



HAL
open science

La physique de l'eau liquide

Bernard Cabane, Rodolphe Vuilleumier

► **To cite this version:**

Bernard Cabane, Rodolphe Vuilleumier. La physique de l'eau liquide. Lettre de l'Academie des Sciences et du CADAS, 2005, N° 15, pp.7. hal-00015985

HAL Id: hal-00015985

<https://hal.science/hal-00015985>

Submitted on 15 Dec 2005

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

La physique de l'eau liquide

B. Cabane, R. Vuilleumier

L'eau est le liquide le plus abondant à la surface de la terre. C'est un liquide dont les propriétés sont tout à fait surprenantes, à la fois comme liquide pur et comme solvant.

L'eau est un liquide très cohésif : ses températures de cristallisation et d'ébullition sont très élevées pour un liquide qui n'est ni ionique, ni métallique, et dont la masse molaire est faible. Ainsi, l'eau reste liquide à pression atmosphérique jusqu'à 100 °C, alors que l'extrapolation de la série H_2S , H_2Se , H_2Te donnerait une température d'ébullition de $-80^{\circ}C$. Cette cohésion est assurée par les liaisons hydrogène entre molécules d'eau ; l'eau fait ainsi partie, avec les alcools et les amines, d'un petit groupe de liquides qu'on appelle liquides associés (Figure 1). Parmi ces liquides, la cohésion de l'eau est remarquable. Par exemple, l'eau a des températures de fusion et d'ébullition très supérieures à celles de l'ammoniac et de l'acide fluorhydrique, qui font des liaisons H plus faibles ou spatialement moins développées.

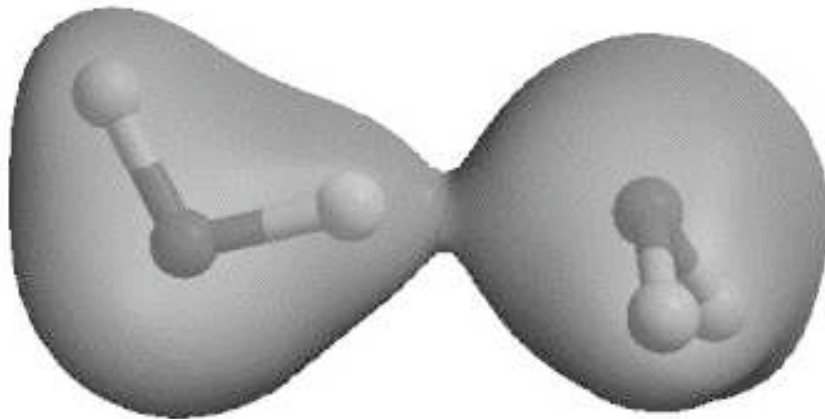


Figure 1. Densités électroniques du dimère, obtenues par calcul des orbitales localisées via la mécanique quantique. Le "pont" de densité électronique qui joint les deux molécules est la "signature" de la liaison H.

La cohésion de l'eau se traduit aussi par une chaleur spécifique énorme : il faut 3 fois plus d'énergie pour réchauffer l'eau que pour la même masse de pentane, et 10 fois plus que pour la même masse de fer. Cette chaleur spécifique est aussi beaucoup plus élevée que celle du solide (plus de 2 fois supérieure à celle de la glace), alors que la plupart des liquides ont des

chaleurs spécifiques proches de celles des solides correspondants. Elle est due à l'absorption de chaleur par la rupture de liaisons hydrogène : la chaleur absorbée par ces processus n'est pas disponible pour augmenter l'énergie cinétique des molécules, ce qui réduit l'élévation de température. Cette résistance aux variations de température a des conséquences climatiques importantes, puisque la capacité calorifique des océans leur fait jouer le rôle de régulateurs thermiques du climat.

L'eau est aussi un liquide très cohésif d'un point de vue diélectrique : sa constante diélectrique est bien plus élevée que celle qu'on attendrait pour un liquide non associé sur la base du moment dipolaire de la molécule isolée. Qualitativement, cette réponse très forte aux champs électriques est due à l'enchaînement des molécules par les liaisons hydrogène, car les molécules liées par des liaisons hydrogène se polarisent mutuellement (Figure 2).

