L'eau et les plantes

1- Les trois états de l'eau et leurs changements

Pierre Cruiziat [1]

1 INRA, UMR-PIAF, Clermont-Ferrand, France

PLAN DU CHAPITRE

RÉSUMÉ

I. LA MOLÉCULE D'EAU
I. 1 La molécule d'eau : une structure atomique simple
I. 2 La molécule d'eau est un dipôle
I. 3 La liaison hydrogène, clé des propriétés de l'eau
I. 4 Les isotopes de l'eau

II. PHÉNOMÈNES MACROSCOPIQUES PRODUITS PAR LES MOLÉCULES D'EAU ENSEMBLE
II. 1 Un ensemble de dipôles s'organise spontanément en un réseau lâche
II. 2 L'agitation thermique bouscule en permanence les réseaux de dipôles dans l'eau liquide
II. 3 Les molécules d'eau établissent des liaisons avec les solutés
II. 4 Les molécules d'eau établissent des liaisons avec les surfaces de solides non solubles
.
III. LES TROIS ÉTATS DE L'EAU
III. 1 Généralités .
III. 2 Rappel : mole et volume molaire
III. 3 L'état gazeux : la vapeur d'eau et sa caractérisation dans l'air
III. 4 L'état liquide : l'eau, un liquide très particulier
III. 5 Pression dans un gaz et dans un liquide
III. 6 L'état solide : les glaces

IV. LES CHANGEMENTS D'ÉTATS DE L'EAU
IV.1 Généralités
IV.2 Les changements d'état de l'eau : le diagramme de phases de l'eau

COMPLEMENTS
C1 Quantité d'eau apportée par la rosée
C2 Tableau des principales propriétés de l'eau
C3 Deux épisodes de la recherche sur les propriétés de l'eau

BIBLIOGRAPHIE

Ce chapitre ne requière pas la lecture préliminaire d'autres chapitres.

Remarque. *Dans ce chapitre on s'est limité à la présentation des propriétés de l'eau les plus utilisées dans le domaine des relations plantes-eau (DRPe). L'eau a bien d'autres propriétés dont il n'est pas fait état ici.*

RESUMÉ

L'eau est un corps très particulier du fait de ses propriétés physiques et chimiques. Chose rare, les trois états dans lesquelles elle se trouve, à savoir l'état gazeux, l'état liquide et l'état solide, coexistent dans une gamme de températures compatibles avec la plupart des expressions de la vie. Bien que très variable (plus de 95% du poids d'une tomate et de l'ordre de quelques pourcents seulement chez bon nombre de graines). La teneur en eau des organismes vivants est souvent supérieure à 50% de leur masse..
L'eau joue de multiples rôles essentiels dans le fonctionnement des organismes et des végétaux en particulier :
l'eau est un très bon solvant : les molécules d'eau peuvent s'associer à un grand nombre de solutés, (aliments minéraux et sucres en particulier) nécessaires à la vie des cellule lesquels sont de ce fait transportés du sol dans les différents organes des plantes.

- l'eau est impliquée dans un très grand nombre de réactions et de processus chimiques : en particulier elle intervient dans la photosynthèse qui fabrique les sucres qui nourrissent les cellules végétales. Les molécules d'eau jouent aussi un rôle structurant auprès d'un grand nombre de molécules en leur conférant une « organisation » qui les dote de propriétés particulières.
- les molécules d'eau peuvent aussi établir des liaisons avec des surfaces solides : ce phénomène est à la base des effets capillaires (chapitre I.3)
- l'eau est capable de stocker et déstocker des calories : elle joue de ce fait un rôle essentiel dans la régulation thermique des végétaux.
- l'eau peut, lors de son passage d'un état à l'autre (en particulier quand elle passe de l'état liquide à l'état gazeux) échanger de l'énergie avec l'environnement.
- les molécules d'eau peuvent s'associer entre elles ce qui confère une grande cohésion à l'eau. Cette cohésion de l'eau est aussi absolument nécessaire au transport de la sève à travers le végétal qui, on le verra, se fait en pressions négatives
- le passage d'un état de l'eau à l'autre est un phénomène courant dans la vie courante des végétaux : la transpiration foliaire implique le passage de l'eau liquide à l'eau vapeur (chapitre I.7). La condensation de l'eau sur les feuilles est le phénomène inverse ; la prise en glace est le passage liquide-solide (avec dilatation), lequel intervient dans la destruction des cellules par le froid (chapitre III.5).

Ces aspects du comportement physique de l'eau sont développés dans ce chapitre et résumés ci-dessous principalement pour les lecteurs de niveau 1 :

- La molécule d'eau est simple : elle est formée d'un atome d'oxygène et de deux atomes d'hydrogène (fig. 1). La liaison entre ces atomes est très solide.
- Dans une molécule d'eau il y a des charges électriques positives et négatives. Les unes et les autres n'étant pas réparties régulièrement il y a donc des régions plutôt « positives » et des régions plutôt négatives. Il en résulte que la molécule d'eau est une sorte de petit aimant. Elles s'orienteront donc dans un champ électrique.
- A l'état liquide et à l'état solide (glace) les molécules d'eau sont reliées les unes aux autres par une autre liaison bien moins solide : la liaison « hydrogène » (fig. 3) ou liaison « H ».
  Dans l'eau à l'état liquide ou à l'état solide (glace), les molécules d'eau ne sont pas isolées : elles sont reliées entre elles par une ou plusieurs liaisons H, jusqu'à quatre. Ces liaisons se font et se défont continuellement. Leur nombre varie avec la température : plus la température augmente moins le nombre des liaisons H est grand car l'agitation thermique détruit les liaisons H. Cette variation du nombre de liaisons H avec la température permet de comprendre pourquoi la glace est moins dense que l'eau liquide.
- A l'état gazeux les distances entre molécules sont bien plus grandes que dans l'eau liquide ou dans la glace et il n'y a plus de liaisons H : les molécules d'eau sont isolées pour la plupart.

On trouvera dans le tableau 1 une comparaison entre les trois états gazeux, liquide et solide au niveau moléculaire et au niveau macroscopique.

Un gaz exerce une pression sur les parois du récipient qui le contient. La pression est définie comme le rapport d'une force sur une surface. Elle dépend donc de deux facteurs : une même force donnera lieu à une pression d'autant plus grande qu'elle s'exercera sur une surface petite (fig. 22).

La pression se manifeste de façon différente dans un gaz et dans un liquide :

- i) Dans un récipient contenant un gaz, la pression est la même partout (fig. 25) sauf si on a une hauteur de gaz très grande comme la couche atmosphérique par exemple. Par contre dans un volume d'eau « au repos » c'est-à-dire à l'équilibre, comme par exemple le volume d'eau contenu dans un bac à l'air libre, la pression est la même dans un même plan horizontal mais elle varie avec la profondeur : elle augmente avec le poids du liquide qui est au-dessus (fig.23).
- ii) Si l'on dispose d'une pompe à vide on peut pomper l'air d'un récipient. Plus la pompe sera performante plus on pourra faire descendre la pression dans le récipient. On se rapprochera d'une pression nulle mais jamais on obtiendra une pression négative.

Un liquide, au contraire peut être sous pression positive ou sous pression négative ! C'est surprenant mais c'est ainsi : c'est précisément ce qui se passe dans un capillaire (cf. chapitre I.3) mais aussi, pour la sève, chez une plante qui transpire : la sève du xylème est, dans ce cas, à des pressions très inférieures à la pression atmosphérique ! On parle

alors de pressions négatives, ou d'état de « tension ».
Il existe plusieurs façons de caractériser l'état d'un gaz particulier dans un mélange de gaz. L'une des possibilités est de parler en poids : ainsi l'air atmosphérique contient, on le sait, environ 75% d'azote 23% d'oxygène, 1% d'argon et de 0,5 à 2% de vapeur d'eau, selon le lieu ou le moment. Le troisième constituant est l'argon (1,3%) ; les autres gaz comme le gaz carbonique ne représentent que quelques dix-millièmes du poids de l'air. Malgré cela, le gaz carbonique joue, on le sait, un rôle primordial dans le climat terrestre par sa capacité de renvoyer sur la terre une partie du rayonnement qu'elle émet (c'est ce qu'on appelle l'effet de serre).

Une autre façon de quantifier la présence d'un gaz dans un mélange gazeux est de parler non plus en poids mais en pressions. L'air est à une certaine pression (environ 1 atmosphère ou 1 x 10^5 pascals) : chacun des gaz contenu dans l'air contribue à cette pression totale proportionnellement à sa quantité. On peut dire la même chose d'une autre façon : la pression totale de l'air est la somme des pressions « partielles » de chacun des gaz qui le composent.
Pour la vapeur d'eau contenue dans l'air cette pression partielle est une pression de vapeur, saturante ou non saturante. Pour comprendre cette notion très importante il faut se rapporter aux figures 14 et 15. Disons simplement que la quantité totale de vapeur d'eau que peut contenir un volume d'air sec est uniquement fonction de la température : plus celle-ci sera élevée, plus la quantité maximale de vapeur d'eau sera élevée (fig. 15). Cette limite supérieure s'appelle la vapeur saturante. Si on essaie de dépasser cette limite, la vapeur d'eau se condense sous forme liquide. C'est ce qui se passe quand de l'air chaud et riche en vapeur d'eau est refroidi : il y a condensation car la quantité de vapeur d'eau que peut retenir l'air refroidi est inférieure à celle de l'air plus chaud. Ces phénomènes permettent de comprendre deux notions souvent utilisées dans le *DRPe* pour caractériser l'air du point de vue de la vapeur d'eau qu'il contient : la température du point de rosée et l'humidité relative.

