



Chapitre I : L'eau solvant

Plan (Cliquez sur le titre pour accéder au paragraphe)

| | |
|--|----------|
| I- L'EAU SOLVANT | 2 |
| I-1 Pouvoir d'hydratation | 2 |
| a- Forces de Van der Waals | 2 |
| b- Forces répulsives | 3 |
| c- Interactions spécifiques par liaison hydrogène | 3 |
| d- Exemple de l'eau | 3 |
| I-2 Pouvoir ionisant et dispersant de l'eau | 3 |
| a- Pouvoir ionisant | 3 |
| b- Pouvoir dispersant | 4 |
| II REACTION DANS L'EAU | 4 |
| II-1 Classement des réactions ayant lieu dans l'eau | 4 |
| II-2 Constante d'équilibre | 5 |
| II-3 Réaction prépondérante | 6 |
| a- Définition | 6 |
| b- Recherche d'une réaction prépondérante | 6 |
| c- Bilan de matière | 6 |

Le but de ce chapitre est d'expliquer pourquoi l'eau solvate un aussi grand nombre de solutés et permet ainsi aux réactions acido-basiques, d'oxydoréduction de précipitation ou de complexation d'avoir lieu. Les différentes interactions d'origine électrostatiques solvant (eau) –soluté sont exposées.

I- L'eau solvant

L'eau est un très bon solvant des composés ioniques. Dans ce paragraphe, nous allons illustrer les principales propriétés de l'eau-solvant.

I-1 Pouvoir d'hydratation

Un grand nombre de composés moléculaires sont solubles dans l'eau : le phénomène mis en jeu est nommé l'*hydratation*. Les phénomènes d'hydratation d'un soluté sont expliqués par les interactions électrostatiques qui se développent entre le soluté et le solvant. Ces interactions sont dues principalement aux *forces de Van der Waals* et aux interactions spécifiques par *liaison hydrogène*.

a- Forces de Van der Waals

Les forces de Van der Waals sont des forces entre :

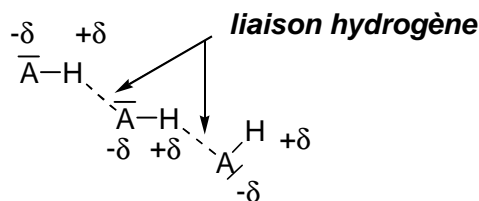
- le moment dipolaire permanent du solvant et celui du soluté : il s'agit de force en $1/r^7$, nommées *forces de Keesom*, mais qui sont inversement proportionnelle à la température ;
- le moment dipolaire permanent du solvant et le moment dipolaire induit du soluté : il s'agit également de force en $1/r^7$ nommées *forces de Debye* qui dépendent de la *polarisabilité* du soluté ;
- le moment dipolaire induit du solvant et celui du soluté : il s'agit de force en $1/r^7$ qui ne dépendent pas de la température mais de la polarisabilité du solvant et de celle du soluté. Il peut s'agir de forces particulièrement importantes, nommées *forces de London*.

b- Forces répulsives

Il existe des forces répulsives qui s'exercent à très courtes distance en $1/r^{12}$ en général, dues essentiellement à la non pénétration des nuages électroniques des molécules et bien sûr des noyaux.

c- Interactions spécifiques par liaison hydrogène

Une liaison hydrogène s'établit dès qu'un atome d'hydrogène est lié à un atome plus électronégatif comme par exemple l'oxygène, le fluor, le soufre, l'azote.... Et portant un doublet d'électrons non liants :



Ces liaisons sont beaucoup plus faibles qu'une liaison covalente (1 à 30 kJ.mol^{-1} en général), mais permettent d'expliquer pourquoi un certain nombre de molécules, telles que l'acide fluorhydrique HF sont fortement associées.

Une interprétation de l'origine de ces liaisons peut être la polarité du lien A-H.

d- Exemple de l'eau

L'eau possède un fort moment dipolaire dont la norme est de $1,85$ Debye (avec un Debye, unité de moment dipolaire adaptée dans les molécules : $1 \text{ D} = 1/3 \cdot 10^{-29} \text{ C.m}$).

L'eau pourra donc engager avec des solutés moléculaires des forces de type Keesom ou Debye.

D'autre part, l'eau possède deux atomes d'hydrogène liés à un oxygène, d'où la possibilité pour l'eau d'engager des liaisons hydrogène avec un soluté présentant des atomes portant des doublets non liants, ou un hydrogène lié à un atome plus électronégatif.

I-2 Pouvoir ionisant et dispersant de l'eau

a- Pouvoir ionisant

L'eau est capable d'ioniser une molécule, c'est-à-dire polariser des liaisons et faire apparaître des charges. Le pouvoir ionisant de l'eau est dû à son fort moment dipolaire.

b- Pouvoir dispersant

L'eau est capable de séparer un cation d'un anion, les solvants séparément par interactions d'origine électrostatiques de type dipôle permanent de l'eau et charge de l'ion ou par interactions spécifiques par liaison hydrogène avec l'anion. Le pouvoir dispersant de l'eau est dû à sa permittivité relative ϵ_r élevée, de l'ordre de 80. Les forces attractives cation-anion sont donc 80 fois plus faibles dans l'eau que dans le vide !

