

# LC.2 Liaison intermoléculaires

Léo

**Thème** – Liaisons intra et intermoléculaires (théorie de la liaison intramoléculaire, liaisons intermoléculaires, structures moléculaires)

**Elément imposé** –

**Biblio :**

- Gerschel
- Housecroft
- Augé

## Plan proposé

<b>1 Liaisons physiques</b>	<b>2</b>
1 Forces et potentiels . . . . .	2
2 Forces répulsives : . . . . .	3
3 Forces coulombiennes . . . . .	4
4 Forces dipolaires . . . . .	4
5 Forces de polarisation . . . . .	5
6 Forces de dispersion . . . . .	5
7 Forces d'association . . . . .	6
8 Force de transfert de charge . . . . .	6
9 Forces de la liaison métallique . . . . .	7
10 Résumé . . . . .	7
<b>2 Forces de répulsion</b>	<b>7</b>
1 Origine . . . . .	7
2 Rayons caractéristiques et empilement . . . . .	7
3 Micelles . . . . .	9
<b>3 Forces coulombiennes</b>	<b>9</b>
1 Energie de réseau - Interactions ions-ions . . . . .	9
2 Interactions entre ions et dipôles fixes . . . . .	10
3 Solvatation ionique . . . . .	10
4 Structures de solvatation . . . . .	11

<b>4</b>	<b>Liaisons dans l'eau</b>	<b>12</b>
1	Formation de liaison et structures . . . . .	12
2	Dans l'eau liquide . . . . .	14
3	Hydratation . . . . .	15
3.1	Hydratation ionique . . . . .	15
3.2	Hydratation hydrophobe . . . . .	16
3.3	Interaction hydrophobe . . . . .	17
3.4	Interaction hydrophile . . . . .	18
4	Aspect énergétique de la dissociation des ions en solution aqueuse et orga	18

## 1 Liaisons physiques

Les liaisons physiques résultent de forces intermoléculaires (au contraire des liaisons chimiques qui sont des forces intramoléculaires). Les distributions électroniques sont peu perturbées dans les liaisons physiques.

L'intensité et la directivité sont plus faibles que les liaisons covalentes, mais la portée est bien plus grande. Il y a un double d'organisation : organisation spatiale et organisation temporelle.

Atomes ou molécules ? Dans le cas d'énergie de liaison intermoléculaire, on a des valeurs élevées qui ne laissent pas de doutes (870 kJ/mol pour CN dans HCN, ou 690 kJ/mol pour C=O dans HCHO), et des valeurs intermédiaires (150 kJ/mol pour F<sub>2</sub> et 40 kJ/mol pour Li<sub>2</sub>, ce qui est entre 350 et 24 fois  $kT$  à 300K. Mais pour certaines molécules, les liaisons sont de l'ordre de qq  $KT$ , pour des *molécules de Van der Waals* comme Ar<sub>2</sub>, ou les complexes de transfert de charges (intermédiaires entre liaisons physiques et liaisons covalentes).

Point commun solide-liquide :

- mise en jeu d'un très grand nombre de molécules soumises à des forces attractives, les maintenant collées à la limite de l'interprétation
  - les forces répulsives imposent des structures d'empilement en fonction des formes
- L'état liquide a en plus la *mobilité*, qui s'ajoute au *nombre* et la *proximité* ce qui le rend extrêmement complexe. En effet, la structure et la dynamique ne sont pas stables comme pour l'état solide : il faut construire des fonctions statistiques.

### 1 Forces et potentiels

A une distance  $r$ , il y a une énergie résultant des interactions  $U(r)$ , reliés à une force intermoléculaire  $F(r)$

