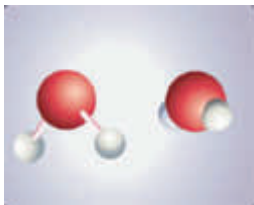




Les propriétés de l'eau

La molécule d'eau, une molécule polaire

L'eau est un corps dont l'unité de base est une **molécule** : la molécule d'eau. La molécule d'eau est formée d'un **atome** d'oxygène relié à deux atomes d'hydrogène. On la note H_2O (H pour atome d'hydrogène et O pour atome d'oxygène).



Deux représentations de la molécule d'eau. On peut représenter une molécule en symbolisant ou non les liaisons entre atomes



Atomes d'hydrogène et d'oxygène

En première analyse, tous les atomes sont formés d'un **noyau** dense, porteur d'une charge électrique positive, autour duquel gravitent des **électrons, particules élémentaires, porteurs d'une charge électrique** négative. Mais du point de vue de la charge électrique, un atome est toujours globalement neutre, sans charge

Le plus petit de tous les atomes est l'atome d'hydrogène qui ne possède qu'un seul électron.

Il est courant de représenter un atome comme ci-dessous, en faisant tourner ses électrons (son électron dans le cas de l'atome d'hydrogène) autour de son noyau car un tel modèle est facilement compréhensible. Mais cela laisse enten-

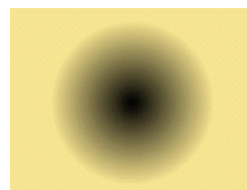
dre que les électrons ont des trajectoires connues, bien définies et quasi circulaires autour du noyau, comme les planètes autour du soleil. Or, ce n'est pas le cas.

Les physiciens ne connaissent pas le mouvement des électrons, mais ils peuvent en revanche calculer la probabilité de trouver un électron en un lieu donné autour du noyau et représenter alors l'atome comme ci-dessous. Sur cette représentation, il est beaucoup plus probable de trouver un électron là où la densité de coloration est la plus forte.

La présence de ces électrons est très importante car ce sont eux qui permettent aux atomes de se lier les uns aux autres. En effet, dans une molécule, l'union entre deux atomes - la **liaison chimique** - est assurée grâce à la mise en commun par chacun d'eux, d'un - voire de deux ou trois - électrons. Les électrons ainsi "partagés" n'appartiennent plus ni à l'un, ni à

l'autre des atomes mais aux deux.

Un tel "partage" n'est pas toujours équitable, car certains atomes peuvent être plus avides d'électrons que d'autres. C'est ce qu'il se passe dans la molécule d'eau, où l'oxygène a tendance à capter plus fortement les électrons que l'hydrogène. Dans cette molécule, la charge négative des électrons engagés dans les liaisons n'est donc pas répartie de manière homogène entre les atomes d'hydrogène et d'oxygène : l'atome d'oxygène est chargé négativement et l'atome d'hydrogène positivement. On dit d'une telle molécule que c'est une **molécule polaire**. Cette **polarité est une propriété** extrêmement importante de la molécule d'eau.



Le "nuage" électronique de l'atome d'hydrogène. (Ill. R. Bichac)

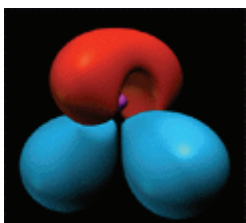
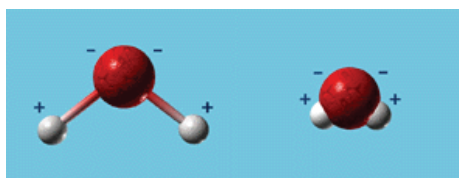


Image réalisée par Bernard Silvi et Andreas Savin, Laboratoire de chimie théorique, CNRS, Paris



Octobre 2006

Sommaire :

- La molécule d'eau, une molécule polaire
- L'agitation thermique
- La vapeur d'eau
- L'eau liquide et la liaison hydrogène
- La glace
- Sur terre dans ses 3 états
- Une grande inertie thermique
- Un liquide très fluide
- Un solvant quasi universel
- Une glace très légère
- La liaison hydrogène
- Quelle dynamique pour la liaison hydrogène

L'agitation thermique

Au sein de toute matière, quel que soit son état, les briques de base qui la fondent, **atomes** ou **molécules**, **ne sont jamais immobiles** mais en perpétuelle agitation. Et ce mouvement continu est directement corrélé à la température : il est de

moins en moins important lorsque la température diminue et inversement. Car en fait la température est une mesure de ce qui se passe au niveau microscopique, c'est-à-dire au niveau des atomes et des molécules. On appelle ce phénomène l'**agi-**

tation thermique.