Le point de rosée est la température à laquelle la pression de vapeur devient une pression de vapeur saturante (fig.15).

L'humidité relative HR (p.18) est le rapport entre la pression de vapeur de l'air (raccourci pour dire « la pression de vapeur d'eau de l'air ») à une certaine température et la pression de vapeur saturante, maximale, à la même température. Elle varie donc de 100 (air saturé en eau) à 0% (air complètement sec). Exemple : si l'HR est de 50%, cela signifie que l'air contient 50% de la quantité maximale de vapeur d'eau (HR de 100%) qu'il peut contenir à cette température. Si on refroidit cet air à 50% d'HR, on finira par atteindre une valeur de température (fig. 15) pour laquelle HR devient saturante (HR= 100%). Cette valeur de température s'appelle le point de rosée. Attention : comme le montre le tableau 2, on ne peut comparer des HR, pour en déduire qu'un air contient plus de vapeur d'eau qu'un autre, que si la température de l'air est la même dans les deux cas. (cf. tabl. 2).

L'existence de l'eau dans l'un des trois états possibles à savoir l'état gazeux, liquide ou solide est sous la dépendance de deux grandeurs physiques : la température et la pression. Pour prendre un exemple banal, à partir de 0°C l'eau liquide se transforme en glace. En fait ceci n'est vrai que si la pression est la pression atmosphérique ; si la pression était supérieure ce même passage se ferait à des températures négatives !

L'organisation des trois domaines dans lesquels l'eau est gazeuse, liquide ou solide est donnée par une figure particulière appelée « le diagramme de phases », fig. 31. Celui-ci indique, pour un couple de valeurs particulières de température et de pression, dans lequel de ces trois états (on parle aussi de phases) se trouve l'eau. Chaque état a un domaine limité par une frontière (les courbes S, F et V) ; il y en a trois : une frontière solide-liquide (ou liquide-solide), une frontière liquide-gaz (ou gaz-liquide) et une frontière solide-gaz ou inverse. Chaque passage d'un état à un autre suppose soit un apport d'énergie (ex : le passage liquide vapeur, appelé vaporisation) soit au contraire une production d'énergie (ex : le passage inverse du précédent appelé condensation, cf. fig. 30).
Si une certaine quantité d'eau se trouve sur une de ces frontières elle y est sous deux états dont les proportions vont dépendre de l'énergie : par exemple le passage de la frontière V, dans le sens liquide vers gaz (évaporation) demandera un apport d'énergie alors que le passage inverse, gaz vers liquide (condensation), libèrera de l'énergie (en même quantité, voir fig. 30 et 31).

I - LA MOLECULE D'EAU

I. 1 La molécule d'eau : une structure atomique simple

La molécule d'eau est formée d'un atome d'oxygène et de deux atomes d'hydrogène (fig. 1). Dans une molécule, les atomes se lient en mettant en commun une partie de leurs électrons, ceux qui sont situés sur la couche (ou orbitale) la plus externe par rapport au noyau afin de la « saturer ». L'atome d'oxygène possède six électrons périphériques, l'atome d'hydrogène un seul. Ces mises en commun se traduisent par des forces ou « liaisons » entre les atomes d'une même molécule. Ces liaisons et ces électrons périphériques confèrent à la molécule ses propriétés physico-chimiques. Les liaisons peuvent être plus ou moins solides. Dans la molécule d'eau, l'atome d'oxygène (O) met en commun deux électrons (on parle de paire ou de doublet) chacun avec un atome d'hydrogène (H). La liaison O-H (fig. 1a) est une liaison dite de covalence[1] . Il y a donc deux liaisons covalentes dans la molécule d'eau. Ces liaisons sont beaucoup plus solides que les liaisons H (voir au paragraphe I.3 la description des liaisons H).

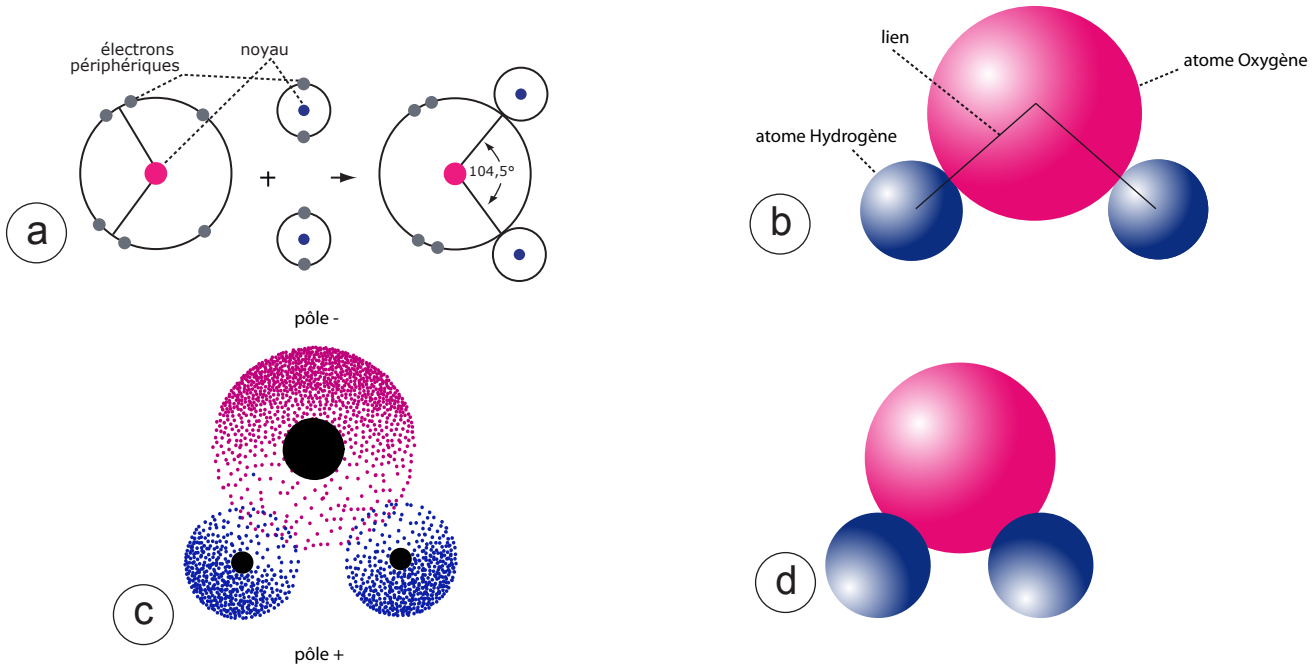


Figure 1. *La molécule d'eau.*

- *a) La molécule d'eau est formée d'un atome d'oxygène (O) et de deux atomes d'hydrogène (H). L'atome d'oxygène a six électrons dans sa couche périphérique ; l'atome d'hydrogène n'en a qu'un. La mise en commun de deux électrons périphériques entre l'atome H et l'atome O produit une liaison covalente, solide (lignes noires). L'angle formé par le noyau O et les deux hydrogènes est de 104,5°.*
- *b) Représentation conventionnelle de la molécule d'eau. D'après Salem, 1979.*
- *c) La molécule d'eau est un dipôle : du fait de la dissymétrie de la répartition des charges positives (+) et négatives (-) dans la molécule d'eau (illustrée par la densité inégale des points), celle-ci est d'un côté plutôt négative, de l'autre plutôt positive. Chacun de ces ensembles, composés de charges positives et de charges négatives séparées par une certaine distance, forme un dipôle. La nature dipolaire de la molécule d'eau est un élément déterminant des propriétés chimiques de l'eau.*
- *d) Autre représentation usuelle de la molécule d'eau.*

NB : ni les dimensions respectives des noyaux et des électrons ni les distances entre eux ne sont respectés dans ces dessins. D'après Caro, 1990, modifié.

Comme toute molécule, celle de l'eau possède un volume et une forme (fig.1 et 3a), lesquels sont déterminés par l'emplacement respectif dans l'espace des atomes qui la constituent. L'atome d'oxygène forme avec les deux atomes d'hydrogène un angle de 104,5 degrés[2]. La distance entre les noyaux oxygène et hydrogène est d'un peu moins de 1 Å[3] à l'état vapeur. Le diamètre de la molécule est de plus du double, soit 2, 82 Å. Les six électrons périphériques de l'atome d'oxygène sont répartis de la façon suivante : deux paires (ou doublets) et deux électrons célibataires. Chacun de ces électrons célibataires est associé à l'électron libre d'un atome d'hydrogène pour former une liaison covalente. Dans ces conditions, la couche externe de l'atome d'oxygène est formée de huit électrons (fig. 1a) : les 2 des atomes d'hydrogène et les six électrons périphériques de l'oxygène. C'est une configuration qui se caractérise par une grande stabilité chimique ; pour en donner une idée, il faudrait placer la molécule d'eau dans un four spécial et chauffer à plus de 2000°C pour casser la molécule (Salem, 1979).