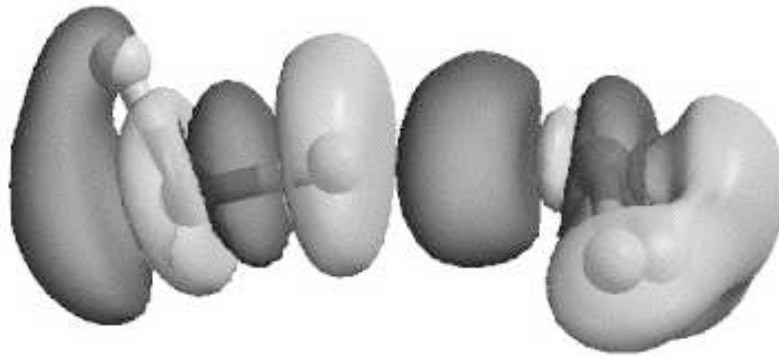


Figure 2. Variations de densité électronique causées par les interactions des deux molécules du dimère, par rapport aux densités électroniques de molécules isolées. Les régions où la densité électronique du dimère est excédentaire sont ombrées en gris, celles qui ont perdu de la densité électronique en blanc. L'alternance régulière de régions contenant un excès et un défaut de densité électronique crée une polarisation des molécules, qui augmente le moment dipolaire du dimère.

C'est grâce à cette constante diélectrique exceptionnelle que la vie a pu se développer dans l'eau (Figure 3). La plupart des molécules biologiques sont en effet ioniques, et les processus biochimiques requièrent la dissociation des paires d'ions et l'écrantage des charges électriques. C'est la polarisation des molécules d'eau autour d'un ion qui compense le champ électrique créé par l'ion, et permet ainsi la dissociation des paires d'ions et la dissolution des cristaux ioniques. L'exemple le plus courant de solution ionique est, bien sur, l'eau de mer, qui ne contient que 9 molécules d'eau par paire d'ions.

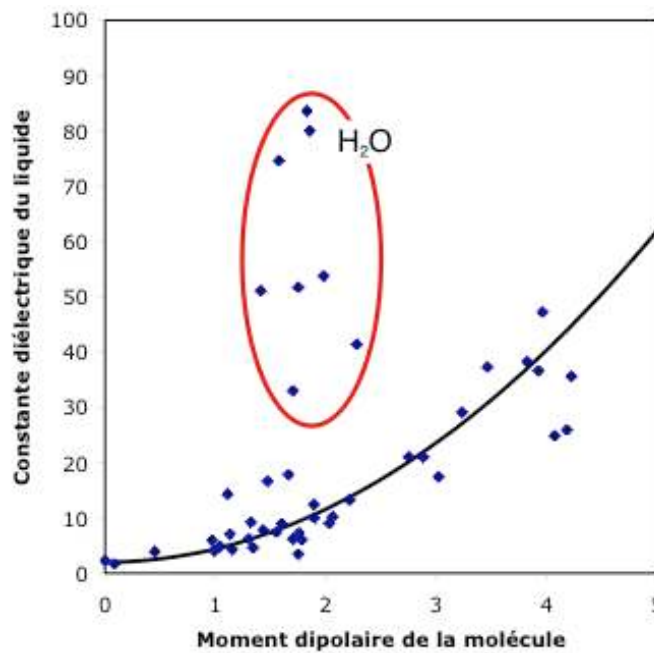


Figure 3. Constantes diélectriques relatives des liquides polaires usuels (variation parabolique en fonction du moment dipolaire de la molécule isolée) et de liquides associés points situés très au dessus). La valeur anormalement élevée de la constante diélectrique de l'eau est due à la polarisation mutuelle des molécules dans le liquide

L'eau est, dans les conditions usuelles de température et de pression, un liquide peu dense. Sa masse volumique est relativement peu élevée pour un liquide aussi cohésif (les huiles ont des densités comparables, mais sont beaucoup moins cohésives). Cette faible masse volumique exprime le fait que le volume occupé par les atomes est faible par rapport au volume total : les atomes de la molécule d'eau n'occupent que 49 % du volume disponible par molécule. Une grande partie du volume de l'eau liquide est donc formée de cavités.