Pour l'eau, bien sûr, il en est de même : ses molécules sont plus ou moins agitées en fonction de sa température. Mais que se passe-t-il exactement dans chacun de ses états gazeux, liquide, ou solide ?

La vapeur d'eau

Au sein de la vapeur d'eau l'**agitation thermique** des **molécules** d'eau est grande : elles se déplacent en tous sens, séparément les unes des autres et de façon apparemment désordonnée, défiant les lois de la pesanteur car l'énergie thermique qui

les habite est suffisamment importante pour les empêcher de s'associer et de tomber sous l'action de leur poids.

Un tel comportement est typique de tous les gaz. La vapeur d'eau est donc un gaz normal.

Comme pour tous les gaz, il est possible de comprimer la vapeur d'eau car l'espace entre les molécules est suffisamment grand pour leur permettre de se rapprocher les unes des autres : on dit qu'elle est compressible.

L'eau est le seul liquide à développer un aussi grand nombre de ces liaisons hydrogène qui jouent un rôle extrêmement important en lui conférant des propriétés très particulières.

L'eau liquide et la liaison hydrogène

Si l'on refroidit la vapeur d'eau, l'**agitation thermique** des **molécules** d'eau diminue. Lorsque leur énergie d'agitation n'est plus suffisante pour les en empêcher, les molécules commencent à se lier les unes aux autres. Elles se rassemblent en paquets pour finalement former, au sein de la vapeur d'eau, des gouttes d'eau liquide qui tombent sous l'action de leur poids au fond du récipient. La vapeur se transforme ainsi progressivement en eau liquide.

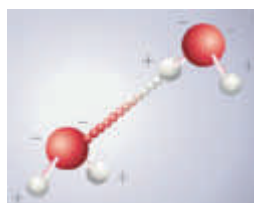
Des liaisons peuvent en effet se former entre les molécules d'eau car ce sont des **molécules polaires** et les charges de signes contraires

s'attirent. Ces liaisons, dues à la polarité, s'établissent entre les **atomes** d'hydrogène de certaines molécules d'eau et les atomes d'oxygène de molécules d'eau voisines. On les appelle des "**liaisons hydrogène**".

De telles liaisons peuvent exister dans la vapeur d'eau, mais l'énergie d'agitation des molécules y étant supérieure à l'énergie de ces liaisons, les molécules ne peuvent s'associer en grand nombre. Elles peuvent tout au plus s'associer par deux ou par trois pour former ce que l'on appelle des dimères ou des trimères. Dans l'eau liquide en revanche, les molécules d'eau s'associent les

unes aux autres sous la forme de paquets de grande taille qui se font et se défont en permanence.

L'eau est le seul liquide à développer un aussi grand nombre de ces liaisons hydrogène qui jouent un rôle extrêmement important en lui conférant des propriétés très particulières. Malgré la présence de ces liaisons, dans l'eau liquide les molécules d'eau ont encore la possibilité de changer de positions, car l'agitation thermique est encore importante et a pour effet principal de permettre à ces liaisons de se tordre.



Une représentation de la liaison hydrogène entre deux molécules polaires d'eau

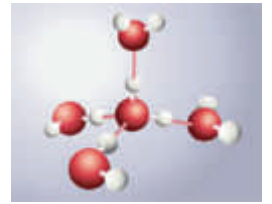
La glace

Si l'on refroidit l'eau liquide, l'**agitation thermique** des **molécules** d'eau diminue progressivement et les **liaisons hydrogène**, qui pouvaient aisément se tordre dans le liquide, se raidissent progressivement pour devenir pratiquement rectilignes (droites). Les molécules d'eau forment alors une structure rigide très organisée : l'eau s'est transformée en glace.