$$F(r) = -\frac{dU(r)}{dr}$$
$$U(r) = \int_r^\infty F(r)dr$$

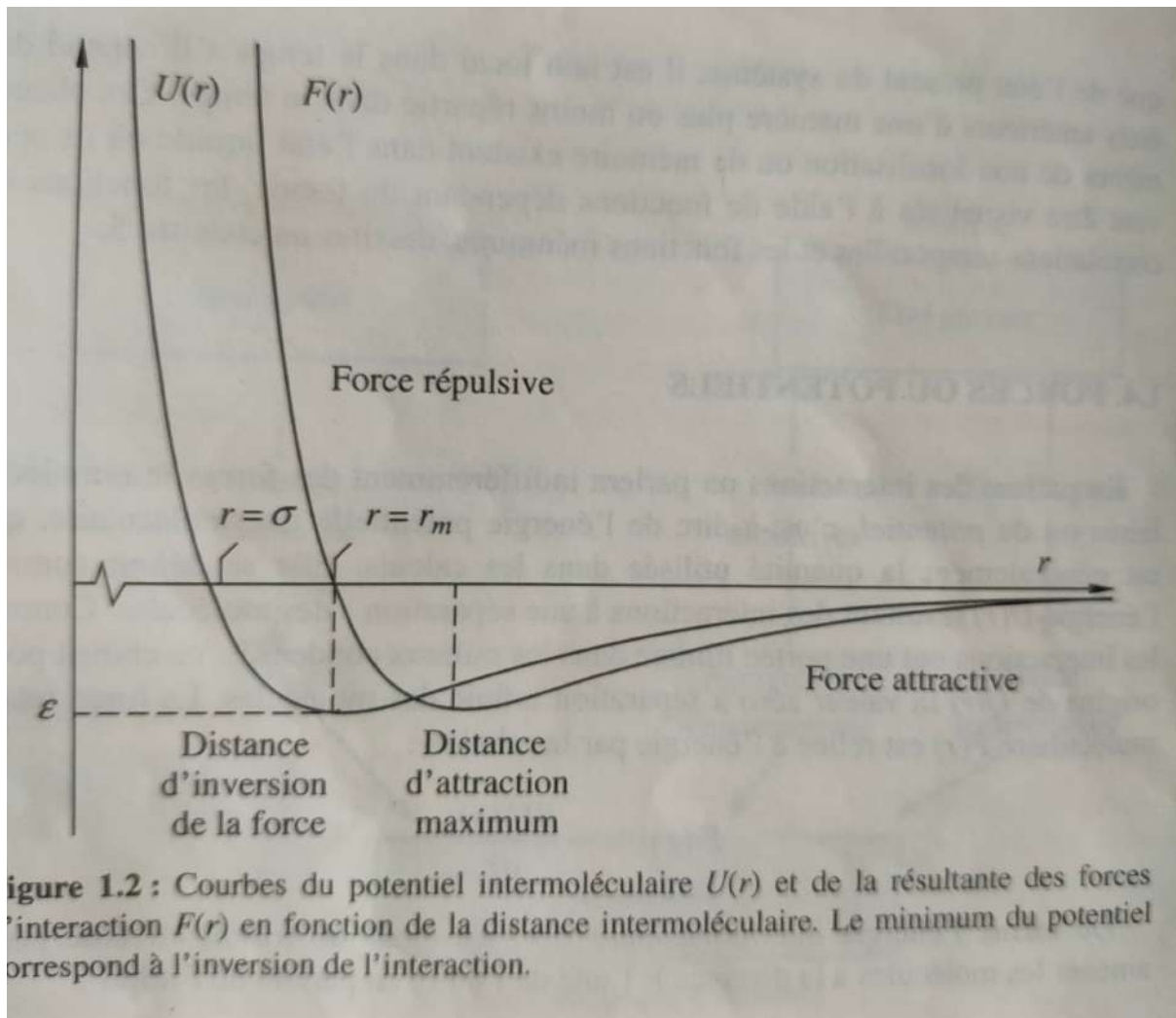


Figure 1 – U et F pour des molécules sphériques - Gerschel

On remarque différents paramètres :

- *diamètre de collision*  $\sigma$  pour lequel  $U(r) = 0$
- *la séparation*  $r_m$  au minimum de  $U$  avec la valeur  $-\epsilon$  de l'énergie associée au minimum. C'est en comparant à  $r_m$  qu'on discute de si c'est attractif et répulsif
- Dans la zone  $\sigma < r < r_m$  la force est répulsive alors que l'énergie est négative

Il y a des forces qui proviennent de l'organisation du milieu (ex : effet hydrophobe), d'effets d'écran, et des effets collectifs.

## 2 Forces répulsives :

Même origine que les liaisons covalentes, mais de signes opposées. Elles résultent du recouvrement des orbitales électroniques à courtes distances. Cela vient du principe d'exclusion de Pauli (les électrons ne peuvent pas occuper toute la région de recouvrement, la densité électronique devient faible et les noyaux chargés positivement se repoussent).

Ces interactions ont une très courte portée, qu'on représente souvent comme

$$U_{rep} = Ae^{-r/\kappa}$$

avec  $\kappa$  de l'ordre 0.02 et 0.03 nm, ou

$$U_{rep} = \left(\frac{\sigma}{r}\right)^n$$

avec n compris entre 9 et 16 (n=∞ dans l'approximation de *sphères dures*).

### 3 Forces coulombiennes

— **Forces entre ions :**

$$U(r) = -\frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

avec z la valence ionique, e la charge élémentaire,  $\epsilon_0$  la permittivité du vide. C'est une force *intense* et à *longue portée*, mais souvent écrantée dans la solvation

— **Forces entre ions et dipôles fixes :** Le moment dipolaire apparaît lorsque le barycentre des charges positives ne coïncide pas avec celui des charges négatives. La force coulombienne apparaît donc entre les noyaux/électrons d'une molécule avec ceux d'une autre (dipôle-dipôle) ou d'un ion (dipôle-ion). L'énergie entre un ion de charge  $ze$  avec un angle  $\theta$  entre la molécule et la droite reliant les 2 molécules

$$U(r) = -\frac{ze\mu\cos\theta}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

c'est une interaction à *longue portée*. L'orientation du dipole est un facteur important, qui intervient lors de la solvation.

— **Forces entre ions et dipôles mobiles :** Si l'énergie d'interaction ion-dipôle est de l'ordre de celle de  $kT$ , il y a *rotation thermique naturelle*, il y a donc juste un effet de pondération de probabilité :

$$U(r) = -\frac{(ze)^2\mu^2}{6(4\pi\epsilon_0)^2 kT r^4}$$

### 4 Forces dipolaires

Entre deux molécules polaires on a une interaction proche de celle entre deux aimants. On somme les contributions et on a

$$U(r) = -\frac{\mu_1\mu_2}{4\pi\epsilon_0 r^3}(2\cos\theta_1\cos\theta_2 - \sin\theta_1\sin\theta_2\cos\phi)$$

qui dépend de la *séparation* et de l'*orientation*. C'est une interaction à *longue portée* mais à basse intensité (comparé aux précédentes)

En phase liquide l'alignement est rare, ce qu'il faut prendre en compte la rotation thermique naturelle qui pondère (statistiquement par un facteur de Boltzmann) l'énergie pour donner Energie de Keesom :

$$U(r) = -\frac{\mu_1^2\mu_2^2}{3(4\pi\epsilon_0)^2 kT r^6}$$

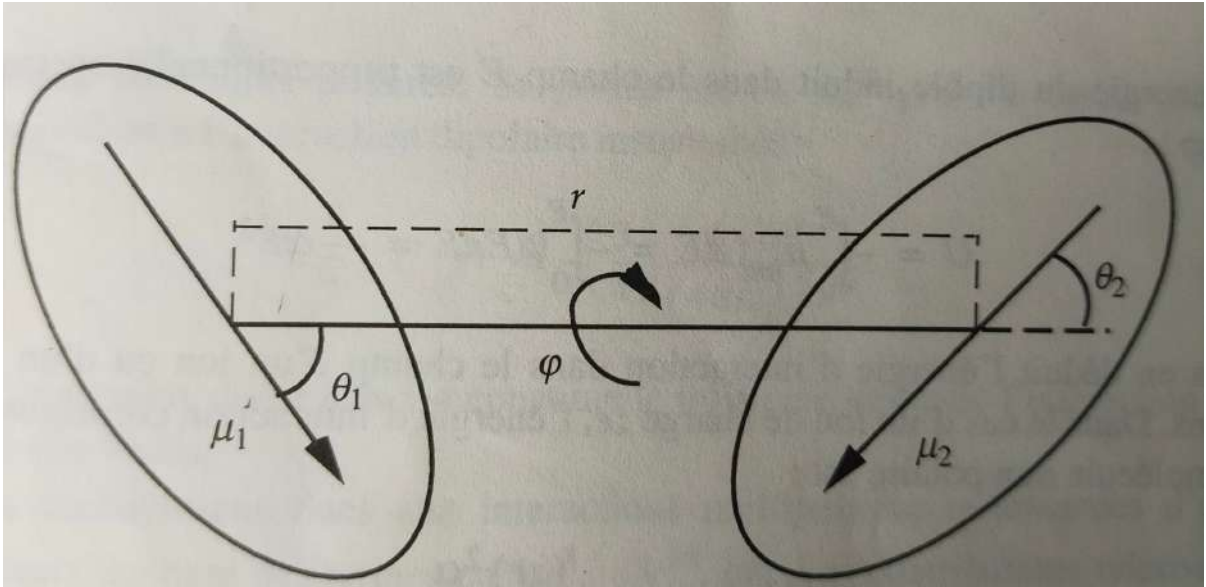


Figure 2 – Angles pour dipôle-dipôle - Gerschel

sans prendre en compte les interactions quadrupolaires (qui feraient apparaître des termes de plus courte portée)

