

## L'Eau dans tous ses  tats

La configuration de la molécule d'eau isolée, telle qu'elle se présente à l'état gazeux, est bien connue. Les orbitales électroniques dessinent un tétraèdre légèrement déformé dont l'atome d'oxygène occupe le centre et les atomes d'hydrogène deux sommets (un tétraèdre peut être tracé à partir des diagonales d'un cube, voir la Fig. 1). L'angle H-O-H vaut  $104^\circ 31'$  (contre  $109^\circ 28'$  pour un tétraèdre régulier) et la distance O-H est de  $0,9568 \times 10^{-10}$  m. Sur les 6 électrons appartenant à la couche externe (L) de l'oxygène, 2 sont engagés dans les liaisons covalentes avec les hydrogènes, et les nuages électroniques correspondant aux 2 paires d'électrons non liés forment des bras dirigés vers les 2 autres sommets.

La molécule d'eau est fortement dipolaire. Les charges positives sont portées par les sommets hydrogène du tétraèdre, et les charges négatives, par les sommets opposés. Cette disposition favorise l'établissement de liaisons hydrogène entre molécules d'eau. Mais ces liaisons hydrogène n'existent que dans l'eau sous forme solide et liquide.

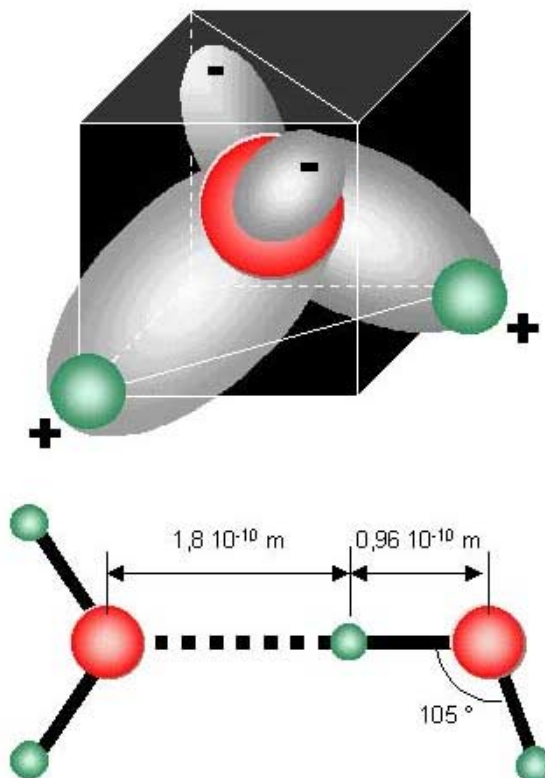


FIG. 1 — Géométrie schématique de la molécule d'eau et de la liaison hydrogène



Les fours à micro-onde domestiques mettent à profit les propriétés dipolaires de l'eau. Ils comportent un générateur d'ondes à 2450 MHz appelé magnétron et une antenne située généralement au dessus du compartiment de cuisson. La fréquence utilisée ne correspond pas exactement à la résonance des dipôles  $H_2O$ . C'est un compromis qui permet une agitation efficace des molécules d'eau sous l'action du champ et une pénétration suffisante dans les aliments. Les molécules d'eau tournant comme des girouettes à un rythme infernal s'échauffent par friction avec les molécules voisines.