L'eau présente toute une série d'anomalies liées aux variations de son volume. Tout d'abord, la variation en température de sa masse volumique est anormale à basse température. Pour presque tous les liquides, le volume occupé diminue régulièrement lorsqu'on abaisse la température, par suite de la réduction du désordre et surtout du nombre de lacunes excitées thermiquement. Au contraire, l'eau se dilate quand on la refroidit en dessous d'une température appelée température du maximum de densité (TMD $\approx + 4 \text{ }^\circ\text{C}$ pour H_2O). L'eau liquide à basse température est un liquide peu dense par rapport à ce qu'on attendrait d'après sa densité à haute température.

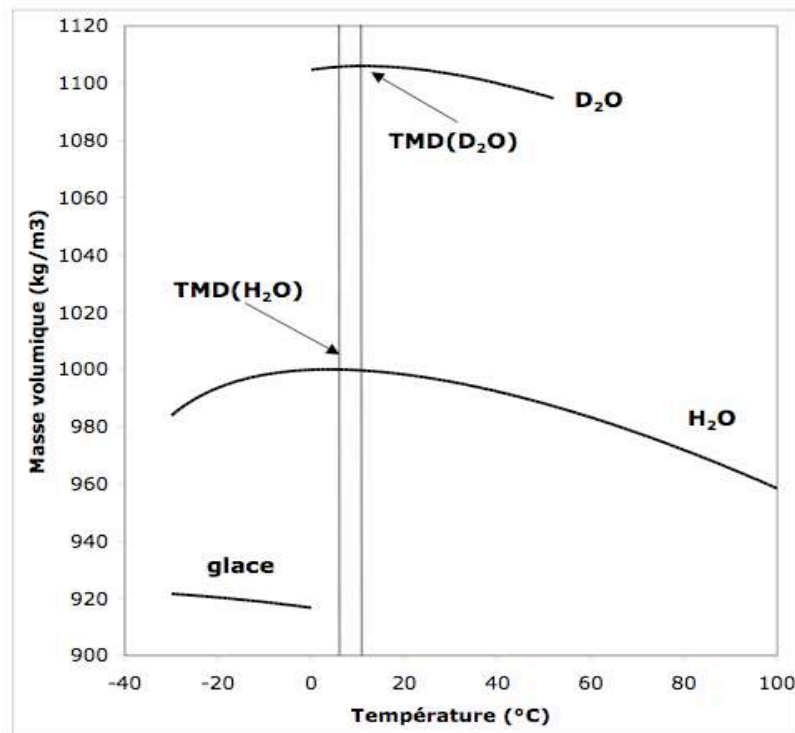


Figure 4 Variation de la masse volumique de l'eau liquide avec la température. Pour les liquides "normaux", la masse volumique décroît de manière monotone. La température du maximum de densité de l'eau vaut 4 °C dans H₂O, 11.2 °C dans D₂O et 13,4 °C dans T₂O. La décroissance de la densité à basse température résulte d'un changement de la structure du liquide, qui crée systématiquement des liaisons et des cavités.

Pour presque tous les liquides, le volume occupé se réduit d'environ 10 % lors de la cristallisation, car les atomes ou les molécules sont empilés de manière plus efficace dans le cristal. Au contraire, l'eau se dilate d'environ 9 % en cristallisant. Cette augmentation de volume, qui fait flotter la glace sur l'eau, a des conséquences environnementales considérables : si la glace était plus dense que l'eau liquide, toute la glace formée dans les régions arctiques coulerait au fond des océans au lieu de former une banquise qui les isole thermiquement des températures extérieures, et la production de glace continuerait jusqu'à congélation complète de ces océans.

Les propriétés de l'eau confinée dans des pores ou des films nanométriques diffèrent aussi de celles des autres liquides. La plupart des liquides se stratifient lorsqu'ils sont confinés entre deux surfaces planes, et ils résistent comme des solides lorsqu'on essaie de les faire s'écouler. Au contraire, l'eau reste fluide même dans des géométries extrêmement confinées. Cette résistance à la solidification semble être due aux anomalies volumiques de l'eau, qui devient

plus fluide lorsqu'elle est soumise à une pression. La persistance de l'état fluide de l'eau est capitale pour le fonctionnement des cellules biologiques : en effet, de nombreux processus requièrent le déplacement de couches d'hydratation avant le contact entre macromolécules. De même le passage des ions à travers les canaux qui traversent les membranes n'est possible grâce à la fluidité de cette eau confinée.