## 5 Forces de polarisation

Les molécules sont soumises aux champs des molécules voisines, ce qui modifie la distribution des charges. Et les distributions de charges induites interagissent avec les champs pour former les forces de polarisation. Le moment dipolaire induit est proportionnel au champ par la polarisabilité  $\alpha$  :

$$\mu_{ind} = \alpha E$$

ce qui donne

$$U = - \int_0^E \mu_{ind} dE = -\alpha E^2$$

- Pour un ion de charge  $ze$ , l'énergie correspondant à une molécule non polaire est en  $1/r^4$  et proportionnel à  $\alpha$  et  $(ze)^2$
- Pour un dipôle  $\mu$  avec une molécule non polaire, l'énergie est en  $1/r^6$  et proportionnel à  $\alpha$  et  $\mu^2$
- Pour un dipôle en rotation thermique avec une molécule apolaire, l'énergie est l'Energie de Debye :

$$U(r) = -\frac{\mu^2 \alpha}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6}$$

## 6 Forces de dispersion

Pour les molécules non polaires, il n'y a pas de contribution des forces électrostatiques classiques, mais de forces de dispersion (d'origine quantique) entre des dipôles instantanés.

nés. Difficiles à décrire, mais on les comprend en considérant que le mouvement des électrons autour du noyau peut générer des dipôles instantanés, qui va donc induire le dipôle d'une molécule dans le voisinage. Par calcul quantique, on réalise que **c'est la contribution la plus importante des forces attractives**. On obtient l'Energie de London :

$$U(r) = -\left(\frac{3}{4}\right) \frac{h\nu\alpha^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6}$$

Molécules	$\alpha(\text{\AA}^3)$	$\mu$ (D)	$d_w$ (Å)	%Keesom	%Debye	%London	$U_w$ (kT/molécule)
Ne	0.39	0	3.1	0	0	100	0.11
Ar	1.66	0	3.7	0	0	100	0.22
Xe	4.11	0	4.3	0	0	100	0.38
CO	1.98	0.11	4.0	0.006	0.0003	99.99	0.26
CH <sub>4</sub>	2.60	0	4.0	0	0	100	0.60
HCl	2.63	1.08	3.6	9	5	86	1.38
HBr	3.61	0.78	3.8	2	2	96	1.53
HI	5.44	0.38	4.2	0.1	0.5	99.4	1.64
CH <sub>3</sub> Cl	4.56	1.87	4.3	24	8	68	1.60
NH <sub>3</sub>	2.26	1.47	3.2	34	9	57	2.51
H <sub>2</sub> O	1.48	1.85	2.8	69	7	24	7.0

Figure 3 – Contribution de VdW - Gerschel

## 7 Forces d'association

Ce sont des interactions attractives conduisant à la formation de *liaisons hydrogènes*. Elles impliquent uniquement des atomes d'hydrogène qui sont petits et qui se polarisent positivement. C'est une liaison qui est au moins aux 2/3 électrostatique (pas covalente car distance et angle élevés). On est entre 10 et 40 kJ/mol, plus élevé que VdW (1 à 4 kJ/mol) et plus faible que covalente (200 à 800 kJ/mol)

## 8 Force de transfert de charge

Exemple benzène et diiode, avec un transfert partiel d'électrons entre les molécules. Très présente dans les solides.

## 9 Forces de la liaison métallique

Dans les solides ioniques et moléculaires, la cohésion met en jeu des forces ioniques et de VdW. En revanche dans les solides métalliques, c'est collectif, avec mise en commun des électrons de valence. l'énergie de la liaison métallique provient de la résonance des électrons de valence entre tous les niveaux accessibles. Exemple, on passe de 60 kJ/mol par atome dans Li<sub>2</sub> à 180 kJ/mol par atome dans Li solide

## 10 Résumé

Gerschel p14-16

La condensation a lieu lorsque l'énergie d'interaction est supérieure à l'énergie cinétique moyenne de translation  $1.5 kT$

## 2 Forces de répulsion

### 1 Origine

Les forces répulsives sont *locales* (portée courte, zones d'impénétrabilité des molécules) et *intenses*. Elles déterminent les formes moléculaires et les structures d'empilement compact.

C'est le principe d'exclusion de Pauli qui impose ses conditions aux recouvrements entre orbitales qui sont à l'origine des forces répulsives. Lors de l'approche, les électrons de spins parallèles s'évitent mutuellement, ce qui est associé à une énergie de recouvrement, en exponentielle ou en  $1/r^n$ . Les interactions sont dépendantes de la nature des atomes. Dans la théorie de la liaison de valence (exemple de l'hydrogène), on passe d'une fonction d'onde qui est le produit des fonction d'onde des atomes à une combinaison linéaire avec une énergie d'interaction sous la forme

$$U_{\pm} = \frac{Q \pm J}{1 \pm S^2}$$

avec Q, J et S les intégrales de Coulomb, d'échange et de recouvrement (définies à partir de l'énergie d'interaction électrostatique entre les atomes).

On obtient une fonction liante avec une augmentation de la densité électronique entre les atomes (la charge négative au milieu attire les charges positives des 2 noyaux). Ce n'est pas le cas pour la fonction antiliante où la densité électronique intermédiaire est plus faible, ce qui fait que les noyaux se repoussent.

### 2 Rayons caractéristiques et empilement

On modélise les atomes et les molécules par des sphères dures, qui dépendent de leur rayon atomique appelé rayon de Van der Waals (1-2 Å) et du rayon de covalence entre

2 sphères (plus petit, de l'ordre de 0.8Å).