Une molécule d'eau, comme n'importe quelle molécule, bouge sans arrêt à grande vitesse selon trois types de mouvements :

1 Une liaison covalente (ou covalence, ou liaison par électrons partagés), est assurée par un doublet d'électrons commun aux deux atomes. C'est l'un des types de liaison entre les atomes d'une molécule.

2 Donc très proche de la valeur de l'angle central (109°) d'un tétraèdre régulier (angle formé par les lignes partant du centre vers les quatre sommets) ; voilà la raison pour laquelle on peut inscrire la molécule d'eau dans un tétraèdre

3 . Un Angström (abréviation Å) vaut 10-10 mètre soit 1 dix millionième de mm ou encore 0,1 nanomètre

vibration, rotation sur elle-même à environ 10^{15} tours par seconde, translation. A chacun de ces modes correspondent des niveaux différents d'énergie mis en œuvre. De plus en même temps mais à des vitesses plus grandes encore, les atomes bougent les uns par rapport aux autres, eux aussi selon des modalités similaires. La connaissance des niveaux d'énergie impliqués dans ces différents mouvements est primordiale pour interpréter les propriétés d'absorption de rayonnements très différents (infrarouge, radio, hyperfréquences…) de la molécule d'eau et pour mieux comprendre la structure de l'eau liquide en particulier. Celle-ci est encore loin d'être parfaitement comprise.

I.2 La molécule d'eau est un dipôle

Dans un atome le noyau est électriquement positif, les électrons au contraire électriquement négatifs. L'atome est normalement neutre s'il n'est pas ionisé. On vient de voir que dans la molécule d'eau, les trois atomes mettent en commun leurs 8 électrons périphériques, 6 pour l'oxygène et 1 pour chaque hydrogène. L'ensemble négatif de ces huit électrons circule à très grande vitesse autour de la partie positive du noyau, formant une espèce de coque où fusionne l'individualité de chacun d'eux. Mais cette coque, fortement attirée par le noyau (positif) d'oxygène laisse, en quelque sorte, en partie à découvert les charges positives des deux noyaux d'hydrogène. Tout en restant globalement neutre, la molécule présente donc un défaut de recouvrement des charges positives et négatives: ainsi est créé un dipôle, c'est-à-dire un ensemble de deux charges électriques séparées par une certaine distance, une sorte de petit aimant, légèrement positif du coté hydrogène, légèrement négatif du côté oxygène.
Une autre propriété essentielle découle de la fonction dipôle des molécules d'eau : leur orientation dans un champ électrique (fig. 2). En l'absence d'un tel champ, les molécules s'orientent de façon aléatoire. En présence de celui-ci elles s'orientent toutes plus ou moins parfaitement dans le sens du champ électrique. Cette orientation peut produire des effets très importants. Ainsi, par exemple, si l'on soumet des molécules d'eau au champ magnétique associé à des longueurs d'onde de l'ordre de 2 à 3 10^9 hertz[4], ces molécules absorbent l'énergie de ces micro-ondes. Par un mécanisme complexe faisant intervenir les liaisons H, cette énergie est rapidement transformée et utilisée de telle façon qu'elle accélère le mouvement brownien donc augmente la température. Cette propriété est utilisée dans les fours à[5] micro-ondes pour chauffer les aliments.

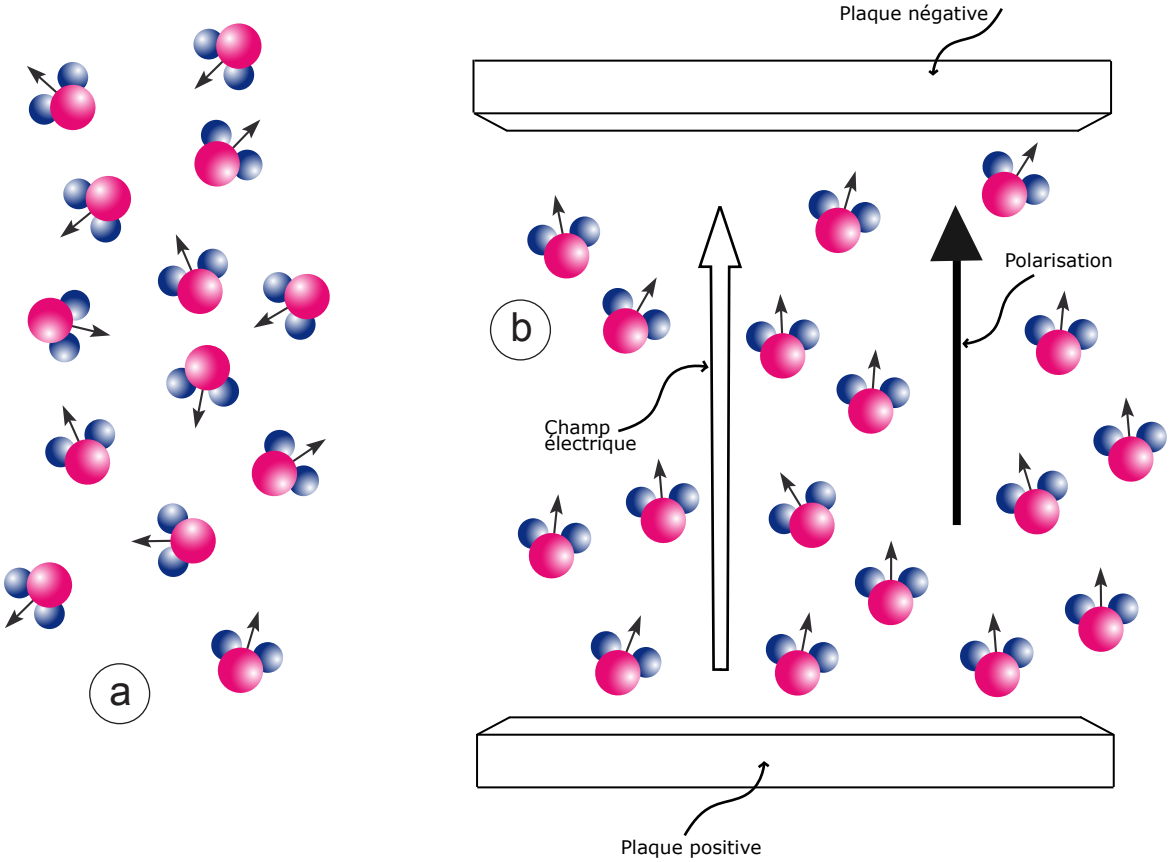


Figure 2. *Influence d'un champ électrique sur la molécule d'eau en tant que dipôle. Ce dipôle est schématisé par la petite flèche accompagnant chaque molécule d'eau.*

- *a) En l'absence de champ électrique ou électromagnétique, les molécules d'eau liquide sont orientées d'une façon aléatoire.*
- *b) En présence d'un champ électrique, elles s'orientent globalement en fonction de la direction du champ. L'orientation n'est pas parfaite car l'agitation thermique peut bousculer les molécules. D'après Walker, in « Pour la Science », avril 1987, modifié.*

4 .L'hertz est une unité de mesure de fréquence (ou oscillations par seconde) d'un phénomène périodique.
5. Une liaison covalente (ou covalence, ou liaison par électrons partagés), est assurée par un doublet d'électrons commun aux deux atomes. C'est l'un des types de liaison entre les atomes d'une molécule.

Du fait de ses propriétés de dipôle, la molécule d'eau est capable d'absorber les ondes électromagnétiques et de passer à des états « excités ». Ces états excités sont des états temporaires : la molécule ne garde pas longtemps l'énergie reçue par l'onde électromagnétique. Elle la dissipe sous forme de chaleur et revient ainsi à l'état de base. D'une façon générale les interactions entre l'environnement et l'eau (par l'apport de chaleur, par la lumière ou d'autres types de rayonnements) se traduisent par des « sauts » de la molécule d'eau d'un état de base à des états excités qui permettent des échanges d'énergie entre le milieu et la molécule (Caro, 1992).

I.3 La liaison « hydrogène », clé des propriétés de l'eau

La liaison « hydrogène » (ou « liaison H ») est une liaison électrostatique entre molécules d'eau en particulier. Elle résulte de la structure de dipôle de l'eau. Elle s'établit entre l'un des atomes d'hydrogène, chargé positivement, d'une molécule, et l'atome d'oxygène chargé négativement, d'une autre molécule voisine (fig. 3). Cette liaison a tendance à réaliser un alignement entre les trois atomes O-H-O de deux molécules d'eau[6]. Cependant l'agitation thermique, c'est-à-dire le mouvement perpétuel et désordonné des molécules dû à la température, entraîne dans l'eau liquide, une sorte de torsion des liaisons H qui leur donne une certaine liberté de mouvement.
Une molécule d'eau peut contracter plusieurs liaisons H avec ses voisines, en principe quatre : 2 par les doublets de l'atome d'oxygène et 2 par ses atomes d'hydrogène. Ces liaisons se font et se défont à des fréquences de l'ordre de 10^{12} fois par seconde.

