

# AUTO PORTRAIT MOI, LA MOLÉCULE D'EAU



Bonjour,

Je me présente :  $H_2O$ , la molécule d'eau et l'héroïne de cet ouvrage. On me voit partout (ou presque) et tout le monde, chimiste ou non, connaît ma formule. Comme elle l'indique si bien, je renferme un atome d'oxygène et deux atomes d'hydrogène. Et comme toutes les molécules ici bas (et ailleurs), je possède des électrons, qui sont chargés négativement. Mon oxygène en est très avide alors que mes hydrogènes (tous les goûts sont dans la nature) chercheraient plutôt à s'en débarrasser. Je me retrouve ainsi avec un pôle négatif du côté de l'oxygène et un pôle positif du côté des hydrogènes. Bref, quelle que soit la température, je suis POLAIRE ! Ce dernier point peut vous sembler anodin mais, comme vous aurez l'occasion de le découvrir dans les pages qui suivent, vous ne seriez certainement pas là si tel n'était le cas.

En ce qui concerne mes mensurations, j'ai choisi de donner dans le discret et non dans le « tape-à-l'œil » comme ces mastodontes qui étalent complaisamment leurs chaînes carbonées dans les manuels de chimie organique : une taille excédant à peine le dix millionième de millimètre et une masse de trente milliardièmes de milliardième de milliardième de kilogramme ! À défaut de me voir « en chair et en eau », on a cherché à me représenter et voici mon portrait favori :





**Glacier d'Arsine et lac homonyme (Hautes-Alpes)**

## L'EAU DANS TOUS SES ÉTATS



*C'est l'eau qui mène la nature.*

Léonard de Vinci

### **Pourquoi les chevaux du lac Ladoga ont-ils péri dans les glaces ?**

Il n'y a pas pire eau que l'eau qui dort. L'histoire véridique que rapporte l'écrivain germano-italien Curzio Malaparte dans son livre *Kaputt* est là pour en témoigner. Durant l'hiver 1942, de violents combats opposaient les armées allemande et soviétique autour de la ville de Leningrad. Pour échapper à un feu de forêt provoqué par de violents bombardements aériens, une horde de près d'un millier de chevaux sauvages se précipita dans le lac Ladoga. En dépit de la vague de froid récente, l'eau du lac était encore liquide. Mais, alors que les bêtes nageaient vers la rive opposée, l'eau se mit brusquement à geler dans un fracas épouvantable. Les chevaux se trouvèrent pris dans une gangue de glace et, le lendemain, « le lac était comme une immense plaque de marbre blanc sur laquelle étaient posées des centaines et des centaines de têtes de chevaux ».

Ce phénomène surprenant est un exemple de surfusion. Dans les conditions habituelles, l'eau qui se refroidit passe de l'état liquide à l'état solide à la température de zéro degré Celsius. Mais, dans certains cas, elle peut demeurer liquide bien au-dessous du point théorique de congélation, jusque vers  $-40^{\circ}\text{C}$ . La persistance de cet état très instable, que les chimistes qualifient de métastable, constitue la surfusion.

Deux conditions sont nécessaires pour qu'il y ait surfusion : le refroidissement doit être très rapide et l'eau doit être très pure. La glace ne se forme que s'il existe un germe à partir duquel les cristaux de glace peuvent croître. Plus on s'éloigne du zéro, plus la taille de germe requise pour la cristallisation diminue.

Dans un état métastable, à peu près n'importe quoi peut servir de germe : l'injection d'une impureté ou une agitation du liquide suffisent pour déclencher la croissance des cristaux de glace.

Dans l'histoire rapportée par Malaparte, le lac Ladoga se trouvait précisément en état de surfusion. Les malheureux chevaux rompirent ce fragile équilibre en déplaçant les masses d'eau et en y introduisant des impuretés (herbes, poussières, grains de sable, poils...). Le gel de l'étendue liquide devait sceller leur sort sans tarder.

### ***Une question peut en cacher une autre***

*Existe-t-il d'autres exemples de surfusion ?*

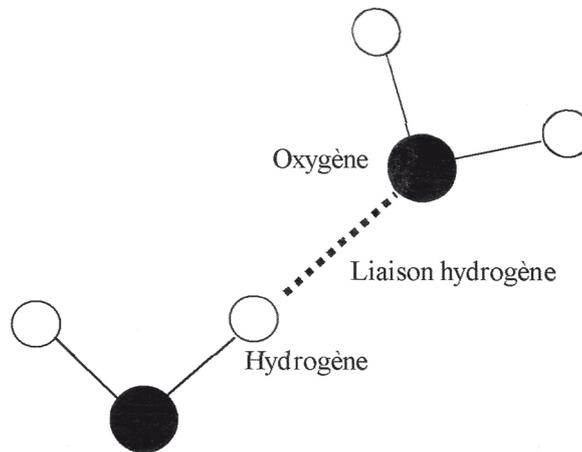
Oui : un avion, par exemple, peut se couvrir de givre en quelques secondes lorsqu'il traverse un nuage dont les gouttelettes d'eau sont en état métastable. Les carlingues des avions sont équipées de résistances chauffantes qui, disposées aux entrées d'air et sur les pales des hélices, préviennent la formation d'une glace qui alourdirait l'appareil. En outre, un système de dégivrage, constitué d'une sorte de boudin en matière synthétique, permet de casser le givre qui se serait déposé sur les bords d'attaque des ailes.