La glace est formée d'un assemblage régulier de molécules d'eau qui utilisent chacune leurs 2 possibilités d'établir des liaisons hydrogène. Chaque atome d'oxygène, considéré individuellement, se trouve situé au centre d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par 4 atomes d'oxygène. Il offre ses deux atomes d'hydrogène à deux de ses voisins (par exemple aux atomes 1 et 2 de la figure 2 a) et capte deux d'hydrogènes appartenant à ses deux autres voisins (par ex. les atomes 3 et 4) de manière à réaliser 4 ponts O-H---O de longueurs identiques. La distance entre deux O est de  $2,76 \times 10^{-10}$  m. La liaison covalente étant de  $0,96 \times 10^{-10}$  m, les liaisons hydrogène ont une longueur de  $1,8 \times 10^{-10}$  m. Chaque oxygène devrait avoir autour de lui 2 hydrogènes proches reliés par covalence, et 2 hydrogènes lointains reliés par pont hydrogène. En réalité, il y a un échange permanent entre les positions respectives des liaisons covalentes et des ponts hydrogène (6 configurations sont possibles), et tout se passe comme si chaque atome d'hydrogène occupait par sauts successifs deux positions privilégiées (Fig. 2 b).

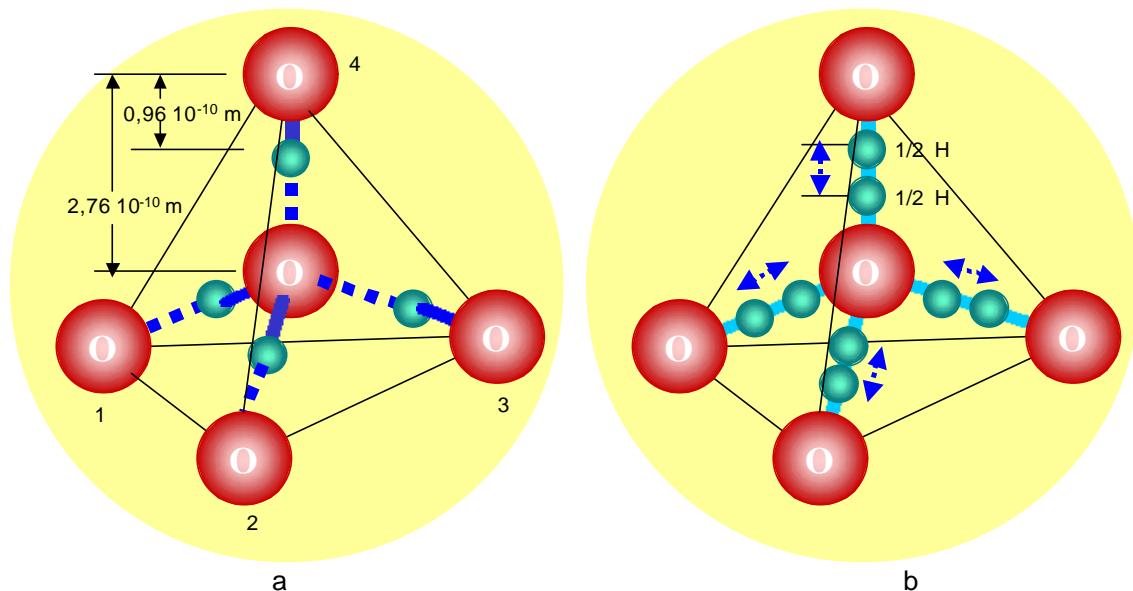


Fig. 2 — a) Assemblage élémentaire des molécules d'eau dans la glace. Les liaisons O-H covalentes sont représentées par des traits bleus foncés ; les liaisons hydrogène O---H sont en bleu clair. b) Permutation de la position des liaisons : O-H---O  $\Leftrightarrow$  O---H-O.

L'assemblage de ces tétraèdres élémentaires peut se faire de différentes manières. La glace ordinaire présente une structure cristalline analogue à celle d'une variété de silice, la tridymite. On peut se représenter cette structure comme une succession de feuillets horizontaux constitués d'un pavage d'hexagones gauchis dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygène et le milieu des côtés par des atomes d'hydrogène. Chaque feuillet est l'image dans un miroir du feuillet adjacent. Dans le "plan" du feuillet, chaque atome d'oxygène est relié à 3 atomes d'hydrogène. La 4<sup> me</sup> liaison est réalisée selon la verticale, alternativement vers le feuillet inférieur et vers le feuillet supérieur. Une représentation schématique en est donnée à la Fig. 3.

