

L'eau surfondue

Cette liaison joue un rôle important, notamment dans le cas de l'eau surfondue, entre 0 et -40°C . On s'intéresse à cet état instable, car l'eau surfondue est fréquente dans la nature et souvent utilisée dans l'industrie. Ainsi, certains nuages sont formés de gouttelettes d'eau surfondue. Quand un avion traverse un tel nuage, il perturbe ces gouttelettes qui sont dans un état métastable ; elles cristallisent alors en masse sur les ailes et alourdissent l'engin. Le phénomène a déjà provoqué le crash de plusieurs avions de ligne (pour éviter ce genre d'accident, on fait passer les appareils sous une douche d'antigel). Les microcavités des roches contiennent aussi de l'eau surfondue qui reste liquide même quand la température atteint -20 , voire -30°C .

L'eau surfondue se transforme en un cristal de glace, dès qu'une amorce solide (une micropoussière) y est introduite : c'est le phénomène de «nucléation» (du latin *nucleus* qui signifie noyau). Une fois l'amorce présente, toute la masse d'eau prend en une fraction de seconde, car l'ordre cristallin se propage, telle une onde. Dans les conditions normales, la nucléation se produit à 0°C . Toute aspérité à la surface du récipient qui contient l'eau ou toute impureté est un germe de cristallisation. Ce corps étranger présent au milieu des molécules d'eau sert d'ancrage aux premières molécules ordonnées du cristal, qui constituent l'amorce. En revanche, avec de l'eau pure placée dans un récipient parfaitement lisse et propre, la nucléation n'est spontanée qu'à la température de nucléation homogène, située vers -40°C . En pratique, la probabilité de formation d'un noyau de congélation augmente avec le volume : on atteint une température de nucléation d'autant plus basse que le volume d'eau refroidi est petit, car on a plus de chances d'éliminer tout germe de nucléation.

Pourquoi, cette limite de -40°C n'est-elle jamais dépassée ? Une explication qualitative existe : une fois la température assez basse, de petites variations locales de l'agitation thermique seraient suffisantes pour amorcer la nucléation. En d'autres termes, de petites zones de densité égale à celle de la glace cristalline apparaîtraient vers -40°C et pourraient se maintenir assez longtemps pour amorcer la cristallisation.

Les propriétés de l'eau autour de la température de nucléation sont étonnantes. Les autres liquides n'ont aucun comportement particulier dans ce voisinage. Ainsi, leur compressibilité (leur tendance à se comprimer sous la pression), leur chaleur spécifique (leur capacité à absorber de l'énergie thermique) ou encore leur viscosité (leur tendance à résister au mouvement) varient régulièrement lorsque la température atteint la température de la nucléation homogène, ce qui

semble normal puisque la solidification n'est liée qu'à la présence aléatoire d'un germe de nucléation. Ce n'est que vers la température de transition vitreuse, bien inférieure, que leur viscosité augmente brusquement : on dit qu'elle «diverge». Un verre n'étant qu'un liquide qui ne coule pas, parce que sa viscosité est infinie, on conçoit que cette dernière diverge à la température de transition vitreuse. De plus, au passage de la température de transition vitreuse, leur chaleur spécifique diminue. À l'état vitreux, les molécules se figent et perdent certains de leurs degrés de liberté, donc une partie de leur capacité à absorber de l'énergie.

Dans le cas de l'eau, tout est différent : la viscosité de l'eau surfondue ne diverge pas à la température de transition vitreuse, mais à la température de nucléation homogène ! La compressibilité et la chaleur spécifique de l'eau adoptent, elles aussi, des évolutions différentes de celles que l'on attendrait, par comparaison avec les autres corps.

Ainsi, l'étude de l'eau surfondue au seuil de la nucléation homogène est un enjeu majeur, mais qui, en pratique, est malheureusement hors d'atteinte, car la durée de vie de l'eau liquide devient très inférieure à la seconde vers -40°C . Aujourd'hui, on ne dispose pas de procédure expérimentale qui permettrait l'observation directe des phénomènes à cette température.