## **Pourquoi la glace flotte-t-elle ?**

Les propriétés exceptionnelles de la glace sont dues à un type particulier de liaison chimique : la liaison hydrogène.

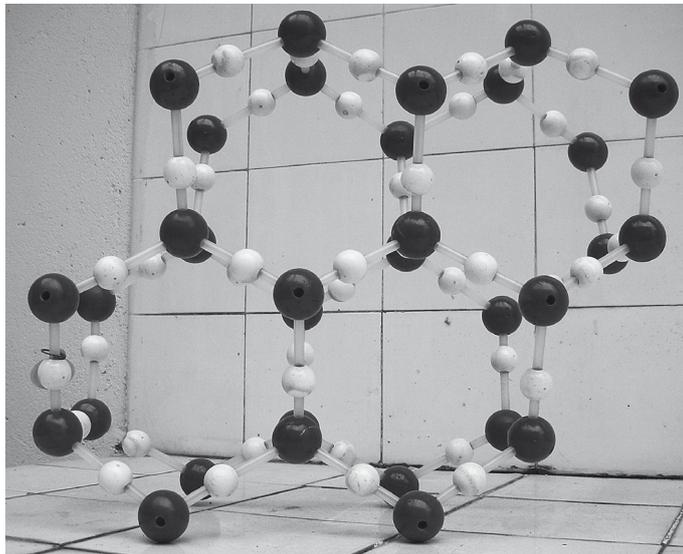
L'eau est une molécule polaire : ses deux hydrogènes portent chacun une légère charge positive, et son oxygène deux légères charges négatives. Les charges positives attirant les charges négatives, chaque hydrogène va interagir électriquement avec l'oxygène d'une molécule d'eau voisine, créant une liaison dite hydrogène. De même, l'oxygène établit deux liaisons avec les hydrogènes de deux autres molécules.

Au total, chaque molécule d'eau est liée à quatre autres molécules du même type, deux par le biais des hydrogènes et deux par le biais de l'oxygène. Dans l'eau liquide, les molécules sont très mobiles et libres de se réorienter. En phase solide, l'établissement des liaisons hydrogène conduit à un ordre figé à grande



#### La liaison hydrogène

distance, sous forme d'une répartition spatiale de type hexagonal. Cette structure cristalline laisse apparaître des vides dont les dimensions excèdent celles de la molécule d'eau, si bien que la glace ordinaire ou glace Ih (I en tant que première variété connue et h comme hexagonal) est l'une des moins denses qui soit.



Structure de la glace

Lorsque la glace fond, il y a rupture d'une partie des liaisons hydrogène. Dès 1933, des études détaillées aux rayons X ont révélé que coexistaient dans l'eau liquide des îlots cristallins, restes de la structure de la glace, et des molécules isolées s'en étant détachées. Celles-ci peuvent s'incruster dans les vides de la structure cristalline, ce qui provoque le tassement de l'eau. Grossièrement, onze litres de glace donnent dix litres d'eau liquide. Cette diminution de volume entraînée par la fonte est tout à fait exceptionnelle car, la plupart du temps, les liquides sont moins compacts que les solides.

Lorsque l'on continue de chauffer, la contraction de l'eau se poursuit de 0 °C à 4 °C. Pour des températures supérieures, la dilatation due à l'agitation thermique l'emporte sur le tassement des molécules consécutif à la rupture des liaisons hydrogène. Si bien que la densité de l'eau commence à décroître à partir de 4 °C. Chauffer de l'eau requiert un très gros apport d'énergie du fait de la rupture des liaisons hydrogène qui ne disparaîtront totalement que lors du passage à l'état gazeux. Il est dix fois plus « économique » de chauffer du cuivre que de l'eau. Et sans les liaisons hydrogène, l'eau gèlerait à -100 °C et bouillirait à -80 °C !

### ***Une question peut en cacher une autre***

*La liaison hydrogène est-elle figée ?*

Des chercheurs du CNRS ont réussi à suivre les mouvements des liaisons hydrogène dans l'eau liquide, par la technique dite « pompe-sonde », qui combine les méthodes de la physique des liquides avec celles de la spectroscopie infrarouge. La longueur de la liaison hydrogène est de 0,286 nanomètre à l'équilibre mais les liaisons hydrogène se font et se défont sans arrêt, les processus se déroulant sur des temps très courts, allant de la femtoseconde à la picoseconde.

### **Qu'est-ce que la glace haute densité ?**

Lorsque l'on abaisse la température de l'eau sous la pression atmosphérique standard, la glace ordinaire ou glace Ih se forme théoriquement à 0 °C, mais il arrive que de l'eau très pure, exempte de tout germe de condensation, reste liquide jusqu'aux alentours de -40 °C : c'est le phénomène de surfusion. Entre

–40 °C et –130 °C, la durée de vie de l'eau liquide est très faible. Dans ce « no man's land », les chercheurs ne savent plus trop quelle est sa structure car ils n'ont plus les moyens de l'observer.