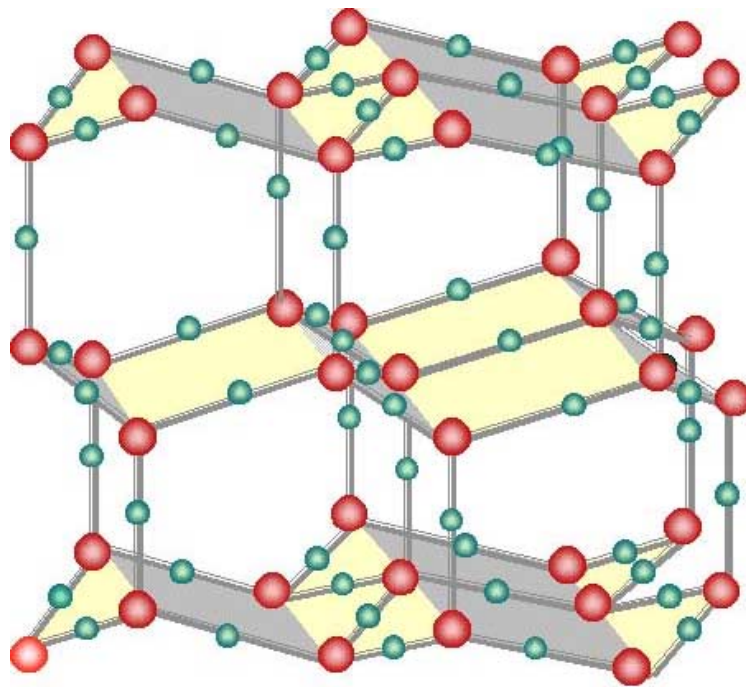


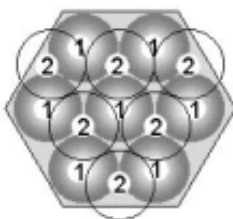
FIG. 3 — Structure de la glace

Avec cette organisation, la glace est loin d'avoir une structure compacte. Elle ressemble un peu à un échafaudage industriel... ou au Centre Pompidou.

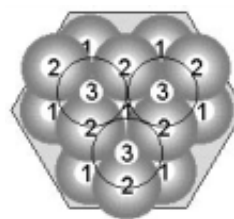
En effet, un arrangement compact de molécules d'eau, assimilées à des sphères de diamètre  $2,76 \times 10^{-10}$  m, (voir la note en bas de page et la Fig. 4) correspondrait à un corps de masse volumique  $2000 \text{ kg m}^{-3}$ , contre un peu plus de  $900 \text{ kg m}^{-3}$  pour la glace. On peut ainsi comprendre que la rupture de liaisons hydrogène lors de la fusion de la glace provoque un tassement des molécules et une élevation de la masse volumique.



**Note :** La superposition d'une couche compacte de billes (1) par une 2<sup>me</sup> couche prenant assise au niveau des cavités (2), et ainsi de suite, en alternant les positions 1, 2, 1, 2 etc... conduit à une structure de symétrie cubique dite : cubique à faces centrées.



La superposition de couches de billes alternant les positions 1, 2, 3, 1, 2, 3 etc..., donne une structure de même compacité mais de symétrie hexagonale dite : hexagonale compacte.