II Réaction dans l'eau

II-1 Classement des réactions ayant lieu dans l'eau

Les diverses réactions ayant lieu dans l'eau sont classés selon les particules échangées entre un donneur et un accepteur de particules. Ainsi on distingue les réactions suivantes dans l'eau :

- acido-basiques ;
- les réaction d'oxydoréduction ;
- les réactions de complexation ;
- les réactions de précipitation

selon que la particule échangée est respectivement :

- un proton entre un acide (donneur) et une base (accepteur) :



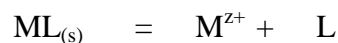
- un électron entre un réducteur (donneur) et un oxydant (accepteur) :



- un ligand entre un complexe (donneur) et un ion métallique :



- un ligand entre un précipité solide et un ion métallique :



II-2 Constante d'équilibre

Les divers équilibres ayant lieu dans l'eau sont caractérisés par une constante d'équilibre, notée $K^\circ(T)$. Celle-ci ne dépend que de la température. Pour un équilibre, noté :

$$\sum_i \nu_i \cdot A_i = 0$$

avec ν_i coefficient stœchiométrique algébrique,

positif pour les produits et négatifs pour les réactifs et A_i constituant actif

La constante d'équilibre s'exprime en fonction des activités à l'équilibre des espèces A_i , notée $a_{A_i}^{\text{éq}}$: il s'agit de la *relation de Gulberg et Waage* ou de la *loi d'action de masse* (cette formule est démontrée dans le cours de thermodynamique de spéciale) :

$$K^\circ(T) = \prod_i \left(a_{A_i}^{\text{éq}} \right)^{\nu_i}$$

L'activité de A_i , grandeur sans dimension, introduite dans le cours de thermodynamique de Spécial pour exprimer le potentiel chimique d'un constituant A_i , s'exprime de la manière suivante selon la nature de l'espèce A_i :

- pour un constituant A_i en phase gazeuse, assimilé à un gaz parfait l'activité est le rapport de la pression partielle de A_i sur une pression de référence, appelée pression standard ($P^\circ = 1$ bar auquel cas la pression partielle est prise en bar) :

$$a_{A_i} = \frac{P_{A_i}}{P^\circ}$$

- pour un soluté A_i en solution aqueuse, supposée infiniment diluée, l'activité du soluté est le rapport de la concentration de A_i sur une concentration de référence, appelée concentration standard ($c^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ auquel cas la concentration en soluté est prise en mol.L^{-1}) :

$$a_{A_i} = \frac{[A_i]}{c^\circ}$$

- pour un constituant A_i , solide et seul dans sa phase, l'activité de ce solide est égale à 1 ;
- pour un constituant A_i , solvant, l'activité du solvant est égale à 1.

La valeur numérique de la constante d'équilibre d'un équilibre (r), combinaison linéaire de différents équilibres (r_i), selon $(r) = \sum_i \lambda_i \cdot (r_i)$, peut être calculée à partir des constantes d'équilibre des différents équilibres (r_i) :

$$pK(r) = \sum_i \lambda_i \cdot pK(r_i)$$

avec l'opérateur $p = -\log_{10}$

Ce résultat est démontré dans le cours de thermodynamique de Spécial.

II-3 Réaction prépondérante

a- Définition

On appelle réaction prépondérante, une réaction ayant lieu entre espèces majoritaires et de constante d'équilibre supérieur d'un facteur 10^3 voire 10^4 aux autres constantes d'équilibre possibles.

Ainsi les ions hydroniums, H_3O^+ ou les ions hydroxydes, HO^- , ne peuvent intervenir dans une réaction prépondérante s'ils ne proviennent que de l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau.

b- Recherche d'une réaction prépondérante

La recherche d'une réaction prépondérante se fait à partir des diagrammes de prédominance des espèces en solution aqueuse et d'une échelle de constante d'équilibre. Il ne s'agit que d'une prévision standard, ne tenant pas compte des concentrations des espèces en solution. Celles-ci n'interviennent pas si les réactions mettent en jeu des espèces majoritaires, c'est-à-dire de concentration voisine.

c- Bilan de matière

Lorsque la réaction prépondérante a une constante d'équilibre standard de valeur numérique supérieure à 10^3 voire 10^4 , la réaction peut être considérée comme totale. On effectue un bilan de matière et on obtient un nouveau système après cette 1^{ière} réaction prépondérante RP_1 .

On recherche alors une nouvelle réaction prépondérante. On peut donc avoir une succession de réactions prépondérantes.

Cours

Dès qu'on obtient une réaction prépondérante dont la constante d'équilibre est inférieure à 10^{-3} voire 10^{-4} , on peut alors supposer que les concentrations des différentes espèces n'évoluent plus. Il est alors possible de calculer le pH de la solution, son potentiel ainsi que les concentrations des différentes espèces.