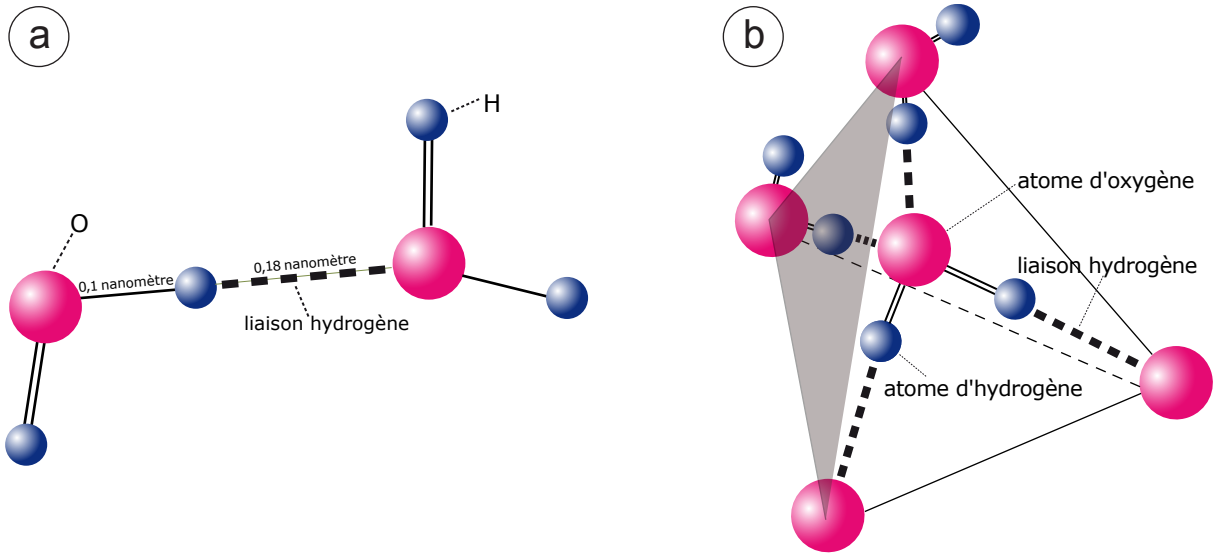


Figure 3. *La liaison hydrogène ou liaison H.*

- *a) Une liaison H se forme quand un atome d'hydrogène d'une molécule d'eau se lie à l'atome d'oxygène d'une autre molécule. Cette liaison est bien moins solide que la liaison covalente qui, dans la molécule d'eau, lie l'atome d'oxygène aux atomes d'hydrogène. La liaison H est responsable des propriétés spécifiques de l'eau.*
- *b) Représentation tridimensionnelle de la molécule d'eau et des quatre liaisons H qu'elle peut former avec ses voisines immédiates dans la glace. La molécule d'eau peut s'inscrire dans un tétraèdre dont le centre est occupé par l'atome d'oxygène (O). Les sommets du tétraèdre sont occupés par les atomes d'oxygène des molécules voisines. Dans cette configuration, propre à la glace, la distance entre molécules est de 0,28 nanomètres (1 nanomètre est égal à un milliardième de mètre). D'après J. Teixeira, n° 285, 2001.*

On caractérise une liaison chimique par l'énergie mise en jeu pour la rompre : la liaison covalente exige environ 400 à 800 kj.mole^{-1} contre 8 à 40 pour une liaison hydrogène. Cela signifie que, contrairement aux liaisons covalentes très solides, les liaisons H peuvent, du fait de l'agitation thermique, se tordre, se rompre aux températures ordinaires.
Le nombre de ces liaisons H est dépendant de l'état de l'eau et de la température.

- A l'état gazeux, les distances entre molécules sont grandes (plusieurs fois ou dizaines de fois la dimension d'une molécule, et les liaisons H sont globalement inexistantes.
- A l'état liquide les liaisons H sont nombreuses mais leur nombre est fluctuant. Il diminue avec l'augmentation de la température car l'agitation thermique détruit les liaisons H. La conséquence la plus directe de cette variation du nombre de liaisons H avec la température est l'augmentation de la densité de l'eau liquide entre 0°C et 3,8 °C : plus le nombre de liaisons H est grand, moins l'eau est dense car quand une liaison H se rompt, la distance entre molécules se réduit. Cependant, au-delà de 3,8°C, l'effet de l'agitation thermique l'emporte sur celui de la destruction des liaisons H ; par conséquent la densité décroit avec la température (fig. 17).
- A l'état solide (glace), une molécule d'eau peut participer à 4 liaisons H et former avec ses voisines immédiates un tétraèdre régulier (fig. 3b). La structure de la glace est dominée par l'arrangement des atomes d'oxygène : chacun a quatre voisins oxygène situés à la même distance (fig. 3b). Ainsi dans la glace chaque molécule d'eau est reliée

6. La liaison H existe aussi dans des molécules autres que l'eau comme l'ammoniac NH3 par exemple.

aux autres par des liaisons H, trois dans un même plan, 4 dans l'espace (fig. 3 et 4). Autre point important, dans la glace ordinaire, les distances entre molécules (0,28 nanomètres) sont supérieures à celles qui existent entre molécules d'eau à l'état liquide. Cette disposition explique donc pourquoi la densité de la glace est inférieure à celle de l'eau liquide (d'environ 10 %). En attendant de compléter quelque peu ces questions (aux paragraphes III et IV), on peut conclure en disant que les changements d'état de l'eau impliquent donc obligatoirement des variations du nombre des liaisons H.

Remarque. La densité d'un corps est le rapport de sa masse volumique à la masse volumique d'un corps pris comme référence (l'eau pour les solides et les liquides, l'air pour les gaz). Il doit être évité autant que possible et remplacé par la masse volumique laquelle est le rapport de la masse d'un corps par unité de volume. La densité est un nombre sans dimension, la masse volumique s'exprime, elle, en kilo par m3 par exemple.

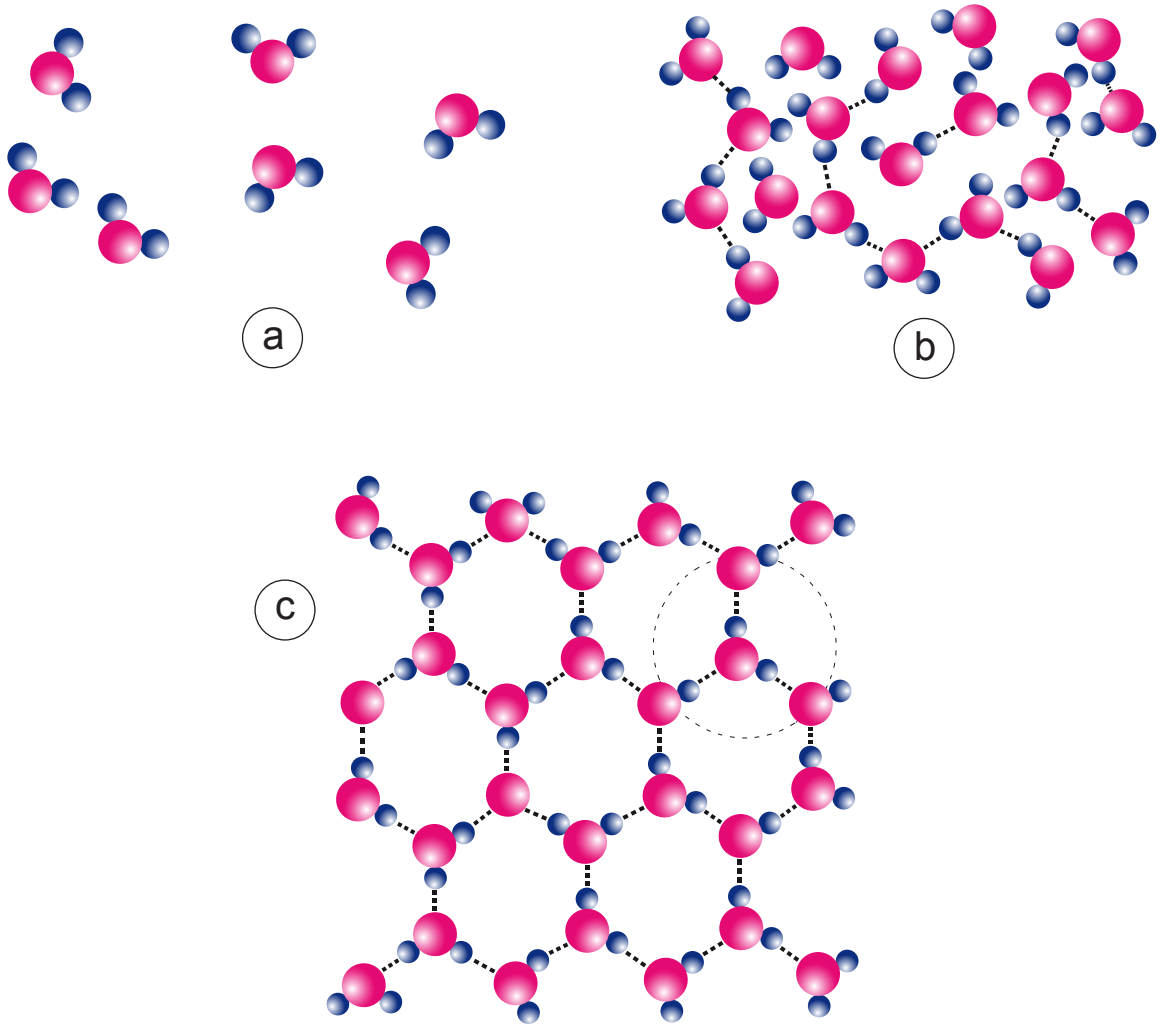


Figure 4. *Liaisons H et états de l'eau (suite). Le nombre de liaisons H entre molécules d'eau est dépendant de l'état physique de l'eau : gazeux, liquide ou solide.*

- *a) A l'état gazeux, les molécules d'eau sont très éloignées les unes des autres ; il n'y a pas de liaisons H entre elles.*
- *b) A l'état liquide, plusieurs liaisons H existent entre molécules d'eau, jusqu'à, en moyenne, un peu plus de 4 par molécule ; elles se font, se déforment et se défont constamment à des vitesses extrêmement rapides. Leur nombre diminue quand la température s'élève car elles sont cassées par l'agitation thermique.*
- *c) A l'état solide, les molécules d'eau de la glace forment la trame d'un maillage très régulier, tétraédrique ; chaque molécule d'eau contracte, dans un plan horizontal, 3 liaisons H avec ses voisines (voir cercle pointillé). D'après P. Caro, 1990, modifié.*

I.4 Les isotopes de l'eau.