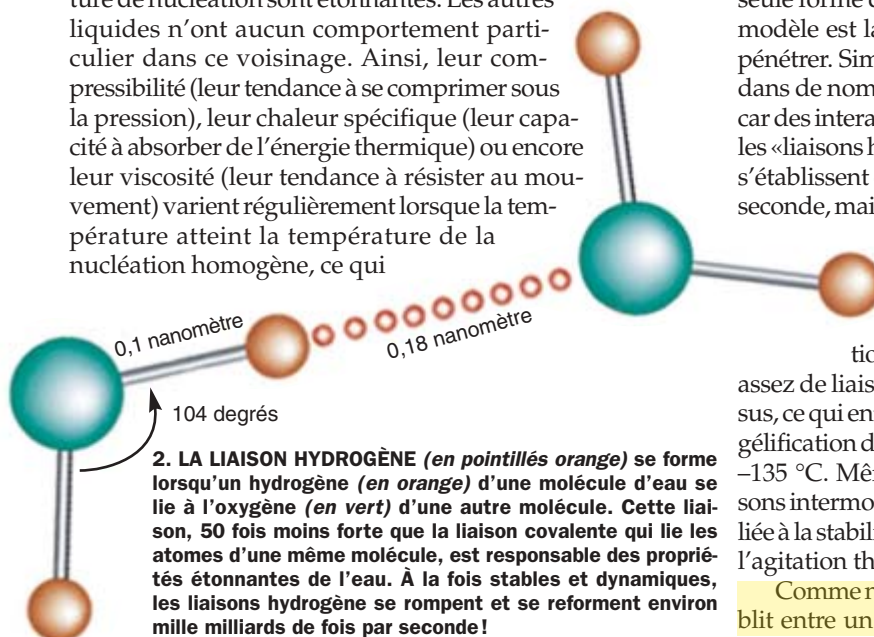
Le rôle de la liaison hydrogène

La liaison hydrogène serait-elle la clé des bizarreries de l'eau à basse température ? Sans doute, du moins le nombre et la nature des liaisons entre les molécules d'eau expliquent-ils les caractéristiques de l'eau à température ambiante, qui, elles aussi, sont inhabituelles. L'eau est un «liquide associé», c'est-à-dire que les liaisons intermoléculaires y jouent un rôle dominant. Afin de souligner les particularités moléculaires de l'eau, rappelons brièvement la vision «classique» que les physiciens ont des liquides. Ils les assimilent à des sacs de billes, où les molécules sont représentées par des sphères supposées sans interactions. Une telle conception ressemble à celle que Maxwell établit pour les gaz à la fin du XIX^e siècle, mais, dans le cas d'un liquide, la distance moyenne entre les molécules est, comme dans un solide, de l'ordre de leur diamètre. La seule forme d'interaction prise en compte dans le cadre de ce modèle est la répulsion qui empêche les sphères de s'interpénétrer. Simpliste, le modèle du sac de billes est insuffisant dans de nombreux cas. Dans celui de l'eau, il est même faux, car des interactions attractives règnent dans ce liquide : ce sont les «liaisons hydrogène» entre molécules. Ces liaisons fugaces s'établissent et se rompent environ mille milliards de fois par seconde, mais elles imposent pourtant un certain ordre. Ainsi,

la multiplication des liaisons hydrogène entraîne la gélification. Ce changement d'état s'observe facilement dans une solution de collagène (gélatine) que l'on refroidit. L'agitation thermique n'y est plus assez forte pour rompre

assez de liaisons hydrogène, et un certain ordre prend le dessus, ce qui entraîne la formation d'un gel. Soulignons que cette gélification diffère de la transition vitreuse que subit l'eau vers -135°C . Même des corps non associés (dépourvus de liaisons intermoléculaires) subissent cette transition, qui n'est pas liée à la stabilisation progressive des liaisons hydrogène quand l'agitation thermique diminue (la température baisse).