Dans la glace, aussi bien que dans l'eau liquide, toutes les molécules d'eau sont reliées entre elles par des liaisons hydrogène et sont en relation avec quatre molécules voisines. Mais, alors que dans l'eau liquide l'agitation thermique résiduelle permet aux liaisons hydrogène de se tordre, donnant aux molécules d'eau une certaine liberté de mouvement, au sein de

la glace, l'agitation thermique des molécules d'eau est réduite au minimum : les molécules ne peuvent plus changer de position, elles ne peuvent que vibrer autour de cette position.

Elles forment un ensemble structuré où chaque **atome** d'oxygène est au centre d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par les atomes d'oxygène des 4 molécules d'eau voisines.



Une représentation de l'assemblage des molécules d'eau dans la glace

Sur terre dans ses trois états

Sans y prêter attention, nous côtoyons quotidiennement chacun des trois états de l'eau et opérons même souvent des changements d'état.

Pourtant, si l'eau se comportait "normalement", les scientifiques ont calculé que dans les conditions de **pression atmosphérique normale, elle devrait bouillir à -80° Celsius** ! Il ne devrait y avoir ni eau liquide, ni glace sur Terre.

Comme pour tous les composés de structure semblable, toute l'eau de notre planète devrait être sous forme... gazeuse. Mais si tel avait été le cas, il n'aurait pu y avoir de vie sur Terre... du moins telle que nous la connaissons !

Quel est ce mystère ?

Cela est dû à la présence de ces fameuses **liaisons hydrogène**.

En effet, en règle générale, la surface d'un liquide n'est guère tranquille : elle est le siège d'un échange réduit mais constant de **molécules** qui quittent le liquide pour passer dans l'atmosphère gazeuse environnante pendant que d'autres y reviennent.

Mais que l'on chauffe ce liquide et l'**agitation thermique** des molécules augmentera, favorisant leur expulsion du liquide. À une certaine température, dite **température d'ébullition**, le liquide se mettra à bouillir, laissant s'échapper quantité de molécules dans l'atmosphère.

Mais dans l'eau, ne l'oublions pas, les molécules sont liées les unes aux autres par des liaisons hydrogène. Elles ont donc plus de difficulté à passer dans la phase gazeuse car il faut auparavant qu'elles aient acquis suffisamment d'énergie pour rompre ces liaisons. Pour fondre la glace, il en est de même.

Aussi sur Terre, à la pression atmosphérique normale, la glace fond-elle à 0° Celsius et l'eau bout-elle à 100° Celsius pour le plus grand bonheur de l'humanité !

Si les liaisons hydrogène peuvent être tordues et même brisées, c'est qu'elles sont dix fois plus faibles qu'une **liaison chimique** ordinaire. Mais il aurait suffi qu'elles soient légèrement plus fortes et ne puissent donc se tordre aussi aisément, pour que l'eau soit encore solide à 100° Celsius !

Comme pour tous les autres corps, les températures de changement d'état de l'eau changent avec la pression.

La température d'ébullition de l'eau par exemple diminue quand la pression diminue : en montagne, où la pression atmosphérique est plus faible qu'en bord de mer, l'eau bout donc à une température plus basse et c'est la raison pour laquelle les aliments y sont plus longs à cuire.

En revanche, contrairement à tous les autres corps, la température de fusion de la glace diminue quand la pression augmente : un autre comportement tout à fait étonnant. Autrement dit, essayez de la comprimer : elle fond ! pour la plus grande joie des patineurs, d'ailleurs.

Grâce au film de molécules d'eau organisées presque comme dans l'eau liquide qui se forme instantanément sous leurs patins à la surface de la glace, ceux-ci peuvent en effet glisser librement sur cette surface.

Ce sont encore les liaisons hydrogène qui sont à l'origine de ce phénomène : sous l'effet d'une compression, celles-ci, en effet, s'affaiblissent et se tordent...