Un élément chimique donné est caractérisé par les valeurs de deux nombres relatifs aux deux types de particules, appelées nucléons, composant son noyau : N, le nombre de neutrons, non chargés, et Z le nombre de protons chargés positivement. Dans un élément chimique donné, il y a un nombre fixe d'électrons et le même nombre de protons : ainsi l'hydrogène a un électron et un proton, le carbone a 6 électrons et 6 protons, l'oxygène 8 électrons[7] et 8 protons. Les masses du proton et du neutron étant très voisines, celle du noyau, A, appelée masse atomique (ou nombre de masse), est donc de A = Z+N (fig. 5). Le nombre Z caractérise l'élément chimique et constitue le critère de sa position dans le tableau de la classification périodique des éléments ; par exemple pour l'hydrogène Z = 1 et pour l'oxygène, Z=8.

Cependant, il existe dans la nature des éléments chimiques qui, bien qu'ayant le même nombre de protons Z, n'ont pas le même nombre de neutrons N. Ces noyaux ont des masses différentes mais ils appartiennent à la même « case » de la classification périodique des éléments. On qualifie ces atomes d' « isotopes ». Un même élément chimique peut donc avoir plusieurs isotopes qui diffèrent par leur nombre de neutrons mais qui ont le même nombre de protons Z. Par exemple le carbone existe sous forme de trois isotopes : $^{14}C_6$, $^{13}C_6$ et $^{12}C_6$: le chiffre en bas indique le nombre de protons Z, le chiffre en haut la masse atomique A[8].
Les isotopes ont des propriétés chimiques très voisines puisque ces propriétés résultent principalement de la couche d'électrons (ou orbitale) la plus externe, mais ils diffèrent par leurs propriétés physiques, puisque celles-ci sont surtout fonction de leur masse (protons et neutrons).

Dans la nature, les éléments chimiques sont très souvent des mélanges d'isotopes. Par exemple l'hydrogène naturel est formé presque exclusivement (à plus de 99%) d'hydrogène « normal » à 1 proton (et pas de neutron), dénommé hydrogène H, et à moins de 1% d'un hydrogène particulier, le deutérium D, ayant un neutron et un proton. Le troisième isotope, le tritium, T ou ^3H possédant 1 proton et 2 neutrons (fig. 5), instable, n'existe à l'état naturel que dans la haute atmosphère.
Les isotopes naturels de l'eau sont assez nombreux puisqu'ils résultent des possibilités de combinaison des isotopes de l'hydrogène (^1H, l'hydrogène normal, ^2H, le deutérium, ^3H, le tritium) et de ceux de l'oxygène (^{16}O, l'oxygène normal, ^{17}O, et ^{18}O). L'eau ordinaire est un mélange de ces différents isotopes, les rapports isotopiques étant :
$^1H/^2H$: 1/6900 (il y a donc 6900 fois plus d'isotopes ^1H que d'isotopes ^2H)
$^{16}O/^{17}O/^{18}O$: 2500/1/5

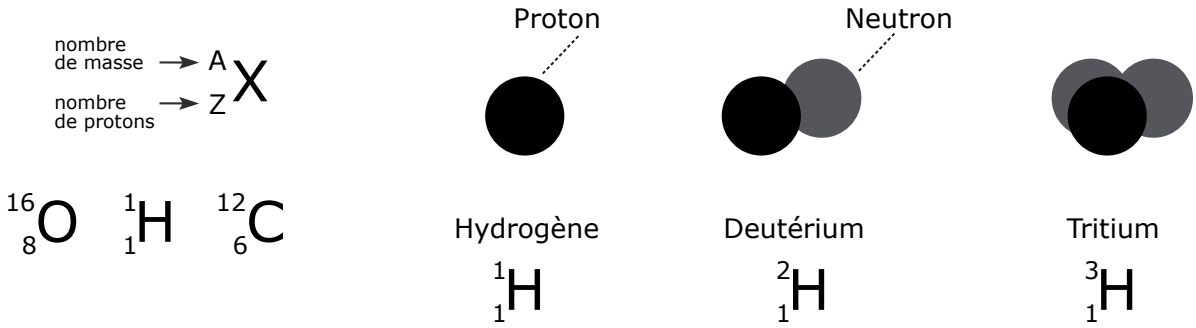


Figure 5. *Rappels concernant les conventions de représentation chimique des éléments et des isotopes.*
- *a) En haut, X représente un élément chimique ; le chiffre représenté par la lettre A donne le nombre de masse (ou masse atomique) c'est-à-dire la somme des neutrons (N) et des protons (Z). Rappelons que le proton et le neutron sont des nucléons de charge électrique différente : le proton a une charge positive, le neutron une charge nulle. Le chiffre Z donne le nombre des protons. En dessous, trois exemples : l'oxygène avec 8 protons et 8 neutrons (soit un total de 16 nucléons) ; l'hydrogène (l'atome et non pas le gaz « hydrogène », molécule à deux atomes d'hydrogène) avec un seul proton et pas de neutron (donc A=Z) ; le carbone avec 6 protons et 12 nucléons.*
- *b) Les trois isotopes de l'hydrogène : l'hydrogène « normal », le plus abondant ; le deutérium dont le noyau possède un proton et un neutron et enfin le tritium, radioactif, dont le noyau comprend 1 proton et 2 neutrons.*

L'existence du deutérium et de l'oxygène 18, isotopes les plus abondants de l'hydrogène et de l'oxygène, conduit à des formes « isotopiques » de la molécule d'eau, comme HDO (ou eau « semi-lourde», une molécule formée d'un atome d'hydrogène, d'un atome de deutérium et d'un atome d'oxygène), $H_2\,^{18}O$ (deux atomes H et un atome d'oxygène 18), qui sont présentes partout où se trouve de l'eau « normale » $H_2\,O^{16}$. Dans l'eau, en moyenne, le rapport $H_2\,^{18}O$ / $H_2\,O^{16}$ est de l'ordre de 1/500 (car 5/2500, cf. supra).
Un isotope peut être stable ou radioactif. Sont stables ceux dont le noyau reste inchangé dans les processus dans lesquels il est engagé. Cette stabilité résulte du fait de la liaison très forte existant entre neutrons et protons. Dans un isotope radioactif au contraire les forces de liaison entre nucléons sont faibles si bien qu'au cours du temps l'isotope se décompose et se transforme en d'autres noyaux, par exemple par perte ou gain de neutrons ou de protons.

7 Six dans l'orbitale la plus externe et deux dans une orbitale sous-jacente
8 Dans les tableaux de la classification périodique des éléments c'est la convention inverse qui a été généralement choisie : la masse atomique A, est en bas !

L'utilisation des isotopes stables et radioactifs est devenue depuis quelques décennies un outil indispensable en physiologie végétale (et animale) du fait de la possibilité qu'ils offrent d'être repérés et suivis (ce qu'on appelle le marquage).

On peut donc, grâce à eux, « marquer » un ou plusieurs atomes constitutifs d'une molécule sans en modifier les propriétés chimiques. Ces isotopes permettent ainsi d'étudier un grand nombre de phénomènes biologiques comme par exemple :

- la localisation d'une substance dans un organe ou dans une cellule
- le suivi de la dégradation d'une substance
- la caractérisation des transferts d'eau et d'ions dans les différentes parties d'une plante
- la détermination des lieux de synthèse d'hormones et des modalités de leur action
- la détermination de la profondeur moyenne d'absorption de l'eau par les racines (Bariac et al. 1987).