À des températures plus basses, refroidie brutalement, l'eau se transforme en glace amorphe, c'est-à-dire que les molécules ne sont plus arrangées selon un ordre bien précis comme dans les cristaux, mais ont repris leur liberté. La glace, qui ressemble à un liquide figé, possède une structure qui rappelle celle du verre. Elle est dite basse densité car elle flotte dans l'eau liquide. Lorsqu'on la chauffe, toujours à la pression ordinaire, on obtient une variété cristalline cubique dite Ic, avant de retrouver la glace Ih vers –80 °C.

Les choses se compliquent à haute pression. Selon les conditions de température, on obtient une vingtaine de glaces différentes, cristallines ou amorphes, qui diffèrent par l'agencement des molécules d'eau. La majorité d'entre elles ont une densité supérieure à l'unité et couleraient si elles étaient plongées dans l'eau ordinaire, à supposer que leur structure ne recharge pas à son contact.

Les glaces cristallines sont repérées par des chiffres romains. Les variétés notées II et III furent découvertes par G. Tammann, de l'Université de Leipzig, à partir de 1900, les V et VI par P.W. Bridgman de l'Université d'Harvard en 1912, suivie par la IV, métastable, dans les années trente et la VII en 1937. Cette glace VII, dont la densité atteint 1,7, est une glace chaude qui se constitue vers 100 °C. À l'opposé, les dernières en date, les glaces XIII et XIV, créées par l'équipe de Christoph Salzmann et ses collaborateurs d'Oxford, il y a trois ans environ, sont froides car obtenues vers –160 °C. À des pressions avoisinant cent gigapascals, c'est-à-dire un million de fois la pression atmosphérique standard, la distance entre les molécules d'eau est si petite qu'elles perdent leur individualité. Chaque atome d'hydrogène se partage entre les deux atomes d'oxygène voisins et c'est ainsi que la glace X, par exemple, est de l'oxyde d'hydrogène.

À côté de ces glaces structurées, on rencontre les glaces amorphes haute densité, voire très haute densité. La glace haute densité s'obtient en refroidissant la glace ordinaire à –200 °C, sous une pression de un gigapascal.

Les recherches sur les variétés de glaces sont fondamentales pour comprendre la nature de la liaison hydrogène. Elles intéressent non seulement les physiciens du solide et les biologistes, mais aussi les astrophysiciens et les exobiologistes. Des formes cristallines de glace haute pression et basse température seraient présentes sur les planètes extérieures et leurs satellites. La glace amorphe, pour

sa part, se formerait plutôt dans le milieu interstellaire, froid et dilué, ce qui a dû faciliter l'essor d'une chimie spatiale. Les substances organiques peuvent réagir dans la glace amorphe alors que la glace cristalline les expulse.

## **L'eau chaude gèle-t-elle plus vite que l'eau froide ?**

Dans certaines conditions, oui. C'est l'effet Mpemba, du nom de l'étudiant tanzanien qui remit la question à l'ordre du jour en 1963.

Il y a longtemps déjà que l'on sait que l'eau chaude peut geler plus vite que l'eau froide. Au IV<sup>e</sup> siècle avant notre ère, Aristote racontait que les pêcheurs de la mer Noire arrosaient leurs cannes avec de l'eau chaude afin de les fixer plus rapidement dans la glace. Plus près de nous, Descartes déplorait que peu de gens fussent capables de conduire correctement les expériences de gel de l'eau, qui menaient ainsi à des résultats contradictoires. Le philosophe Roger Bacon, lui aussi, s'était penché sur la question, sans plus de succès.

En 1963, Erasto Mpemba relance le débat. Il « redécouvre » le phénomène alors qu'il confectionne des crèmes glacées en compagnie de ses camarades. Au lieu d'attendre comme eux que le mélange lacté qu'il a porté à ébullition refroidisse, il le place directement dans le congélateur. Et là, inexplicablement, sa préparation gèle plus vite que celle des autres. Intrigué, Mpemba réitère l'expérience avec du lait, puis de l'eau, et finit par lancer un physicien, Denis Osborne, sur l'affaire. Depuis, l'effet Mpemba a fait couler beaucoup d'encre. Le très sérieux *Journal of Physics* et la revue américaine *New Scientist* ont publié des comptes rendus d'expériences relatives au phénomène, qui est devenu un des sujets de discussion favoris des blogs et forums consacrés à la physique.

À l'heure actuelle, aucune explication satisfaisante et définitive n'a été délivrée car les conditions expérimentales sont difficiles à reproduire. Les résultats s'avèrent souvent contradictoires, trop de facteurs intervenant en même temps.

L'explication la plus plausible fait intervenir la perte de masse engendrée par l'évaporation. L'eau chaude se volatilise plus rapidement et la masse qui reste à refroidir, plus faible, gèle plus vite. D'autant que le processus absorbe de la chaleur. Des expériences réalisées en récipient fermé ont toutefois donné des résultats analogues, montrant que l'évaporation ne serait pas seule à intervenir.