Comme nous l'avons indiqué, une liaison hydrogène s'établit entre un atome d'oxygène d'une molécule et un atome

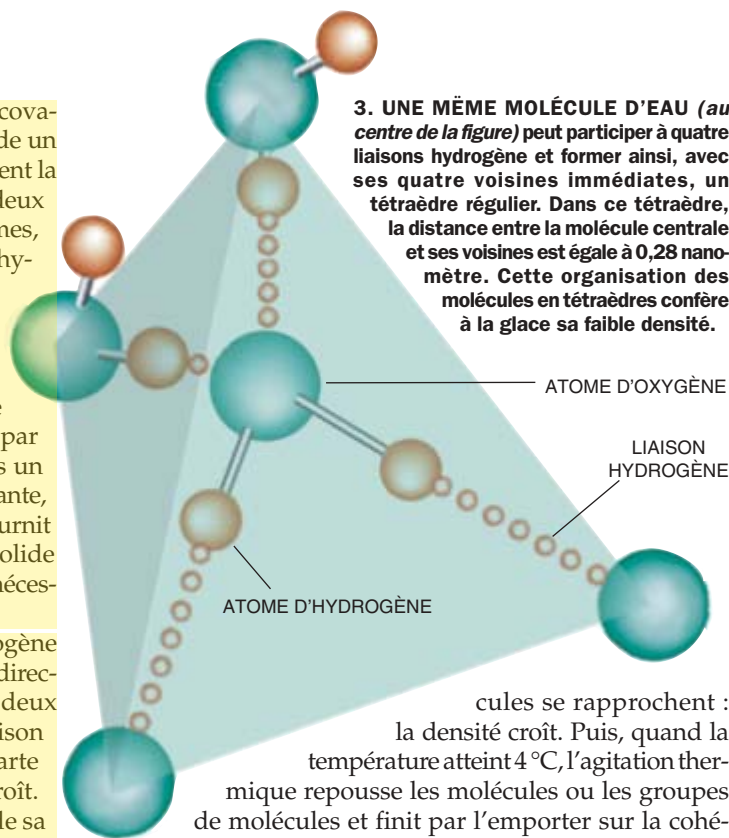


d'hydrogène d'une autre molécule. Dans une liaison covalente, au sein d'une même molécule, chaque atome cède un électron, et les deux électrons mis en commun constituent la liaison. En revanche, dans une liaison hydrogène, les deux électrons de la liaison sont fournis par un seul des atomes, ici l'oxygène, qui porte deux doublets électroniques. L'hydrogène se contente d'«accepter» la liaison assurée par l'oxygène seul. Comme ce dernier porte deux doublets, il peut s'engager dans deux liaisons hydrogène, en plus des deux liaisons covalentes. L'énergie de la liaison hydrogène – 10 kilojoules par mole – est très inférieure à celle de la liaison covalente qui vaut 492 kilojoules par mole (une mole est le nombre d'atomes présents dans un gramme d'hydrogène soit 6×10^{23}). À température ambiante, elle est ainsi quatre à cinq fois supérieure à celle que fournit l'agitation thermique. L'eau devrait donc être un... solide puisque l'agitation thermique ne fournit pas l'énergie nécessaire à la destruction des liaisons hydrogène !

Une propriété supplémentaire de la liaison hydrogène efface cependant ce paradoxe apparent : son caractère «directionnel». Dès que l'atome d'hydrogène présent entre deux atomes d'oxygène (il est relié à l'un d'eux par une liaison covalente et à l'autre par une liaison hydrogène) s'écarte un peu de l'axe O–H–...O, l'énergie attractive décroît. Or, cet atome d'hydrogène étant très mobile à cause de sa petite masse, il s'écarte souvent de l'axe. Lorsque l'angle O–H–...O atteint environ 30 degrés, l'agitation thermique l'emporte, et la liaison hydrogène se rompt. Or cette dernière «attache» les molécules, mais elle tend aussi à les éloigner les unes des autres, car sa longueur est fixe (0,18 nanomètre), soit pratiquement le double de la distance de la liaison covalente. Quand une liaison hydrogène se rompt, les deux molécules initialement maintenues à distance peuvent se rapprocher.

