



BAC TO BASICS

L'eau est l'une des substances qui nous est la plus familière, et pour cette raison elle nous semble banale. Or, c'est parce que ses propriétés ne sont pas ordinaires que nous en avons tant autour de nous : au contraire de la plupart des substances communes, sa forme solide est moins dense que sa forme liquide, sa densité ne varie pas régulièrement et elle dissout très bien de nombreux composés.

L'eau

■ Qui a découvert l'eau ?

Les hommes la connaissent depuis qu'ils existent ! Mais nous avons compris sa vraie nature seulement depuis plus de deux cents ans. Ce n'est en effet qu'à la fin du XVIII^e siècle que plusieurs savants découvrent que l'eau n'est pas une substance simple, contrairement à ce qu'avait énoncé Aristote. En 1774, le Français Antoine Laurent Lavoisier, qui s'intéresse à la chimie des gaz, étudie la combustion de l'hydrogène, le « gaz inflammable » qui permet de faire voler les montgolfières. Mais il ne récupère pas correctement les produits formés et ne détecte pas la formation d'eau. C'est un autre chimiste français, Pierre Joseph Macquer, qui observe le premier l'apparition d'eau lors de cette combustion. Mais, persuadé que l'eau est une substance simple, il conclut qu'elle provient de l'humidité ambiante. Les progrès décisifs ont lieu en 1783. Au printemps, l'Anglais Henri Cavendish montre que la combustion d'hydrogène et d'oxygène produit de la vapeur d'eau en trop grande quantité pour être imputable à l'humidité des gaz. Mais il interprète mal ses observations. Le 25 juin, prenant tous ses concurrents de vitesse, Lavoisier annonce à l'Académie des sciences que « l'eau n'est pas une substance simple ; elle est composée poids pour poids d'air

Cécile Michaut,

journaliste scientifique.

Avec la collaboration de José Teixeira, directeur de recherche CNRS au laboratoire Léon-Brillouin (CNRS/CEA), à Saclay.

inflammable et d'air vital

[oxygène] ». Cette déclaration est faite alors même que, dans l'expérience de combustion lente de deux réservoirs d'hydrogène et d'oxygène qu'il a réalisée la veille en présence de quelques collègues, il n'a pas récupéré autant d'eau que prévu. D'autres, tel le mathématicien français Gaspard Monge, obtiennent peu après le même résultat avec une plus grande précision.

■ À quoi ressemble la molécule d'eau ?

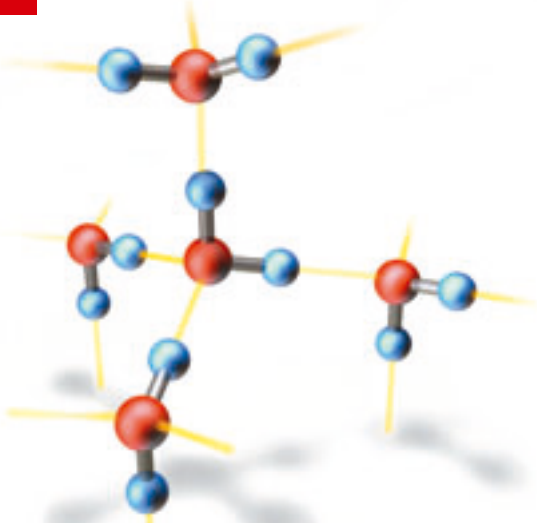
Elle est formée de 3 atomes : 2 atomes d'hydrogène reliés à 1 atome d'oxygène. Elle est courbée : l'angle entre les deux liaisons oxygène-hydrogène est de 104°. Un géomètre remarquerait que cette valeur est proche de 109°, l'angle que forment entre elles les droites reliant le centre d'un tétraèdre à ses sommets [fig. 1]. En effet, l'oxygène de la molécule d'eau se trouve au centre d'un quasi-tétraèdre dont 2 sommets sont les 2 atomes d'hydrogène. Si la molécule d'eau n'est pas linéaire, comme d'autres molécules triatomiques (dioxyde de carbone par exemple), c'est du fait de l'organisation de ses électrons. L'oxygène possède en effet 8 électrons, dont 6 seulement

participent aux liaisons ; 2 forment les liaisons avec les atomes d'hydrogène, les 4 autres s'accouplant pour former des paires dites « libres ». Ce sont ces 2 paires libres qui se trouvent majoritairement près des 2 sommets restants du tétraèdre.