Les propriétés des isotopes de l'eau (il s'agit ici des isotopes stables) se manifestent en particulier lors des changements d'état physique de l'eau (ex : évaporation, condensation, voir § suivant) : du fait principalement de leur différence de masse, il s'opère en effet à cette occasion une sorte de tri entre isotopes. On parle de fractionnement isotopique . Voici deux exemples :

- lorsque l'eau s'évapore, les molécules H_2O^{16} plus légères que les molécules H_2O^{18}, passent plus nombreuses en phase vapeur. En conséquence la vapeur d'eau est moins riche en H_2O^{18} que l'eau qui lui a donné naissance.
- lors d'une condensation, au contraire, les molécules H_2O^{18} se condensent plus facilement que les molécules d'eau « normale », H_2O^{16}. Ainsi les masses d'air qui migrent vers les pôles s'appauvrissent en H_2O^{18} à cause des condensations successives alors que les pluies, qui en proviennent s'enrichissent, quant à elles, en H_2O^{18}. Ce fractionnement dépendant de la température, on utilise ces discriminations isotopiques pour reconstituer, en partie du moins, les paléoclimats à partir d'échantillons (Jouvel, Lorius et Raynaud, 2008).

II. PHÉNOMÈNES MACROSCOPIQUES PRODUITS PAR LES MOLÉCULES D'EAU ENSEMBLE

Ce paragraphe donne d'une façon qualitative et très simplifiée une explication à l'échelle moléculaire de phénomènes globaux (pression osmotique d'une solution, effets capillaires ...) qui seront examinés dans les chapitres suivants d'une façon plus théorique. Le lecteur pourra s'appuyer sur cette présentation pour garder une vision concrète des lois physiques présentées.

II. 1 Un ensemble de dipôles s'organise spontanément en un réseau lâche.

Les forces d'attraction (entre charges contraires) et de répulsion (entre charges semblables) amènent les molécules, dans l'eau liquide, à se disposer statistiquement de telle sorte, que, à chaque instant, les premières soient maximisées et les secondes minimisées. Néanmoins les forces d'attraction intermoléculaires restent faibles.
Au sein de la masse liquide les forces d'attraction exercées sur une molécule par toutes celles qui l'entourent se compensent par symétrie (fig. 6a). En revanche, les molécules situées à la surface du liquide ne subissent des forces d'attraction que dans le plan de la surface et en dessous : il en résulte une attraction non uniforme des molécules dans la masse du liquide et à sa surface (fig. 6b). Ces molécules en surface sont plus fortement liées entre elles que les molécules situées plus en profondeur et constituent une sorte de « peau » superficielle, visible sur une goutte d'eau. Cette force de surface qui porte le nom de « tension superficielle » s'exerce dans tous les phénomènes liés à la capillarité (chap. 3), c'est-à-dire à l'ensemble des phénomènes qui se produisent à la surface des liquides (dans les capillaires notamment). Dans la glace, la structure variable du réseau des dipôles apparaît dans la géométrie des flocons de neige par exemple (réseau à base hexagonale) (fig. 4c). Mieux expliquer Cath L.enne

Remarque. La molécule d'eau étant un dipôle est elle-même attirée par les molécules polaires. Quand l'autre molécule polaire est une molécule d'eau on parle de cohésion. Cette cohésion est à l'origine de la tension de surface de l'eau dont on a parlé ci-dessus. Quand au contraire il s'agit d'une molécule d'une espèce différente on parle d'adhésion. Celle-ci est à la base des phénomènes capillaires étudiés au chapitre III.

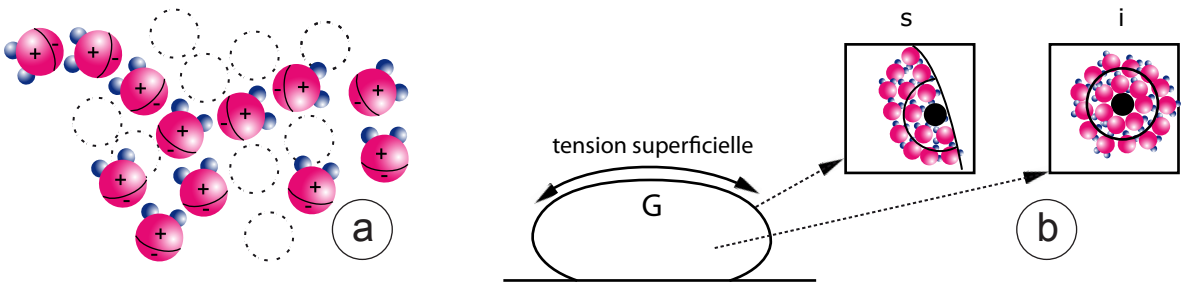


Figure 6. *a) Au sein de l'eau liquide, les molécules dipôles sont statistiquement disposées les unes par rapport aux autres de telle sorte que leurs deux pôles sont plus proches des pôles opposés de leurs voisines (attractions) que des pôles de mêmes charges (répulsion).*
b) Dans une goutte d'eau (G) une molécule de surface (s, en noir), est soumise à des forces issues d'une demi-sphère, tandis qu'une molécule de l'intérieur (i, en noir) est soumise à des forces issues d'une sphère concentrique entière. Cette dissymétrie des forces en surface et en profondeur est à l'origine des phénomènes de tension superficielle et de capillarité.

II.2 L'agitation thermique bouscule en permanence les réseaux de dipôles dans l'eau liquide

Quelle que soit la température[9] à laquelle est soumise un corps, ses molécules (et les atomes qui forment ces molécules) s'agitent continûment, d'autant plus que la température augmente. Dans un gaz ou un liquide l'agitation est désordonnée (fig. 7a). Dans un solide, elle se fait autour d'une position d'équilibre. C'est ce qu'on appelle l'agitation thermique, mise en évidence d'une façon simple mais spectaculaire par le mouvement brownien[10]. Cette agitation thermique s'accroît en amplitude avec la température. C'est elle qui, à température ambiante, permet à un flux de molécules d'eau de s'échapper en permanence de la surface liquide, dans l'évaporation (fig. 7b) ; c'est elle qui, à la température dite d'ébullition, fournit à ces molécules assez d'énergie d'agitation pour s'échapper, sous forme de vapeur, dans tous les points de la masse liquide (fig. 7c). A toute température, l'agitation thermique produit des chocs continuels entre les molécules. Ces chocs provoquent la rupture de certaines liaisons qui se rétablissent aussitôt après avec d'autres dans un mouvement incessant.

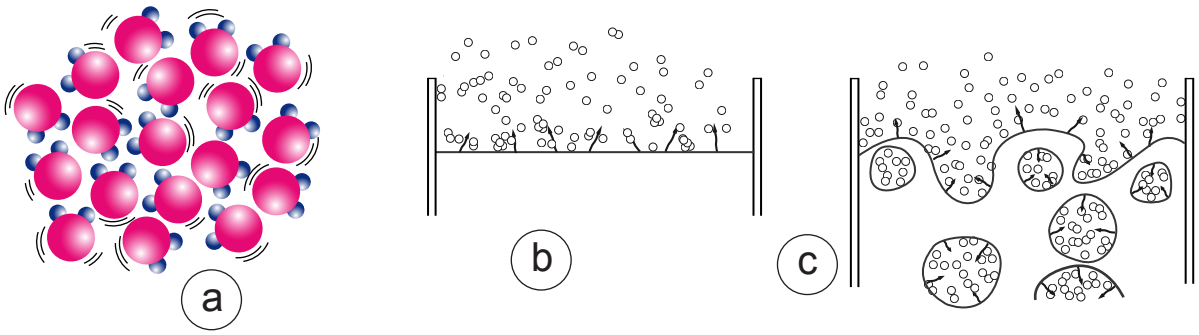


Figure 7. *L'agitation thermique entre dans l'explication de plusieurs phénomènes affectant l'eau liquide.*

- *a) Schéma suggérant l'agitation thermique (modérée) au sein de l'eau liquide ; cette agitation augmente avec la température. Elle a tendance à séparer les molécules.*
- *b) L'évaporation se produit à la surface de l'eau liquide parce que l'énergie des chocs dus à l'agitation thermique peut dépasser celle qui lie entre elles les molécules-dipôles.*
- *c) À la température de l'ébullition, le passage de l'eau liquide à l'eau vapeur se produit, cette fois, dans toute la masse du liquide (cf. bulles de vapeur dans le liquide).*

II.3 Les molécules d'eau établissent des liaisons avec les solutés

Les substances solides solubles dans l'eau (ex : glucose, chlorure de sodium) subissent au sein de ce liquide des chocs incessants de la part des molécules d'eau. Chaque molécule arrachée à la surface solide est aussitôt entourée d'une « coque » de molécules d'eau avec lesquelles s'établissent des liaisons de forces très variables. Si le soluté s'ionise[11] en se dissolvant, les liaisons fortes dipôles anions et dipôles cations[12] maximisent les forces d'attraction (fig. 8). Si le soluté offre lui aussi une structure de dipôle en raison de la disposition électronique de surface, c'est encore la maximisation des forces d'attraction mutuelle qui organisera les dipôles H_2O. Si, enfin, le soluté ne présente aucune charge électrique, mais seulement des radicaux[13] ayant des affinités pour l'eau (ex : radicaux hydroxyles 0H) les liaisons auront une intensité plus faible encore.

Une forte liaison eau-soluté (plus forte que la liaison eau-eau) diminue notablement la liberté de mouvement des dipôles H_2O, directement au contact du soluté, mais agit au-delà de cette première couche sur les couches concentrées de dipôles, avec une intensité qui décroît avec la distance (fig.9). Cette perte de liberté est assimilée à une perte d'énergie de l'eau et à une diminution de ce qu'on appelle son « potentiel chimique » (cf. chap. I.2). Un soluté abaisse d'autant plus le potentiel chimique d'une solution que la concentration de celle-ci est élevée.