Comme pour tous les composés de structure semblable, toute l'eau de notre planète devrait être sous forme... gazeuse.



Légende accompagnant l'illustration.

Les océans sont d'excellents régulateurs de la température du globe terrestre.

Une grande inertie thermique

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.

En effet, pour élever de 1° **Celsius** la température d'une masse donnée d'eau, il faut dépenser 4 fois plus d'énergie que pour élever de 1°Celsius la température de la même masse d'air et 10 fois plus que pour élever de 1°Celsius la

température de la même masse de fer !

À quoi cela est-il dû ?

Là encore, à la présence de **liaisons hydrogène**

Pour élever la température de l'eau, il faut en effet augmenter l'agitation des **molécules** qui la composent. Or les liaisons hydrogène qui lient ces molécules entre elles réduisent leur capacité d'agitation. Pour combattre cet effet, il faut donc dépenser plus d'énergie que si ces liaisons n'existaient pas !

Les conséquences sur le

climat d'un tel comportement sont très importantes car les grandes masses d'eau océaniques peuvent emmagasiner le jour puis restituer la nuit de grandes quantités d'énergie solaire sans pour autant que leur température varie beaucoup.

Les océans sont ainsi d'excellents régulateurs de la température du globe terrestre. Cette propriété est également très prisée par l'industrie qui utilise l'eau comme liquide de refroidissement ou pour emmagasiner et transporter l'énergie.

Un liquide très fluide

Impossible de la garder longtemps au creux d'une main bien serrée car l'eau liquide est très fluide. De toute évidence, les **molécules** d'eau peuvent donc facilement glisser les unes sur les autres.

Mais pourquoi ?

Les **liaisons hydrogène** devraient la rendre moins fluide que d'autres liquides ?

Et pourtant...

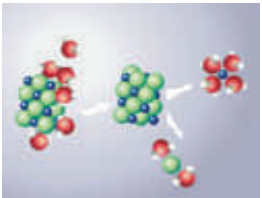
Cette question ne fait encore pas l'unanimité dans la communauté scientifique. Pour certains c'est la rupture puis la recombinaison des liaisons hydrogène, pour d'autres c'est leur souplesse, leur capacité à se tordre, qui permettrait aux molécules d'eau de circuler aussi librement les unes par rapport aux autres.

Enfin, comprimez l'eau liquide, elle devient encore plus fluide contrairement à

ce qu'il se passe pour tous les autres corps.

Pourquoi ?...

Sous l'effet de la compression, pour des pressions pas trop élevées et des températures voisines de 0° **Celsius**, les liaisons hydrogène s'affaiblissent de plus en plus en se tordant... à tel point qu'il est impossible de transformer l'eau liquide en glace par simple compression, un comportement hautement ésotérique !



Une représentation du processus de dissolution du sel de cuisine (chlorure de sodium) dans l'eau.

Le chlorure de sodium est formé de l'assemblage régulier d'ions chlorures chargés négativement et d'ions sodium chargés positivement

Un solvant quasi universel

L'eau est en effet un très bon solvant. Elle dissout un grand nombre de corps **ioniques**, comme les **sels** par exemple dont les briques de base sont des **ions**, ainsi que certaines substances formées de **molécules polaires**.

Ce phénomène de dissolution résulte du caractère également polaire des **molécules** d'eau qui, du fait des

charges positives et négatives dont elles sont porteuses, sont attirées par les charges de signes contraires des ions ou des molécules polaires qui leur sont proches. Elles forment alors un écran autour de ces ions ou de ces molécules polaires, les séparant de leurs congénères et favorisant ainsi leur dispersion au sein du liquide. Aux molécules polai-

res, elles se lient même par **liaisons hydrogène**.

Outre de nous permettre de saler ou de sucrer avec délices nos aliments, cette propriété fait de l'eau, pour le meilleur et pour le pire, le véhicule privilégié de substances variées.

Ainsi nombre de substances vitales sont-elles acheminées par l'eau à travers le corps humain ou les plantes. Dans la nature, lorsqu'elle dévale les pentes, l'eau dégrade les ro-

ches et se charge en sels minéraux solubles.