■ Comment ces molécules s'organisent-elles dans le liquide ?

La structure de l'eau liquide est due à deux facteurs clés : la forme de la molécule et la « liaison hydrogène ». Celle-ci relie l'atome d'oxygène d'une molécule à un atome d'hydrogène d'une voisine. Elle est environ cinquante fois moins forte que les liaisons internes à la molécule d'eau (et beaucoup plus longue : 0,18 nanomètre, contre 0,1 nanomètre). Elle est toutefois bien plus forte que les autres liaisons intermoléculaires connues. La liaison hydrogène est aussi très directionnelle : l'atome d'oxygène doit être quasiment aligné avec l'atome d'hydrogène et l'atome d'oxygène de la molécule voisine. Cela fragilise la liaison, car les atomes d'hydrogène vibrent sans cesse, cassant ⇒



Fig.1 Un tétraèdre irrégulier

LA MOLÉCULE D'EAU EST FORMÉE D'UN ATOME D'OXYGÈNE (en rouge), au centre d'un tétraèdre irrégulier dont 2 des sommets sont occupés par les 2 atomes d'hydrogène (en bleu) qui lui sont chimiquement liés. Dans le liquide, les 2 autres sommets du tétraèdre sont généralement occupés aussi par 2 atomes d'hydrogène appartenant à 2 autres molécules d'eau, et liés à l'atome d'oxygène par une « liaison hydrogène ». Ces liaisons se cassent et se reforment en permanence.

© INFOGRAPHIES : GRÉGOIRE CIRADE

⇒ cet alignement. Les liaisons hydrogène se cassent et se reforment ainsi environ mille milliards de fois par seconde. Chaque molécule d'eau peut former 4 liaisons hydrogène : 2 avec ses atomes d'hydrogène et 2 avec son atome d'oxygène. En moyenne, chaque molécule se trouve donc entourée de 4 voisines formant un tétraèdre autour d'elle. Or, cette structure est très peu tassée. Dans les liquides les plus compacts, chaque molécule comporte jusqu'à 12 voisines ! Cette faible compacité favorise les structures les plus diverses, donc le désordre. L'eau est donc un liquide ambivalent : ses molécules sont fortement reliées les unes aux autres, mais ces liaisons ne favorisent pas un ordre interne à longue distance.

■ ■ Pourquoi la glace flotte-t-elle sur l'eau ?

Presque toutes les substances sont plus denses à l'état solide qu'à l'état liquide : de manière générale, d'ailleurs, plus un liquide est froid, plus il est dense.



Pour l'eau, c'est l'inverse : la glace est moins dense que l'eau liquide. Et la densité de cette dernière est maximale à 4 °C. Ces particularités sont dues, là encore, à la liaison hydrogène. À haute température, comme dans tout liquide, l'agitation thermique des molécules fait que chacune occupe en moyenne un volume plus grand. Mais, dans l'eau, cette agitation thermique favorise aussi la pénétration de nouvelles molécules dans les espaces vides du tétraèdre formé par une molécule et ses 4 voisines. Ces intrusions augmentent la compacité de l'eau. Lorsque la température diminue, le « volume moyen » d'une molécule diminue, ce qui tend à faire augmenter la densité, mais les liaisons hydrogène se déforment aussi plus difficilement, favorisant l'écartement des molécules, donc la baisse de la densité. Il résulte de ces deux effets antagonistes une augmentation, puis une diminution de la densité lors du refroidissement, avec un maximum à 4 °C. Dans la glace, la structure cristalline est figée, et les tétraèdres deviennent impénétrables. Le solide est ainsi moins compact que le liquide. Cette propriété, qui nous est parfois désagréable (une bouteille oubliée au congélateur éclate !), a eu des répercussions considérables sur la conservation de la vie sur Terre : si la glace était plus lourde que l'eau, elle tomberait au fond des océans, dont la surface gèlerait de nouveau. Lors des glaciations, les océans auraient ainsi peut-être été totalement gelés, annihilant la vie.

■ ■ Pourquoi le sel se dissout-il si facilement dans l'eau ?