Lorsqu'une substance (soluté) se dissout dans un liquide (solvant) au repos ((fig. 10), c'est l'agitation thermique qui assure seule la dispersion progressive des molécules de soluté dans toute la masse du liquide : la solution s'homogénéise par diffusion (cf. chap. 4). Celle-ci est d'autant plus lente que la température est basse. Lorsque l'homogénéisation est assurée par un mouvement du liquide, le phénomène assurant le mélange porte le nom de convection (cf. chap. 4).

9 Sauf au zéro absolu.

10 R. Brown (1795-1858). Ecossais, médecin de formation, il participe à un voyage d'exploration le long des côtes australiennes de cinq ans ; il en revient avec plus de 4000 espèces de plantes et se voit confier quelques années plus tard le poste de conservateur au British Muséum. L'un des premiers à utiliser couramment le microscope il entreprend des études de classification botanique par la forme des grains de pollen. Il observe alors la présence de très petites particules issues de ce pollen, bougeant dans tous les sens. Croyant dans un premier temps qu'il s'agit d'une propriété d'un « fluide vital » il renouvelle l'opération avec des particules anorganiques et change d'avis attribuant ces mouvements aux particules elles-mêmes. Il publie ses observations en 1828 en précisant que l'explication de ces mouvements est physique et non pas biologique, ce qui était une révolution à son époque. L'explication précise de ces mouvements ne sera donnée que bien plus tard : si on place de très fines particules (mais bien plus grosses que des molécules) à la surface d'un fluide, elles sont soumises à un bombardement incessant par les molécules qui constituent le fluide. Ces chocs incessants venant de toutes les directions se traduisent par un mouvement aléatoire des particules, appelé mouvement brownien. Bien plus tard (au début du 20ème siècle), J. Perrin, A. Einstein et M. Smoluchowski parmi d'autres, feront la théorie de ce mouvement brownien qui du coup, deviendra l'une des meilleurs preuves de la réalité moléculaire (Duclaux, 1938).

11 C'est-à-dire qu'il perd sa neutralité électrique par acquisition ou perte d'un ou plusieurs électrons.

12 Un anion est un ion à charge négative, un cation est un ion à charge positive.

13 Un anion est un ion à charge négative, un cation est un ion à charge positive.

Mettons en relation deux compartiments l'un contenant de l'eau pure et l'autre un soluté en solution, en les séparant par une membrane imperméable au soluté mais pas à l'eau. On constate que l'eau se déplace du compartiment d'eau pure vers celui contenant les solutés. Ce mouvement de l'eau s'appelle l'osmose.

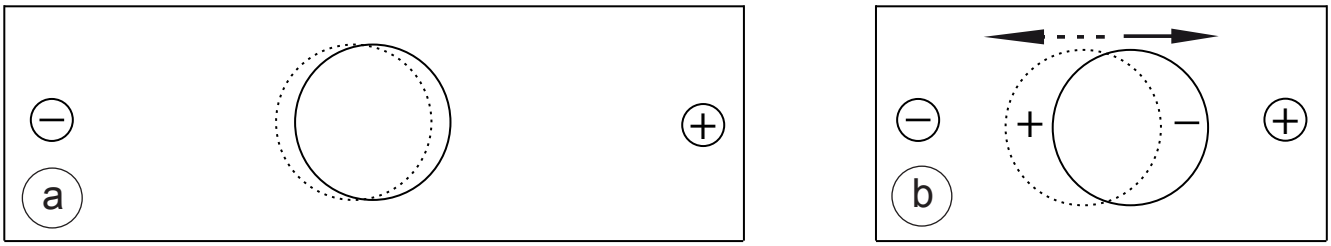


Figure 8.
a) La molécule-dipôle s'oriente par rapport aux charges électriques (+ et -) qui l'environnent.
b) Lorsqu'elle s'en rapproche, sa coque électronique se déforme, le défaut de recouvrement des champs électriques du dipôle (c'est-à-dire le fait qu'ils ne soient pas exactement superposés) augmente en même temps que ses propres charges.

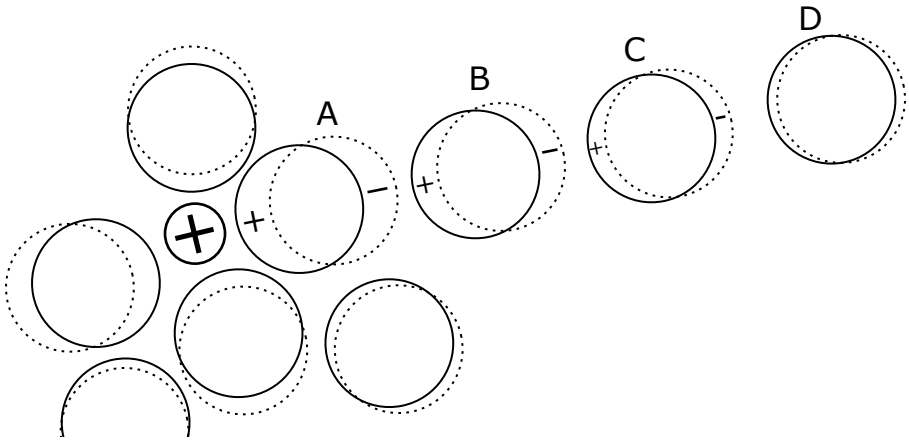


Figure 9. *Les molécules d'eau sont fortement attirées par les solutés ionisés et forment autour d'eux des couches concentriques. La charge des dipôles est d'autant plus élevée que ceux-ci sont plus proches de l'ion (ici un cation, marqué d'une croix) comme le dipôle A. La charge des dipôles B, C, D, décroît avec l'éloignement, jusqu'à la valeur qu'elle a dans la masse pure.*

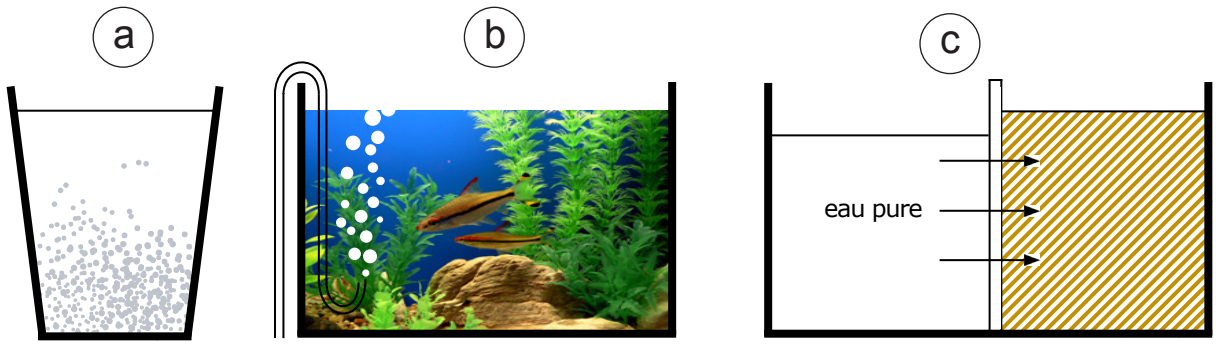


Figure 10. *L'eau et les solutés.*

- *a) Du sucre placé au fond d'un verre d'eau pure se dissout d'abord en une solution concentrée, dont les molécules vont progressivement diffuser dans tout le liquide jusqu'à ce que la solution soit homogène. La diffusion est un phénomène lent dû à l'agitation thermique. Sa vitesse s'accroît avec la température.*
- *b) Un train de bulles d'air montant dans un aquarium crée un mouvement de convection de l'eau qui maintient l'oxygène dissous à une concentration constante.*
- *c) Une cloison poreuse à l'eau mais imperméable à des molécules de solutés plus volumineuses, permet à l'eau de pénétrer dans le compartiment de droite, dont le niveau augmente avec le temps. C'est le phénomène d'osmose. Ce passage de l'eau dure jusqu'à ce que la différence de niveau compense la pression osmotique. Voir chapitre 2 pour une présentation détaillée de l'osmose.*

II.4 Les molécules d'eau établissent des liaisons avec les surfaces solides non solubles

La majorité des constituants minéraux et organiques des sols sont quasiment insolubles dans l'eau, de même que les tissus végétaux. Ces constituants et ces tissus offrent au contact de l'eau des surfaces très étendues par unité de masse : on site fréquemment le cas des argiles dont quelques grammes développent une surface égale à celle d'un terrain de football. De plus ces surfaces ont une affinité pour l'eau (une hydrophilie) en ce sens que les liaisons eau-surface sont plus fortes que les liaisons eau-eau des molécules. Plusieurs raisons à cela : les surfaces minérales, issues de brisures de réseaux ioniques cristallins, présentent des charges positives et négatives. Les champs de force qui leur sont associés sont imparfaitement recouverts (même situation que ce qui se passe dans la molécule d'eau) si bien qu'elles se présentent comme des « multipôles » ; de ce fait, elles attirent les dipôles H_2O, ici par leur extrémité positive, là par leur extrémité négative.
Pour leur part, les surfaces des constituants organiques, ceux du sol (issus principalement de la décomposition des tissus végétaux) et ceux des tissus vivants des plantes, présentent en abondance des fonctions chimiques ionisables[14] (ex : fonctions carboxyliques[15]) ou des fonctions aptes à l'établissement de liaisons hydrogène avec l'eau (fonctions hydroxyles[16]). Des molécules ainsi retenues sur une surface sont dites adsorbées (fig. 11).