Enfin, au gré de son périple, elle lessive les sols, drainant toutes les substances toxiques solubles qu'elle rencontre, comme

les nitrates issus des engrais, devenant ainsi un véritable vecteur de pollution.

Une glace très légère

Comment ces monstrueux morceaux de glace détachés de la banquise que sont les icebergs peuvent-ils dériver à la surface des océans ?

Pourquoi les glaçons flottent-ils en tintant dans nos verres ? Pourquoi lacs et rivières gèlent-ils en surface en hiver ?

Voilà encore des phénomènes bien étranges car, en règle générale, les corps sont tous plus denses à l'état solide qu'à l'état liquide. Mais il y a une exception, et pratiquement

une seule, à cette règle : l'eau. La glace est en effet moins dense, plus "légère", que l'eau liquide.

À quoi cela est-il dû ?

Encore une fois, à la présence des très fameuses **liaisons hydrogène**.

Bien qu'il y ait autant de liaisons hydrogène dans la glace et dans l'eau liquide, dans la glace elles sont rectilignes alors que dans l'eau liquide elles sont tordues : les distances entre **molécules** d'eau sont donc légèrement supérieures

dans la glace à ce qu'elles sont dans l'eau liquide. Il y a donc plus de "vide" dans la glace que dans l'eau liquide et c'est pourquoi la glace est moins dense.

Cela explique aussi que lorsqu'une bouteille ou une canalisation pleine d'eau gèle, elle se brise : la glace étant moins dense que l'eau liquide, une même quantité d'eau occupe un volume plus grand sous forme de glace qu'à l'état liquide; cela signifie qu'en gelant l'eau se dilate, faisant éclater bouteilles et canalisations.

La liaison Hydrogène

L'eau liquide: un casse-tête au niveau moléculaire.

Si l'eau est une substance très familière, et certainement l'une des plus étudiées et des mieux comprises à notre échelle, c'est certainement l'un des liquides que l'on sait le moins bien décrire à l'échelle moléculaire. Pourtant dans beaucoup de pays, de nombreuses équipes travaillent d'arrache-pied à essayer de le comprendre en s'appuyant sur de nombreuses techniques expérimentales modernes, essentiellement les **spectroscopies** optique, **infrarouge**, **Raman**, **résolues dans le temps** ou de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), et la diffusion de rayons X ou de neutrons, ou encore en mettant en œuvre des approches

théoriques très sophistiquées.

La **molécule** de base de ce liquide est bien sûr la molécule H_2O qui n'est entourée que de molécules semblables. Et c'est là que commencent les problèmes, car ces petites molécules établissent un très grand nombre de **liaisons hydrogène** entre elles, autant que de liaisons de valence.

Comment se peut-il alors que l'eau soit un liquide très fluide ?

On sait bien décrire un liquide ordinaire : c'est un corps constitué de molécules assez grosses, qui n'interagissent que par des liaisons peu directionnelles et de faible énergie. A température suffisamment basse, cette

interaction fige les molécules les unes par rapport aux autres, et on a un solide. Si l'on élève la température, ces molécules vont devenir de plus en plus mobiles les unes par rapport aux autres et vont pouvoir en particulier tourner l'une par rapport à l'autre ce qui affaiblira fortement leur interaction et leur permettra de glisser les unes sur les autres.

Mais rien de tel dans l'eau du fait de la présence des nombreuses liaisons hydrogène. On pourrait penser que certaines de ces liaisons se rompent, donnant ainsi de la mobilité aux molécules. infrarouge montre par ailleurs que le nombre de liaisons hydrogène rompues dans l'eau est très faible, bien insuffisant pour valider un tel mécanisme.



Atomes d'hydrogène et d'oxygène.



Ions sodium et chlorure.