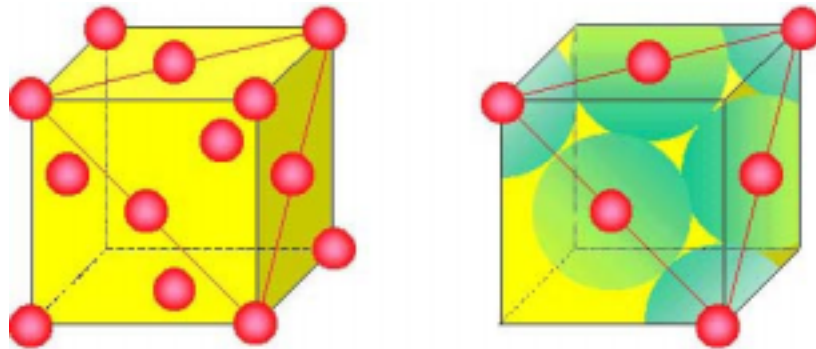


FIG. 4 — Une structure cubique à face centrée comporte une sphère positionnée sur chaque sommet et une sur chaque face. Les sphères centrées sur les sommets participent à 8 cubes différents et les sphères centrées sur les faces, à 2 cubes adjacents. Chaque cube contient donc  $8 \times 1 / 8 + 6 \times 1 / 2 = 4$  sphères. Ces sphères peuvent être au touche-touche selon les différentes diagonales des faces du cube. Si on assimile les molécules d'eau à des sphères de diamètre  $d = 2,76 \times 10^{-10}$  m (distance entre deux oxygènes reliés par un pont hydrogène) l'arête du cube élémentaire aura pour valeur  $2d / \sqrt{2} = 3,9 \times 10^{-10}$  m et son volume  $v = 5,95 \times 10^{-29}$  m<sup>3</sup>. La masse des 4 molécules d'eau contenues dans ce cube est  $m = 4 \times 0,018$  kg /  $6,022 \cdot 10^{23}$  (nombre d'Avogadro). Dans ces conditions, la masse volumique serait  $m / v = 2010$  kg m<sup>-3</sup>.

La structure précise de l'eau à l'état liquide reste hypothétique. De nombreuses représentations ont été proposées, qui rendent compte plus ou moins bien des propriétés physiques de l'eau, notamment de la masse volumique et de la viscosité et de leurs variations en fonction de la température et de la pression. Le plus simple et, peut-être, le plus efficace de ces modèles admet que les molécules d'eau sont rassemblées par amas ou grappes (clusters) flottant au milieu de molécules d'eau isolées.

Ces grappes rassemblant par des liaisons hydrogènes un nombre variable de molécules d'eau auraient une structure mouvante, se brisant et se reformant perpétuellement (Fig 5). L'existence de liaisons hydrogène explique notamment que le point de fusion de l'eau et son point d'ébullition soient beaucoup plus élevés que celles de composés identiques (H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>Se, H<sub>2</sub>Te).

La nombre de molécules d'eau libres augmente avec la température. Elles seraient environ 25 % à 0  C ; 27 %   10  C ; 29,5 %   20  C ; 32 %   30  C et 44 % à 100  C). La superposition de l'effet de tassement d  à la rupture des liaisons hydrogènes et de l'effet de dilatation thermique expliquerait l'existence du maximum de masse volumique de l'eau à 4  C.

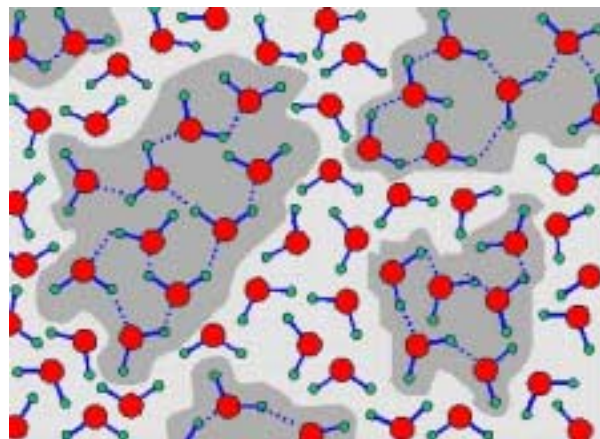


Fig. 5 — Modèle de l'eau liquide, selon la théorie de Frank et Wen, dite *théorie des clusters*.