Pour un atome X, la valeur du rayon covalent d'une liaison simple est la moitié de la distance internucléaire d'une liaison simple homonucléaire X-X. Le rayon de Van der Waals d'un atome X est la moitié de la distance la plus petite entre deux atomes X non liés (pour le soufre, entre 2 molécules S<sub>8</sub>. Valeurs dans *l'appendice 6 de Housecroft*

Pour les ions, on peut obtenir des courbes d'isodensité électronique par DRX. Mais la définition de rayon ionique est donc arbitraire. Ces rayons varient selon les ions au voisinage, et le nombre de coordination. On peut donc modéliser les ions par un coeur solide formé de la majeure partie de la densité électronique, et l'enveloppe, plus malléable. Pauling a examiné une série d'halogénure de métaux alcalins composés d'ions isoélectroniques, et il a supposé que le rayon de chaque ion était inversement proportionnel à la charge nucléaire réelle (écranée dans le modèle de Slater).

Lors de la perte de température, l'énergie cinétique diminue et on observe de la condensation plus de la solidification (passage par plusieurs phases cristallines). la contribution entropique est alors très faible, et on cherche à minimiser *l'énergie de réseau*.

Il existe un grand nombre de structures possibles, dépendantes de la nature et de la géométrie initiale des molécules. On peut caractériser ces empilements par le *coefficient d'empilement* (rapport de volume propre et de volume disponible). Lors de la fusion, ce coefficient K diminue fortement.

**Energie de réseau sans forces coulombiennes :** Le calcul de l'énergie de réseau est assez simple dans le cas de potentiels n'ayant pas de dépendance angulaire (cas des sphériques, exemple Lennard-Jones). Dans l'approximation des potentiels intermoléculaires additifs U(r), l'énergie de réseau R(a) est la somme des énergies entre toutes les paires de molécules du solide. Dans le cas d'un CFC :

$$R(a) = \frac{N}{2}(12U(a) + 6U(a\sqrt{2}) + 24U(a\sqrt{3}) + 12U(2a) + \dots)$$

Le facteur initial permet de compter les N molécules une seule fois (facteur 2 car interactions par paires). La somme converge rapidement : pour les potentiels de paires sans forces coulombiennes les premières couches contribuent à 90% de l'énergie totale. Dans le cas où les forces sont principalement dispersives, on peut utiliser un potentiel de Lennard-Jones.

**Vibrations thermiques** La partie répulsive des fonctions potentielles intervenant dans le calcul de R(a) détermine aussi la dynamique du réseau : chaque molécule vibre en 3D. En général les effets à basse température (point zéro) sur l'énergie de réseau sont faibles, mais peuvent atteindre 20% dans le cas d'une petite molécule comme le méthane. En revanche l'élévation de température augmente les oscillations des molécules, qui se rapprochent plus et font encore plus appel aux contributions répulsives. L'élévation de température fait également apparaître de l'anharmonicité.

**Chaleur spécifique** La chaleur spécifique est le coefficient d'accroissement d'énergie du cristal en fonction de la température  $C_v$  et rend compte de la manière dont est répartie l'énergie dans les modes de vibrations des atomes ou des molécules. On peut donc calculer  $U$  à partir de la fonction de partition.

### 3 Micelles

Gerschel p49

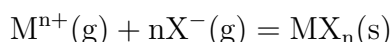
## 3 Forces coulombiennes

### 1 Energie de réseau - Interactions ions-ions

Pour savoir dans quelle structure cristalline un composé déterminé, on peut calculer l'énergie de réseau pour différentes structures possibles à partir des potentiels intermoléculaires de paires et déduire la structure la plus stable. Après détermination de structure par DRX on peut ajuster les potentiels. On peut aussi déterminer l'enthalpie de sublimation par calorimétrie (combinaison de chaleur spécifique, enthalpie de fusion et enthalpie de vaporisation). Attention, la concordance entre valeur tabulée et expérimentale peut être très cohérent (NaCl), mais il peut avoir de gros écarts (par couches). Ces énergies réticulaires permettent d'estimer les affinités électroniques, ou encore les enthalpies standard de formation et de dismutation.

Des courbes et données dans le Geschel p64

**Constante de Madelung, coulombienne :** L'énergie réticulaire  $\Delta U(0K)$  d'un composé ionique est la variation d'énergie interne qui accompagne la formation d'une mole de solide à partir des ions constituants en phase gazeuse à 0K.



. Dans un réseau ionique, on additionne les énergies coulombiennes entre paires électroniques, avec pour une structure NaCl : 6 ions  $Cl^{-}$  à distance  $r$ , 12 ions  $Na^{+}$  à  $\sqrt{2}r$ , 8 ions  $Cl^{-}$  à  $\sqrt{3}r$ ; 6 ions  $Na^{+}$  à  $2r$ , etc (détaillé dans le Housecroft). Comme le rapport des charge est constant, la série converge, et le premier à le faire est Madelung, qui donna son nom à la constante de Madelung  $A$ .

$$\Delta U = \frac{-N_A A |z_+| |z_-| e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

**Forces de Born :** Les interactions coulombiennes ne sont pas les seules forces en oeuvre. Il existe aussi des répulsions interélectroniques et internucléaires : les forces de Born.

$$\Delta U = \frac{LB}{r^n}$$

avec B le coefficient de répulsion et n exposant de Born.

**Equation de Born-Landé :** En combinant les interactions coulombienne et les forces de Born. On considère qu'à  $r=r_0$  distance d'équilibre la dérivée est nulle, et on retrouve B. Et on finit par trouver l'équation de Born Landé.

$$\Delta U(0K) = -\frac{-N_A A |z_+| |z_-| e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

Si on veut s'intéresser au caractère compressible du cristal, on utilise l'équation de Born-Mayer

$$\Delta U(0K) = -\frac{-N_A A |z_+| |z_-| e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{\rho}{r_0}\right)$$

On peut encore améliorer le calcul en rajoutant l'énergie de dispersion (LONDON) et l'énergie du point zéro.

**Energie réticulaire : le cycle de Born-Haber :** On peut relier l'énergie réticulaire d'un sel à plusieurs autres grandeurs à l'aide d'un cycle thermodynamique, le cycle de Born-Haber. On fait souvent l'approximation  $\Delta U(0K) = \Delta H(298K)$ . en appliquant la loi de Hess :

$$\Delta_f H(MX_n, s) = \Delta_a H(M, s) + n\Delta_a H(X, g) + \sum EI(M, g) + n\Delta_{AE} H + \Delta_{reseau} H(MX_n, s)$$

(exemples dans le Housecroft)

## 2 Interactions entre ions et dipôles fixes

Les moments dipolaires sont dûs aux déplacements disymétriques des électrons le long des liaisons covalentes. Calcul dans le Gerschel p69

Influence de la permittivité dans le Gerschel

## 3 Solvatation ionique

La solvatation consiste en un effet de polarisation et d'attachement d'un milieu autour d'une espèce chargée ou d'une espèce fortement polaire.