La capacité de dissolution des sels dans l'eau est considérable. On peut par exemple dissoudre jusqu'à 357 grammes de chlorure de sodium (sel de cuisine) dans un litre d'eau à 0 °C. Chaque ion est entouré en moyenne par 4,5 molécules d'eau. Dans l'eau, les ions chlorure et sodium constituant le sel se séparent, alors que leur liaison est très solide (ce sel fond à température élevée, 801 °C). Sont en cause les propriétés électriques de l'eau [fig. 2]. En effet, même si le liquide est globalement neutre, il n'est pas exempt de déséquilibres locaux. L'atome d'oxygène attire légèrement

les électrons des atomes d'hydrogène, et a donc une petite charge négative, alors que les atomes d'hydrogène ont une petite charge positive : la molécule d'eau est polarisée. Cette forte polarisation permet de solubiliser les particules elles-mêmes chargées. Chaque ion chlorure est entouré par des atomes d'hydrogène de l'eau, attirés par sa charge négative, tandis que l'ion sodium, chargé positivement, est entouré par des atomes d'oxygène. L'eau forme ainsi un écran autour des ions, qui s'attirent moins. Le sel de cuisine n'est pas le seul à être soluble dans l'eau. Pratiquement tous les composés pouvant se séparer en entités chargées positivement et négativement s'y dissolvent. Les conséquences sont immenses, aussi bien en biologie, où le rôle des sels est crucial, que dans l'environnement, où de nombreuses substances ioniques, notamment les sels minéraux et certains polluants, sont transportées par l'eau.

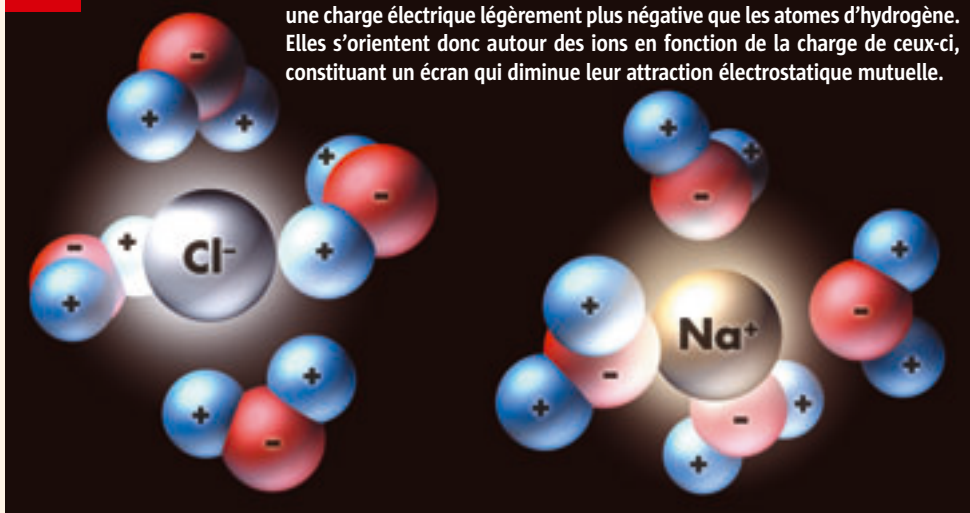
■ ■ Pourquoi sale-t-on les routes l'hiver ?

Si la chaussée est salée préventivement, la neige fond dès qu'elle y tombe, alors qu'elle reste solide sur les trottoirs non salés. Le sel abaisse en effet la température de congélation de l'eau, d'autant plus que sa concentration est grande. La saumure (solution saturée de sel) gèle ainsi à -21 °C. Là encore, c'est la liaison hydrogène qui mène le bal. Nous avons vu que les ions chlorure et sodium étaient entourés de molécules d'eau. Ils les empêchent en quelque sorte de former ainsi autant de liaisons hydrogène qu'à l'ordinaire. Or, ces dernières maintiennent les molécules d'eau dans la géométrie propice à la cristallisation, et favorisent leur cohésion. Lorsqu'il existe moins de liaisons hydrogène, la cristallisation de l'eau en glace est donc plus difficile, et nécessite des températures plus basses.

■ ■ Pourquoi l'eau gèle-t-elle à 0 °C et bout-elle à 100 °C ?

