitude des électrons de valence à se déplacer lorsqu'un champ électrique externe est appliqué sur l'atome.

L'atome possède alors ***un moment dipolaire induit*** (dû ou induit par le champ électrique externe) puisque le barycentre des charges positives (localisé sur le noyau qui est resté immobile) n'est plus confondu avec le barycentre des charges négatives.

Le moment dipolaire ***induit*** est proportionnel au champ électrique externe, la constante de proportionnalité étant nommée la ***polarisabilité*** et notée α :

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 10 pages.