Les cristaux ioniques ont une énergie de réseau élevée, mais ils se dissocient partiellement dans l'eau (ou autres solvants polaires) (voir composition de l'eau de mer Gerschel

p82). En terme de propriété macroscopique, c'est la permittivité (80 à 20°C) de l'eau qui réduit les forces attractives entre charges immergées dans l'eau, au point que l'énergie thermique est suffisamment proche de l'énergie de recombinaison pour permettre aux ions de diffuser librement. Au niveau microscopique, la forte valeur de  $\epsilon$  s'explique par un fort moment dipolaire volumique des molécules d'eau (faible taille pour un grand moment dipolaire), dont l'effet est d'attacher fermement les molécules d'eau aux particules chargées.

On peut analyser ses liaisons par spectroscopie et voir les forces d'oscillation des liaisons intermoléculaires (solvation de LiCl p84 Gerschel)

On peut déterminer les enthalpies de dissolution par cycles thermodynamiques, avec les énergies de réseau (Gerschel p85). Cependant, il faut aussi prendre en compte les contributions de polarisation, et les LH. Il y a également une contribution entropique.

En effet, les effets entropiques sont responsables des effets hydrophobes (conformation des biomolécules par exemple). Dans le cas des ions les contributions entropiques sont très variables (la taille a son importance).

L'eau est un liquide peu compact du fait de sa disposition réticulaire des LH. Dans les couches d'hydratation elle adopte une structure modifiée avec augmentation de la densité locale (électrostriction) et une diminution de la permittivité. Cette eau particulière ("eau vicinale") se rencontre au voisinage des molécules chargées et des biomolécules. La modification de la structure de l'eau peut s'accompagner d'une diminution d'entropie fortement dépendante de la charge.

## 4 Structures de solvation

On obtient les structures par DRX, et on en tire les fonctions de distribution radiale (équivalent des paramètres de maille, exemples dans le Gerschel p88). Effet d'orientation (Gerschel p91).

L'intensité des forces se retrouve dans le *temps de résidence* très faibles de l'ordre de  $10^{-11}$ s pour certains, mais peut s'élever jusqu'à  $10^6$ s (Gerschel p97)

**Dynamique de la solvation** : plusieurs étapes. L'orientation prend plus de temps que l'orientation.

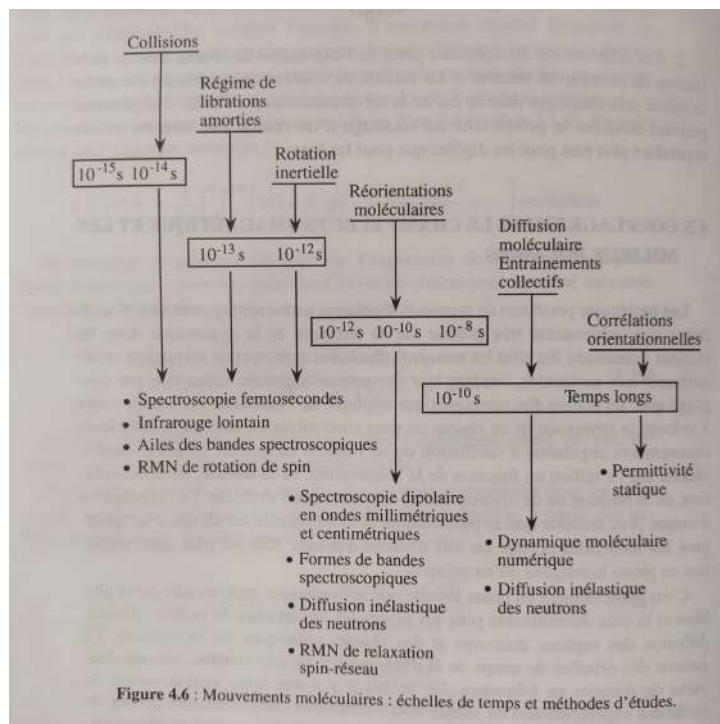


Figure 4 – Mouvements moléculaires, échelles de temps et méthodes d'étude

## 4 Liaisons dans l'eau

### 1 Formation de liaison et structures

**Formation de liaisons** Les LH sont des interactions composites (dont la force moyenne est  $20\text{kJ/mol}$  mettant en jeu plusieurs interactions : électrostatiques, transfert de charge, de polarisation, de dispersion, répulsives

- Electrostatique : Contribution attractive dominante. Interaction de distribution de charges auxquelles on applique la loi de Coulomb  $-7.5\text{ kcal/mol}$
- Répulsive : principe d'exclusion (intégrale d'échange)  $+9.2\text{ kcal/mol}$
- Polarisation entre les polarisation de chaque molécule dans le champ de l'autre  $-0.5\text{ kcal/mol}$
- Transfert de charge : dû à la délocalisation intermoléculaire des électrons, de la molécule accepteur de proton vers celle donneur de proton  $-5.0\text{ kcal/mol}$
- Dispersion : corrélation de phase entre les déplacements instantanés des électrons  $-0.4\text{ kcal/mol}$  (valeurs calculées)

Remarques sur la structure :

- Les longueurs des liaisons intermoléculaires sont notamment réduites par l'association, plus que les rayons de VdW ne le permettraient. Ainsi O-(H)-O passe de  $2.98\text{Å}$  pour un dimère isolé à  $2.82\text{Å}$  dans l'eau liquide et à  $2.76\text{Å}$  dans la glace, comparés à  $3.6\text{Å}$  qui est la somme des rayons de VdW
- Les distances intramoléculaires sont allongées. Le transfert de charge a déplacé la position des noyaux par rapport à leur position d'équilibre, on passe de  $0.957\text{Å}$  pour la liaison O-H isolée à  $0.97\text{Å}$  en phase liquide ou solide. La RMN et l'IR per-

mettent de fournir des informations détaillées sur les caractéristiques des LH (diminution des fréquences pour les 2 spectroscopies) <https://jcp.edpsciences.org/articles/jcp/pdf/1962/01/jcp196259p148.pdf>

- L'association augmente la polarité des molécules ( $2.60 \text{ D} > 1.85 \text{ D}$ ). La LH est elle-même hautement polarisable ; la grande mobilité du proton et des électrons forment un ensemble extrêmement sensible aux champs extérieurs. En conséquence, il y a non-additivité des énergies de LH quand on augmente le nombre de molécules
- La directivité des LH car électrostatiques et transfert de charge directionnelles, qui s'ajoutent dans le cas de l'eau
- Association est un phénomène coopératif. L'augmentation du nombre de molécules accroît la force des LH, deux molécules étant d'autant plus fortement liées que chacune d'entre elles participe à plusieurs LH. Dans le cas de l'eau, les bandes de vibration OH sont modifiées en position et en intensité (très notable) sur le spectre IR. On observe également un spectre de résonance en Raman.