À première vue, la réponse est évidente : parce que le Suédois Anders Celsius, au début du XVIII^e siècle, a défini ainsi son échelle de température ! En fait, celle qu'il avait choisie était inverse : le 0 marquait le point d'ébullition, et le 100 le

Fig.2 Écran total



LES IONS CHLORURE (CL⁻) ET SODIUM (NA⁺) DE L'EAU sont entourés chacun de 4 ou 5 molécules d'eau. Dans celles-ci, l'atome d'oxygène porte une charge électrique légèrement plus négative que les atomes d'hydrogène. Elles s'orientent donc autour des ions en fonction de la charge de ceux-ci, constituant un écran qui diminue leur attraction électrostatique mutuelle.

point de congélation de l'eau. C'est Linné qui, en 1745, un an après la mort de Celsius, proposa d'inverser les grandeurs. Et le nom de « Celsius » pour cette échelle ne fut adopté officiellement qu'en 1948 par la Convention internationale des poids et mesures. Au-delà de cette simple convention, les températures de fusion et d'ébullition de l'eau sont anormales. La température de changement d'état dépend notamment de la masse des molécules: les plus légères s'agitent plus, et passent plus facilement à l'état gazeux. Or, le méthane qui brûle dans nos cuisinières, et dont la masse par molécule est presque identique à celle de l'eau, reste gazeux à température ambiante. Même à l'état liquide, ces molécules de méthane n'ont presque aucun lien entre elles. Au contraire, les molécules d'eau sont fortement liées par... les liaisons hydrogène, bien sûr, qui les empêchent de se séparer pour former une vapeur. En l'absence de liaisons hydrogène, l'eau bouillirait à -80°C. Des molécules comme l'éthanol (l'alcool de nos boissons) ont un comportement intermédiaire, car chaque éthanol ne peut former que 2 liaisons hydrogène avec ses voisins.

■ ■ Comment l'eau se comporte-t-elle dans les organismes vivants ?

Notre corps est composé de 65 % d'eau environ. Mais la plus grande partie de

cette eau ne circule pas librement : elle est dispersée en très petites quantités dans tout le corps.

Elle est surtout présente à l'intérieur des cellules, où les parois cellulaires la retiennent, ou bien dans l'espace intercellulaire, confinée entre deux membranes. La surface de contact entre l'eau et les matériaux biologiques est de ce fait très grande, et le rôle des interfaces devient prépondérant. Ces matériaux biologiques peuvent se lier facilement à l'eau (ils sont dits alors hydrophiles) ou fuir au contraire son contact (hydrophobes). Le premier cas est assez bien compris : des liaisons hydrogène se forment entre l'eau et la surface, souvent plus stables que les liaisons des molécules d'eau entre elles. Ces interactions réduisent le nombre de liaisons hydrogène au sein de l'eau, en modifiant les propriétés. Ainsi, dans les membranes biologiques, l'eau reste parfois liquide à plusieurs dizaines de degrés en dessous de zéro. En revanche, les effets hydro-



phobes sont mal compris. Pourtant, ils sont cruciaux pour expliquer comment les protéines se replient, isolant leur site actif, hydrophobe, de l'eau environnante.

■ ■ Pourquoi l'eau de notre casserole met-elle aussi longtemps à bouillir ?

Qu'il est long d'attendre que l'eau soit bouillante avant d'y mettre les pâtes ! En effet, il faut fournir beaucoup de chaleur à l'eau pour la réchauffer. Très précisément, il faut apporter 1 calorie à 1 gramme d'eau pour élever sa température de 1°C: c'est la définition de la calorie, unité d'énergie tombée aujourd'hui en désuétude au profit du joule (1 calorie vaut 4,18 joules). Inversement, les aliments contenant beaucoup d'eau mettent bien plus de temps à refroidir que les aliments plus secs, car l'eau doit restituer beaucoup de chaleur au milieu exté-

rieur. Elle peut donc emmagasiner une grande quantité de chaleur: en d'autres termes, elle a une grande « capacité calorifique » ou une grande « inertie thermique ». Le responsable ? Eh oui, encore et toujours la liaison hydrogène ! Les physiciens ont calculé que si les molécules d'eau étaient indépendantes les unes des autres, cette capacité calorifique serait moitié moindre. En effet, une élévation de température correspond à une plus grande agitation des molécules. Mais dans l'eau il ne suffit pas de donner de l'énergie aux molécules pour qu'elles bougent davantage : il faut aussi casser les liaisons hydrogène, ce qui exige un surplus d'énergie. Cette inertie thermique est d'ailleurs très précieuse dans l'industrie, où l'eau est utilisée comme fluide de refroidissement aussi bien dans ⇒

⇒ les radiateurs des voitures que dans les réacteurs nucléaires. Elle explique aussi le rôle prépondérant de l'eau dans le climat : la grande inertie thermique des océans joue un rôle de régulateur dans les échanges de chaleur, alors que les continents sont le siège de plus amples variations thermiques.