L'image la plus plausible actuellement est que les liaisons hydrogène sont tordues. Elle permet d'expliquer d'une manière qualitative les principales propriétés physiques exceptionnelles de l'eau, comment elle se contracte quand on la chauffe ou devient plus fluide quand on la comprime, le tout au voisinage de 0° Celsius. Pour aller plus loin, et avoir une théorie suffisamment précise pour reproduire quantitativement les résultats expérimentaux, il faudrait connaître le mécanisme à la base de cette

torsion, ce qui n'est pas encore le cas.

On ne dispose donc aujourd'hui d'aucune description quantitative de "la dynamique des molécules H₂O", et on ne peut dire comment ces molécules se positionnent entre elles ni comment ces positions relatives évoluent avec le temps. On est incapable d'estimer de combien l'eau se contractera avec la température ou se fluidifiera avec la pression. On ignore par quel mécanisme les molécules peuvent tourner ou se translater les unes par

rapport aux autres. On ne sait donc pas ce qui fait de l'eau, à notre échelle, un liquide ordinaire. Le résultat de tout cela est une prolifération dans la littérature scientifique d'innombrables articles, importants mais souvent incompatibles entre eux, qui ont néanmoins le mérite d'initier ceux qui ne le sont pas à la notion de chaos....

Yves Maréchal

Département de recherche fondamentale sur la matière condensée, CEA Grenoble

Quelle dynamique pour la liaison hydrogène

Dans l'eau liquide, chaque molécule d'eau est entourée en moyenne par quatre ou cinq autres molécules d'eau, ce qui est peu par rapport à un empilement compact (un empilement que l'on observe par exemple dans les liquides atomiques). Ceci s'explique par la formation de **liaisons hydrogène** entre molécules d'eau voisines : ces liaisons s'établissent dans des directions particulières, qui forment entre elles un angle dont la valeur est très proche de l'angle tétraédrique (109°) que forment entre elles les diagonales d'un cube. Cette symétrie tétraédrique, avec une molécule centrale et quatre voisines aux sommets d'un tétraèdre, caractérise la structure locale de l'eau liquide ainsi que les diverses formes cristallines et amorphes de la glace.

Dans l'eau liquide, l'énergie moyenne d'une liaison hydrogène entre deux molécules voisines est environ trois fois supérieure à celle due à l'agitation thermique et l'eau devrait donc être un solide à température ambiante !

Mais, l'atome d'hydrogène, responsable de la liaison hydrogène, subit des déplacements de grande amplitude, dont les plus importants se font dans les directions perpendiculaires à l'axe OO reliant les atomes d'oxygène des deux molécules voisines. Ces vibrations, appelées librations, vont donc "tordre" la liaison hydrogène et éventuellement la "casser" dès que la direction OH d'une molécule s'écartera de plus de 30° environ de la direction OO.

Il est intéressant de noter que l'eau lourde, dont la molécule comporte deux atomes de deutérium, a un point de fusion supérieur de presque 4° Celsius à celui de l'eau légère. Cet important effet isotopique peut s'expliquer par le fait que l'atome de deutérium étant deux fois plus lourd que l'atome d'hydrogène, les librations sont moins efficaces pour rompre les liaisons hydrogène.

En adoptant un critère de classification adapté aux résultats expérimentaux et aux simulations numériques, on peut dire que, à un mo-

ment donné, le nombre de liaisons "intactes" est de l'ordre de 70% à 0° Celsius et encore de 30% au point d'ébullition.

Le temps de vie de chaque liaison hydrogène, explique pourquoi le réseau de liaisons hydrogène, qui pourtant constitue un gel à un instant donné, n'impose pas de propriétés visco-élastiques à l'eau à température ambiante.

Les propriétés physiques et chimiques de l'eau dépendent énormément de la température, notamment à cause de la formation des liaisons hydrogène. Ainsi, par exemple, à 100° Celsius, seules environ 0,8% des molécules sont liées à quatre molécules voisines par des liaisons hydrogène, tandis qu'à 0° Celsius, presque un quart d'entre elles (25%) se trouvent dans cette situation.

José Teixeira

Laboratoire Léon Brillouin, CEA Saclay

« Document
réalisé d'après

les travaux de
Yves Maréchal



Liaisons hydrogène
formées dans l'eau
liquide à température
ambiante.

et José
Teixeira