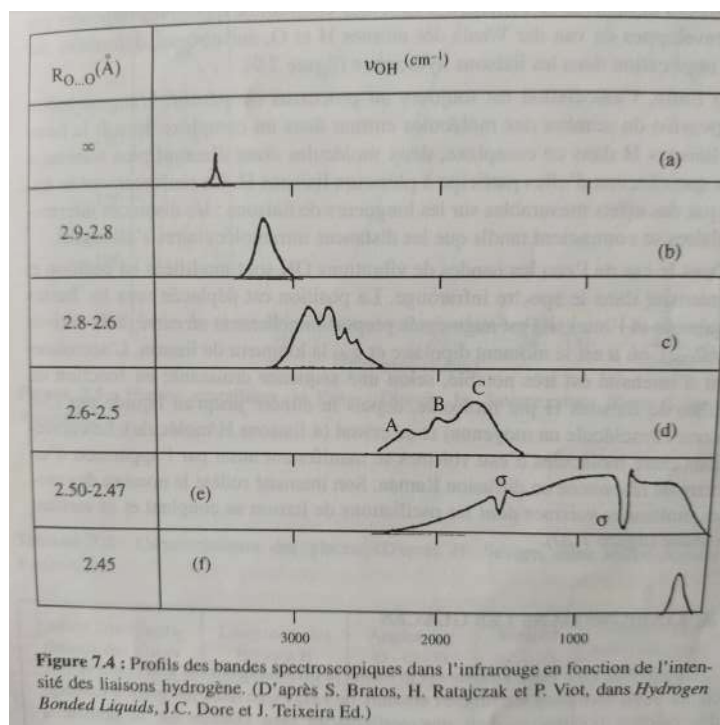


Figure 5 – Déplacement de la bande IR dans différents cas de liaisons R(O-...-O)

**Liaisons dans les glaces** La glace hexagonale est la forme la plus naturelle de la glace (densité 0.93 avec sa structure particulièrement ouverte), mais il y en a 13 au total (cristallines et amorphes) qui dépendent de la température et pression. Toutes les formes de glace cristalline sont tétracoordonnées. Les LH ont une certaine tolérance angulaire, mais ce n'est pas le cas des liaisons covalentes. Il existe les "règles de glace" concernant la structure des molécules d'eau dans la glace (Gerschel p217) qui donnent plusieurs configurations possibles. L'analyse des dispositions des molécules d'eau permet de calculer l'anisotropie des forces répulsives due à la déformation du nuage électronique.

Les LH ont donc un double rôle structurant dans la glace : directionnel attractif et

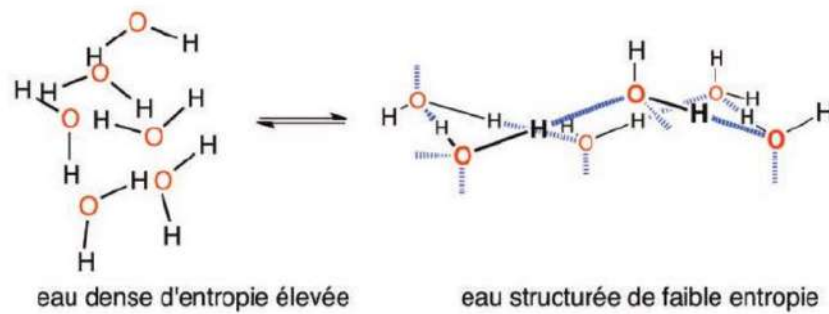


FIG. 4.1 : Équilibre entre une eau dense et une eau structurée

**Figure 6** – Equilibre entre une eau dense et structurée (Augé)

répulsif indirectement sous l'effet de l'anisotropie des nuages électroniques.

## 2 Dans l'eau liquide

Comparé aux solides, le nombre de LH diminue en phase liquide (allongement des distances entre molécules). Le nombre de LH est un élément central dans la description de l'eau liquide. Il peut être estimé d'après des mesures en IR, et compléter ces mesures par simulation, qui donnent des valeurs entre 3.5 et 3.73 LH pour la plupart des molécules.

Il existerait donc 2 modèles pour l'eau liquide, qui sont en équilibre (influencé par la pression, la température, les solutés) (Augé) :

- une eau structurée de basse entropie (structure similaire à celle de l'eau), elles peuvent comporter jusqu'à 280 molécules d'eau
- une eau dense, non structurée, d'entropie élevée dont chaque molécule possède plus de 4 voisins

[h !] Cet arrangement est responsable des propriétés physico-chimiques uniques de l'eau liquide telles que (Augé) :

- densité d'énergie de cohésion très élevée
- Une très grand capacité calorifique 4.18 J/g/K (divisée par 2 à l'état vapeur et gazeux
- une grande tension de surface ( $72 \times 10^{-3} \text{N/m}$ )
- une faible compressibilité
- diminution de la viscosité avec la pression

Les anomalies de l'eau apparaissent aussi dans les coefficients de transport et les propriétés dynamiques, de part les LH particulièrement qui fournissent :

- une cohésion accrue. Elle maintient l'eau liquide sous forme condensée jusqu'à  $T > 100^\circ\text{C}$  (plus élevés que pour d'autres liquides isoélectroniques  $\text{H}_2\text{Te}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ).
- un caractère labile dû à une cinétique rapide. L'énergie cinétique thermique va pour l'eau d'abord dans les LH pour une agitation longitudinale et transversale (contrairement à rotation ou translation) selon une loi d'Arrhénius. Pendant l'in-

tervalle de temps où la LH est rompue, la molécule d'eau retrouve une grande mobilité. Ainsi, à chaque instant, il y a une part non négligeable de molécules libres en état de diffusion rot ou trans. Les coefficients de transport et propriétés dynamiques dépendent doublement de la température : à travers l'énergie cinétique (comme les liquides simples) et à travers un mécanisme de rupture de LH

Ainsi la viscosité augmente beaucoup plus vite vers les basses températures que ne le prévoit un modèle simple (piégeage croissant des molécules d'eau). De même le volume d'excès de solvation de molécule hydrophobe est négatif (les molécules se glissent dans des cavités existantes comme pour le mélange eau-éthanol).