Les propriétés de l'eau comme solvant sont aussi très surprenantes. On comprend bien que les molécules polaires ou ioniques se dissolvent facilement dans l'eau, tandis que les molécules apolaires se dissolvent beaucoup plus difficilement. Cette préférence est à l'origine de phénomènes physico-chimiques comme la micellisation des molécules de tensioactifs, la formation des membranes biologiques, et le repliement ou la dénaturation des protéines. Cependant le passage dans l'eau de ces molécules hydrophobes ou amphiphiles se fait de manière tout à fait anormale : alors que la dissolution dans n'importe quel solvant est un processus défavorable du point de vue des énergies, mais favorisé par l'entropie, c'est l'inverse qui se produit pour la dissolution des molécules apolaires dans l'eau. Ces effets varient fortement avec la température, et on trouve que les solubilités augmentent aussi bien quand on va vers les basses températures (c'est bien pour les poissons, qui respirent l'oxygène dissous) que lorsqu'on va vers les températures élevées (l'eau super-critique est un bon solvant, utilisé, par exemple, pour extraire la caféine). Le minimum de solubilité coïncide à peu près avec le minimum de densité de l'eau pure, ce qui suggère que ces solubilités anormales sont liées à l'équation d'état (anormale elle aussi) de l'eau liquide.

Les théories anciennes attribuaient toutes ces anomalies au fait que les molécules d'eau sont liées par des liaisons H. En ce sens, l'eau devrait avoir des propriétés « en ligne » avec celles d'autres liquides associés (éthanol, glycols, formamide etc). Pour les propriétés de cohésion, c'est une bonne hypothèse de départ – bien que les propriétés de l'eau (densité d'énergie cohésive, constante diélectrique) soient supérieures à celles des liquides comparables. Pour les autres propriétés, cette explication n'est pas suffisante : les autres liquides associés ne partagent pas les propriétés volumiques anormales de l'eau, ni son polymorphisme, ni son comportement comme solvant.

Nous découvrirons peut-être un jour que chacune des propriétés anormales de l'eau existe aussi dans un autre liquide. Cependant il est remarquable qu'un seul liquide rassemble autant d'anomalies. Il y a donc un besoin d'explication, auquel ne répondent pas les théories développées pour les liquides simples.

On ne compte plus les théories proposées pour expliquer telle ou telle anomalie de l'eau, et abandonnées parce qu'elles n'expliquent que certaines anomalies, mais pas l'ensemble des propriétés de l'eau. On peut ainsi citer la théorie des « icebergs », dans sa version liquide pur (l'eau liquide serait formée de petits groupes de molécules ayant la structure de la glace, séparées par un liquide désordonné) et dans sa version solvant (les molécules d'eau se réorganiseraient autour d'un soluté apolaire pour former plus de liaisons hydrogène que l'eau pure, ce qui expliquerait le coût entropique de l'introduction du soluté). De nombreuses théories ont aussi postulé des structures particulières, comme des structures de type « clathrates », semblables aux cages que forment les molécules d'eau dans les hydrates de gaz cristallins. On discute actuellement une série de modèles qui postulent que l'eau serait formée de deux liquides mélangés dans des proportions qui changeraient avec la température et la pression, mais ne se sépareraient que dans des conditions de température inaccessibles aux expériences.

Il peut sembler paradoxal qu'une civilisation qui comprend la physique de l'infiniment grand et de l'infiniment petit, et qui est capable de prouesses technologiques considérables, n'arrive pas à décrire le liquide dans lequel tous les systèmes vivants fonctionnent. En fait, il s'agit d'un problème dur. Les verrous tiennent, pour une part, à une limitation des informations expérimentales. En effet, nous ne savons pas mesurer, dans un liquide, les fonctions de corrélation qui décrivent les arrangements de petits groupes de molécules (3 ou plus) : depuis un demi-siècle, nous sommes limités aux fonctions de corrélation de paires. Ils sont aussi dus à notre incapacité à simplifier correctement la description d'un liquide dans lequel les molécules forment des liaisons ayant un fort caractère orientationnel. Nous savons, bien sûr, décrire ces liaisons, et nous pouvons simuler numériquement les mouvements des molécules soumises à ces interactions et à l'agitation thermique : nous pouvons ainsi reproduire certaines propriétés du liquide (mais pas toutes à la fois !) Par contre, nous ne savons pas, actuellement, construire une théorie de l'eau en utilisant les outils de la physique statistique.