C'est précisément pourquoi la glace est moins dense que l'eau et la raison pour laquelle la densité de l'eau passe par un maximum à 4 °C : plus les liaisons hydrogène sont nombreuses, moins l'eau est dense. Quand l'organisation est quasi parfaite, comme dans le cas de la glace cristalline, la densité est inférieure de 10 pour cent à celle de l'eau liquide à 0 °C. En revanche, pour que de la glace cristalline fonde et devienne de l'eau liquide, il faut qu'environ 30 pour cent des liaisons hydrogène soient rompues. La figure de base du réseau de la glace cristalline est un tétraèdre. Si, au-dessous de 0 °C, ce motif se répète à l'infini, quand la glace fond, des mailles tétraédriques, voire des groupes de mailles, sont conservées au sein de l'eau liquide et coexistent avec des molécules isolées. On peut établir que le nombre de liaisons hydrogène décroît linéairement avec la température. D'environ 1,26 par molécule à température ambiante, ce nombre est encore de 0,6 à 100 °C, ce qui correspond respectivement à 63 pour cent et à 30 pour cent du nombre total des liaisons possibles.

Lorsque l'on augmente progressivement la température de l'eau, sa densité passe par un maximum à 4 °C, puis le nombre de liaisons diminue progressivement. Cela tient à l'équilibre qui s'établit au sein du liquide entre les liaisons hydrogène et l'agitation thermique qui les détruit : quand on passe de la glace à l'eau liquide, on rompt une proportion de liaisons hydrogène suffisante pour que le réseau cristallin s'effondre. Toutefois, toutes les liaisons hydrogène ne sont pas détruites, comme nous l'avons souligné. À mesure que la température augmente, des liaisons se rompent, et les molé-



3. UNE MÊME MOLÉCULE D'EAU (au centre de la figure) peut participer à quatre liaisons hydrogène et former ainsi, avec ses quatre voisines immédiates, un tétraèdre régulier. Dans ce tétraèdre, la distance entre la molécule centrale et ses voisines est égale à 0,28 nanomètre. Cette organisation des molécules en tétraèdres confère à la glace sa faible densité.

cules se rapprochent : la densité croît. Puis, quand la température atteint 4 °C, l'agitation thermique repousse les molécules ou les groupes de molécules et finit par l'emporter sur la cohésion conférée par les liaisons hydrogène : la densité passe par un maximum, puis diminue progressivement.

Ce comportement explique aussi pourquoi la capacité calorifique de l'eau est si élevée. Comme l'indiquent les nombres de liaisons par molécules cités plus haut, pour faire passer une masse d'eau de 0 °C à 100 °C, il faut lui fournir assez d'énergie thermique pour briser une liaison par molécule au moins. Chaque molécule d'eau est entourée de quatre voisines. Dans les autres liquides, le nombre de voisins est, en général, plus grand ; il atteint même dix dans les liquides atomiques (l'argon liquide par exemple). Ainsi, au sein de l'eau un grand «volume libre» est disponible, où prennent place les vibrations internes à chaque molécule d'eau.

Des liaisons de courte durée

Plusieurs mécanismes peuvent rompre les liaisons hydrogène : les mouvements d'élongation de la liaison par éloignement des molécules, la rotation des molécules les unes par rapport aux autres ou encore les modifications des angles des liaisons interatomiques. Les physiciens ont déterminé la durée de vie de ces liaisons à l'aide de lasers à impulsions ultra-brèves. Cette durée de vie n'excède pas une picoseconde, c'est-à-dire un millionième de millionième de seconde.

La liaison hydrogène est responsable d'autres propriétés de l'eau. Ce liquide est un réseau très étendu de telles liaisons, qui se forment et se rompent continuellement. Une picoseconde suffit pour que ce réseau évolue. L'eau semble donc solide quand on la considère à une échelle de temps de l'ordre de la picoseconde. Plusieurs expériences ont mis en évidence l'existence de ce «gel instantané». Ainsi, Francesco Sette a utilisé le rayonnement du synchrotron de Grenoble pour étudier la propagation du son dans l'eau. Il a prouvé que, si la fréquence de l'onde sonore est suffisamment élevée pour que la structure du réseau des liaisons hydrogène ne change pas pendant une ou plusieurs périodes, l'onde sonore se propage comme dans un solide, qu'elle perturbe localement, de proche en proche.