La température a aussi une influence. Quand la température augmente, le réseau de LH est progressivement rompu. En passant de 25°C à 300°C, la densité de l'eau décroît de 0.997 à 0.713, la constante diélectrique décroît, la pression de cohésion décroît, et son pKa décroît de 14 à 11.3 (il peut alors agir en catalyseur A/B, permettant des applications écologiques pour le recyclage).

La durée de vie des LH se mesure expérimentalement dans le spectre de diffusion inélastique de la lumière par diffusion Rayleigh :  $\tau_H = 3 \times 10^{-13}$ s à 80°C. On peut en mesurer une énergie d'activation  $E_H = 2.6$  kcal/mol

### 3 Hydratation

L'eau peut contenir une grande variété de corps dissous : ions, molécules organiques, biomolécules, particules colloïdales. On retrouve différentes concentrations dans l'eau de mer comme dans les fluides du corps humain (qui contient plus de 65% d'eau, données Gerschel p241-243). Mais son rôle est pratiquement inconnu. On peut s'intéresser aux composés hydratés. L'eau a une importance dans la reconnaissance et l'association de protéines. Les couches d'eau organisées à proximité des surfaces des corps dissous possèdent des propriétés physiques différentes de l'eau en masse, c'est l'"eau vicinale". Les effets locaux déterminent les structures de solvation particulières à l'eau : ionique ou hydrophobe.

#### 3.1 Hydratation ionique

Les forces coulombiennes interviennent dans la solvation ionique. Les molécules d'eau forment souvent des structures de coordination 6, où soient les atomes H ou O pointent vers les anions ou les cations. On peut déterminer ces structures par DRX et RMN. La coordination 6 est nettement marquée pour les ions  $\text{Li}^+$  et  $\text{Na}^+$ , alors que ce n'est pas le cas pour des cations plus volumineux, qui ont alors un recouvrement entre les 2 premières couches de solvation. De même pour les anions.

Une limitation apparaît lorsque la concentration en électrolyte augmente : les ions de charge opposés ont tendance à se rapprocher en mettant en commun une partie de leur couche d'hydratation, ce qui diminue le nombre de coordination (tableau p274 Gerschel)