■ Les nuages sont-ils constitués d'eau qui s'est évaporée ?

Contrairement à ce que l'on pense parfois, les nuages ne sont pas formés uniquement de vapeur d'eau. Si c'était le cas, on ne les verrait pas, car la vapeur d'eau est transparente et invisible comme l'air. Si les nuages sont partiellement opaques, c'est qu'ils contiennent, outre de l'air et de la vapeur d'eau, de l'eau liquide, voire solide. Pourquoi ne tombent-ils pas ? En réalité, des gouttes d'eau tombent continuellement du nuage sous l'effet de leur poids. Lorsqu'elles atteignent des régions plus sèches, elles s'évaporent. Le nuage ne se réduit pas tant que ces pertes sont compensées par l'arrivée d'air gorgé de vapeur d'eau qui se condense. Un nuage



[1] Jacques-Olivier Baruch, « Mars, une mer d'eau en sous-sol », *La Recherche*, janvier 2004, p. 48.

[2] Jacques-Olivier Baruch, « Galileo, dernier plongeur dans Jupiter », *La Recherche*, septembre 2003, p. 72.

n'est donc pas un réservoir de gouttes d'eau, mais plutôt une zone où la température et la pression sont propices à la condensation de la vapeur d'eau présente dans l'air. Des gouttelettes ou de petits cristaux de glace s'y forment. Tant que ces gouttelettes restent petites, de l'ordre d'une vingtaine de micromètres de dia-

mètre, leur vitesse ne dépasse pas quelques centimètres par seconde, et elles s'évaporent dès qu'elles tombent du nuage. Mais dans certains cas ces gouttelettes s'agglutinent en gouttes plus ou moins grosses, et survivent jusqu'au sol : c'est la pluie.

■ Y a-t-il de l'eau dans l'espace ?

Dans *On a marché sur la Lune*, Tintin découvre un lac gelé souterrain sur notre satellite. Les cosmonautes américains qui y ont mis le pied n'ont rien observé de tel. Pas plus que les différentes sondes envoyées depuis, ni les études spectroscopiques. Cela ne signifie pas que la glace soit absente de la Lune (les scientifiques sont partagés), mais cela illustre la difficulté de la détecter lorsqu'elle est enfouie sous des roches. L'eau, sous forme gazeuse ou solide, existe sur plusieurs planètes du système solaire : Vénus, Mars [1], Jupiter, Saturne, Uranus et Neptune. La plupart de leurs satellites en contiennent en quantités variables. Europe, par exemple, satellite de Jupiter, est couverte de glace [2]. En dehors du système solaire, l'eau sous ses diverses formes est présente en très faibles quantités : on l'estime à 1 milliardième de la masse de l'Univers visible. Elle a en effet deux ennemis mortels : les températures élevées et les rayonnements ultraviolets cassent la molécule d'eau. Le froid extrême qui règne dans la majeure partie de l'Univers n'est pas non plus propice à la formation d'eau, car les réactions y sont extrêmement lentes. On détecte surtout la glace et la vapeur d'eau dans l'atmosphère des



étoiles froides, dans certains nuages de

gaz situés près d'étoiles jeunes ou dans le milieu interstellaire. Bien sûr aussi dans les comètes, qui sont principalement formées de glace. Si l'on s'intéresse à l'eau liquide, notamment pour la recherche de vie extraterrestre, l'exploration est moins fructueuse. L'eau n'existe en effet que dans une petite gamme de températures, et lorsque la pression est suffisante pour qu'elle ne passe pas directement de l'état solide à l'état de vapeur. Ces conditions n'existent potentiellement que sur certaines planètes, ou sur leurs satellites qui n'auraient pas perdu leur atmosphère. ■

POUR EN SAVOIR PLUS

■ www.cnrs.fr/cw/dossiers/doseau/accueil.html

Un dossier scientifique du CNRS/Sagasciences sur l'eau douce : structure et propriétés, cycle de l'eau, eau potable, situation mondiale, eau dans l'espace, etc.

■ José Teixeira, « L'eau est-elle schizophrène ? », *La Recherche*, avril 2003, p. 42.

■ José Teixeira, « L'eau, liquide ou cristal déliquescant ? », *La Recherche*, octobre 1999, p. 36.