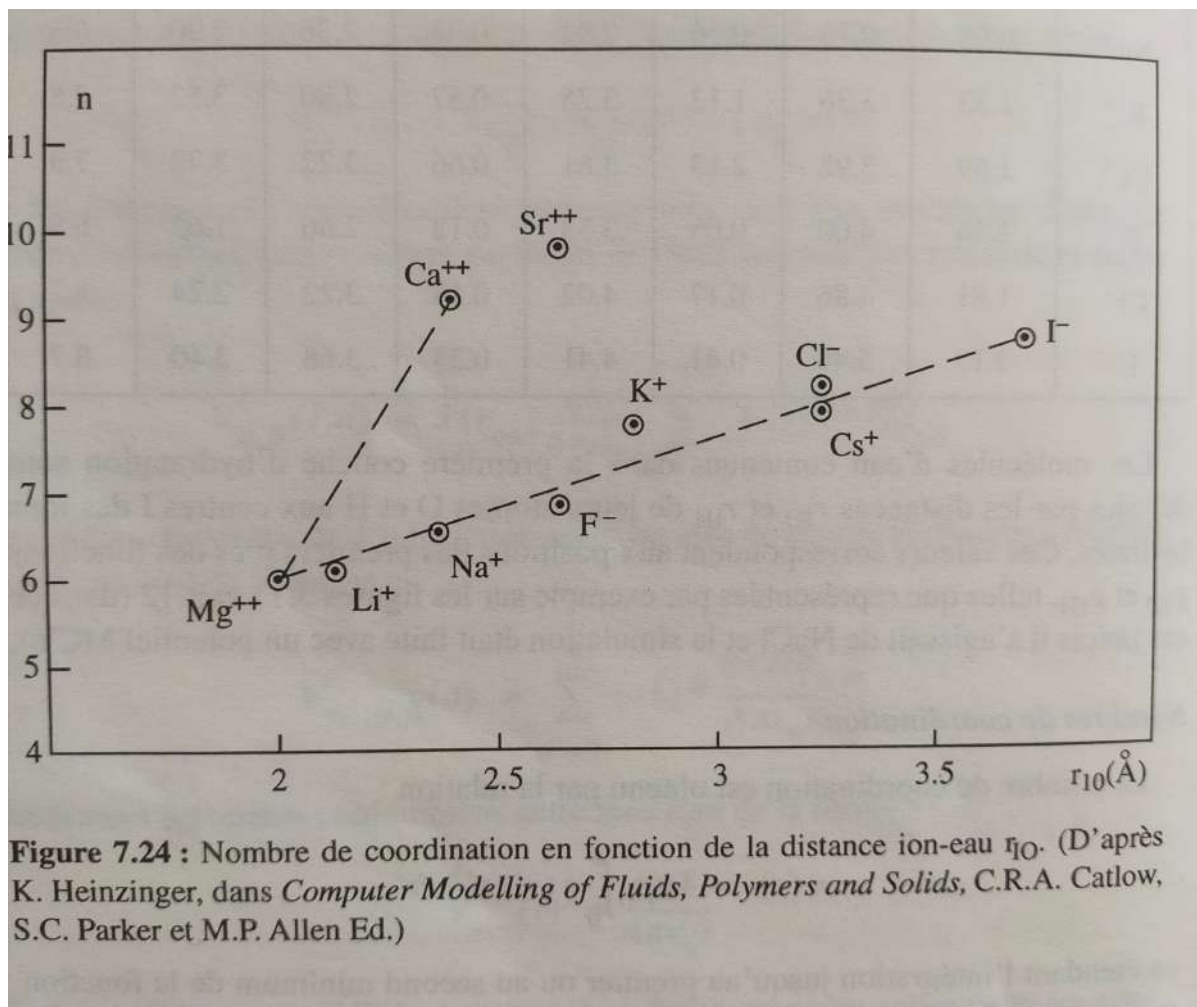


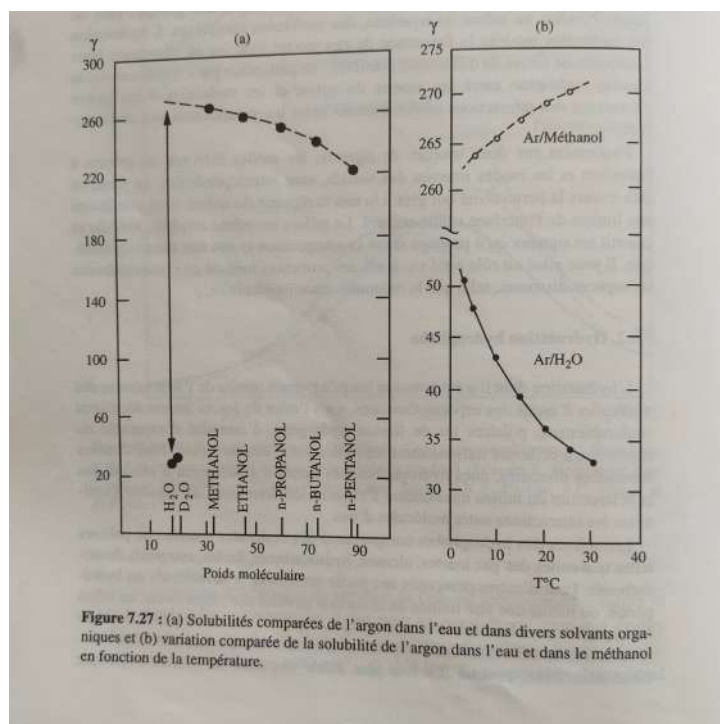
Figure 7 – Nombre de coordination des ions (Gershel)

### 3.2 Hydratation hydrophobe

Pour certaines espèces hydrophobes, les forces d'attachement précédentes (coulombiennes, polaires, LH) n'existent pas. Le milieu s'organise alors pour limiter les interactions avec l'eau. Les solutés hydrophobes comprennent des molécules neutres non polaires telles que gaz inertes, alcanes, hydrocarbures, huiles, fluorocarboné). Pour d'autres composés, seule une partie de la molécule est hydrophobe, ce qui fait que les effets hydrophobes sont localisés. La solubilité de ces molécules est environ dix fois plus faible que dans un solvant organique (et inversement, l'eau est exclue des bicouches membranaires). Contrairement à l'effet classique, l'élévation de température diminue la solubilité. les molécules sont contraintes de se rapprocher et former des agrégats.

**Figure 8** – Valeurs thermodynamiques d'hydratation hydrophobe (Augé). Ces paramètres sont à corrélérer avec la surface de molécule hydrophobe (Augé aussi)

Les structures formées mettent l'eau plus ordonnée autour des structures que pour l'eau en masse, ce qui diminue l'entropie, qui est la contribution dominante dans l'énergie



**Figure 9** – Influence du solvant et de la température sur la solubilité de l'argon (Gershel)

libre d'hydratation, qui explique la faible solubilité des molécules hydrophobes (tableau de valeurs Gershel p256).

Une autre conséquence de cette réorganisation est l'augmentation de la capacité calorifique. Celle-ci est importante car chaque molécule de soluté est entourée d'un grand nombre de molécule d'eau (plus de 10) et que chacune d'entre elle participe à ce mécanisme de stockage énergétique. Attention, si l'hydratation hydrophobe entraîne une augmentation de  $C_p$ , celle de composés hydrophiles s'accompagnent d'une diminution de celle ci. Pour les gaz nobles, il y a une relation entre  $\Delta C_p$  et la surface hydrophobe  $\Delta C_p = -89.5 + 200SH$  (Augé).

### 3.3 Interaction hydrophobe

Une fois les composés hydrophobes enveloppés dans leur couche d'hydratation, une attraction mutuelle se développe selon une loi d'interaction beaucoup plus intense et longue portée que toutes celles susceptibles de se former sans les couches d'hydratation. C'est cette attraction qui est à l'origine des micro-organisations dans l'eau, qu'on appelle "interaction hydrophobe". Découlent de cette interactions des phénomènes vitaux comme la micellisation et l'auto-association lipidique et de nombreux autres processus biologiques. L'interaction attractive s'exerce non seulement entre molécules distinctes mais aussi entre parties distinctes d'une même molécule.

Le bilan thermodynamique ( $\Delta H > 0$  et  $\Delta S > 0$ ) de l'association par interaction hydrophobe entre deux espèces diluées dans l'eau est en général favorable. Lors du rapprochement, le recouvrement des deux enveloppes d'hydratation libère des molécules

d'eau, provoquant une augmentation d'entropie. Cependant le contact n'est pas total entre les solutés hydrophobes (les mesures laissent supposer qu'il y a encore un film d'eau entre les molécules). Il faut alors rajouter toutes les interactions précédentes à l'entropie hydrophobes pour bien comprendre les mécanismes. De plus, ces interactions dépendent de la structure du milieu (notamment de la connectivité des LH).

D'un point de vue phénoménologique, l'interaction entre molécules émane des orientations préférentielles des molécules d'eau dans la couche d'hydratation : les interactions de transfert de charge via les molécules d'eau peuvent être mesurées à plus d'une centaine d'Å entre 2 surfaces planes.

Un paradoxe de l'interaction hydrophobe est la différence de dimension entre la perturbation locale et la portée de la force qu'elle exerce. En effet les couches d'eau vicinale ne sont qu'à 3 à 6 Å, alors que la force peut être mesurée au delà d'une distance de 100Å de la couche d'eau vicinale initiale. On peut considérer que ce ne sont plus des interactions entre solutés mais entre structures de l'eau.

### 3.4 Interaction hydrophile

Cette interaction est aussi appelée "force d'hydratation". Elle est répulsive avec une décroissance exponentielle. L'énergie d'interaction répulsive varie comme l'énergie d'attachement des molécules d'eau accrochées aux groupes hydrophiles dans la couche d'hydratation. La valeur de l'énergie est une mesure du travail qu'il faut fournir pour détacher et éloigner les molécules d'eau hors de leur couche d'hydratation. Les espèces hydrophiles sont de plusieurs natures. Pour les molécules, le caractère ionique est dû à la présence de groupes ioniques ou polaires. Pour certaines biomolécules comme l'ADN ou des protéines, les forces répulsives ont une longueur caractéristique constante, entre 3.5 et 4Å.

## 4 Aspect énergétique de la dissociation des ions en solution aqueuse et orga

**Dissociation des acides en solution aqueuse** Housecroft p188

**Hydratation des cations** Housecroft p191

**Energétique du transfert d'un sel ionique de l'eau vers un solvant organique**  
Housecroft p238