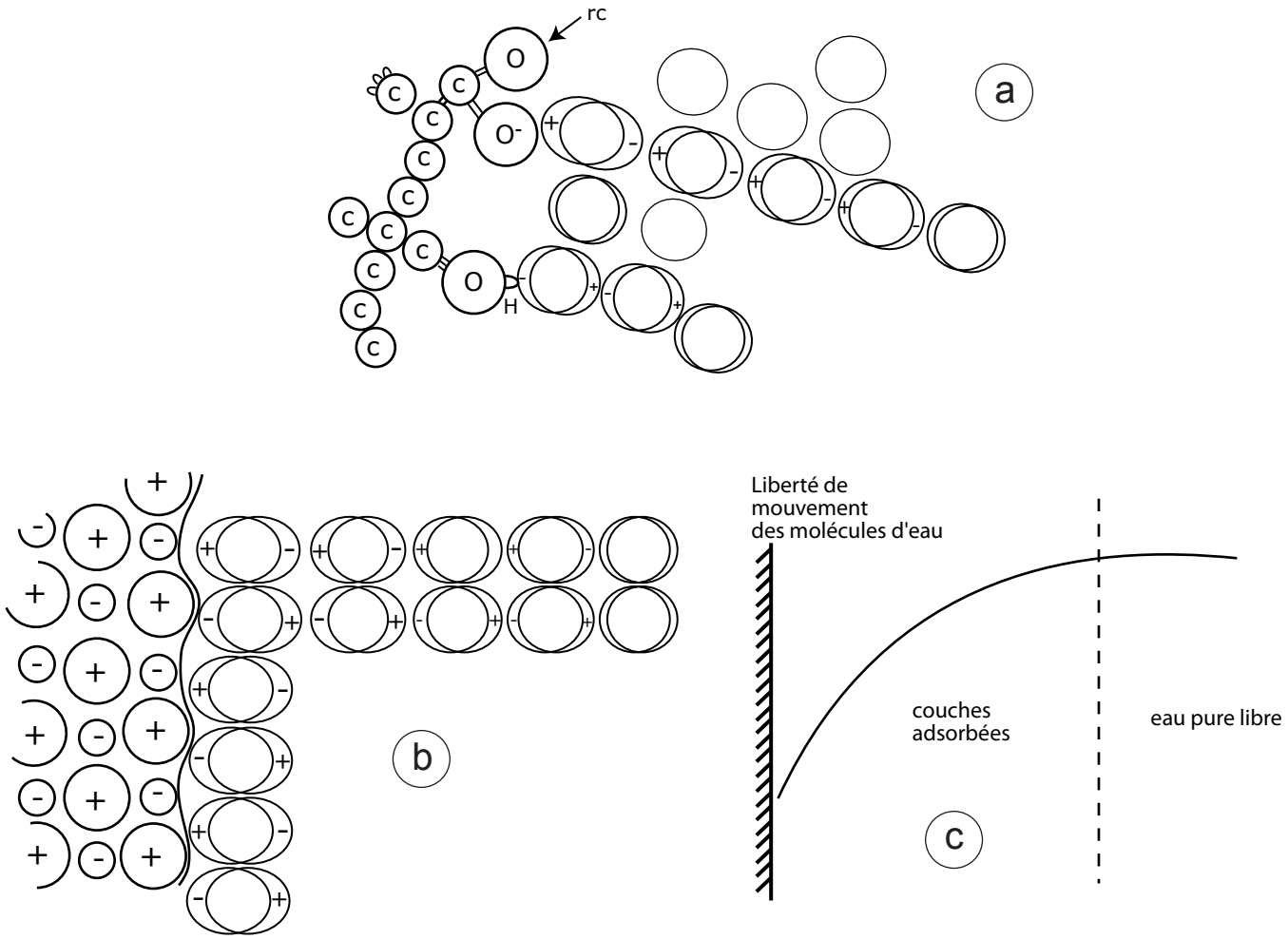


Figure 11. *Phénomènes d'interface.*

- *a) Représentation schématique d'une portion de surface formée d'un réseau d'ions d'un minéral insoluble. Les molécules dipôles d'eau s'adsorbent en couches plus ou moins régulières et sont d'autant plus liées qu'elles sont plus proches de la surface comme dans le cas de la figure 9.*
- *b) Même type de représentation mais pour des surfaces organiques, lesquelles sont irrégulières et non rigides. Un radical carboxylique (-COO-) ionisé ainsi qu'un radical hydroxyle (-HO-) sont figurés ; rc : radical carboxylique. c) La « liberté » de mouvements moléculaires de l'eau, maximale au sein de l'eau pure diminue d'autant plus que les molécules sont plus proches d'une molécule de soluté (fig. 9) ou de la surface, s, qui les attire. Ces molécules d'eau aux mouvements plus ou moins restreints forment des couches d'eau dites adsorbées. A l'échelle macroscopique cette plus ou moins grande liberté de mouvements se traduit en terme de potentiel chimique ou matriciel (voir chapitre 2).*

14 Une fonction chimique ionisable est une fonction qui produit des ions.
15 Une fonction carboxylique est un groupement monovalent — COOH, caractéristique des acides organiques.
16 Une fonction hydroxyle est celle d'un radical OH chargé négativement.

De plus les constituants du sol et des tissus végétaux forment des structures poreuses. Les pores, innombrables et interconnectés, présentent des dimensions (rayons moyens) très variables, entre le micromètre et le millimètre. Par capillarité (chap. I.3) l'eau remplit ces pores. Etant donné que le rapport surface sur volume des pores est d'autant plus élevé que ceux-ci sont plus fins, il en résulte que l'énergie de rétention de l'eau s'accroît avec la finesse de ces pores. La rétention de l'eau par les surfaces poreuses hydrophiles diminue la liberté de mouvement de ses molécules. Cette rétention change l'état énergétique des molécules d'eau. Pour des raisons semblables, le même phénomène se produit avec les molécules d'eau d'une solution : leur état énergétique est affecté par la présence du soluté. Dans les deux cas, mais pour des raisons différentes, la présence de surfaces poreuses ou la présence de solutés, l'état énergétique des molécules d'eau a changé. A l'échelle macroscopique, où l'on ne tient plus compte des énergies de liaison différentes d'une molécule à l'autre mais d'un effet moyen sur des milliards et des milliards de molécules, on dira que le potentiel chimique de l'eau a varié (chap. I.2).

III. LES TROIS ÉTATS DE L'EAU

III.1 Généralités

La matière présente trois états (ou phases) physiques fondamentaux[1] : gazeux, liquide et solide. Dans les conditions ordinaires de température et de pression existant sur la terre, l'eau se trouve sous ces trois états. Cette caractéristique, particulièrement l'existence d'eau liquide semble rare[2] dans le système solaire.
Chacun de ces trois états a sa propre organisation moléculaire. Mis à part l'état gazeux, les liaisons H jouent un rôle déterminant dans la structure liquide ou solide. On retrouve dans chaque état les différents mouvements moléculaires (translations, rotations, vibrations) mais leur rythme et leur amplitude sont affectés, inégalement d'ailleurs, lors du passage d'un état à l'autre. Les modalités d'arrangement des molécules dans un état donné, à savoir le fait qu'elles soient plus ou moins proches les unes des autres, plus ou moins liées, et dans une configuration plus ou moins ordonnée, déterminent en grande partie les propriétés macroscopiques de cet état (tabl. 1).

Etat	Les molécules sont	Conséquences au niveau macroscopique
GAZ Etat non condensé	- désordonnées - espacées - non liées - non liées et très agitées	un gaz est compressible un gaz n»a pas de volume propre un gaz n»a pas de volume propre un gaz se répend dans l'espace
LIQUIDE Etat condensé	- désordonnées - rapprochées - peu liées	un liquide est trèspeu compressible un liquide n'a pas de forme propre un liquide s'évapore
SOLIDE Etat condensé	- ordonnées - rapprochées - liées	un solide peu avoir unestructure cristalline un solide est inconpressible un solide possède une forme propre

Tableau 1.

Dans **l'état gazeux** (fig. 4a et tab. 1), les molécules sont très éloignées les unes des autres par rapport à leur taille, elles ne sont pas liées mais très agitées ; elles se répandent dans tout l'espace qui leur est offert et peuvent parcourir des distances très grandes (par rapport à leur dimension) avant d'entrer en collision avec une autre molécule. C'est l'agitation thermique, résultant de l'énergie cinétique de chaque molécule, qui est le facteur déterminant de l'organisation des molécules dans un gaz. Cette agitation thermique croît avec la température. Chaque molécule qui rebondit sur une paroi crée une petite force perpendiculaire à cette paroi. Au niveau macroscopique la somme de ces petites forces se traduit par une pression, elle aussi perpendiculaire à la paroi. La distance entre molécules peut être réduite par pression, c'est ce qui fait qu'un gaz est compressible et qu'il n'a pas de volume propre[3] : il se répand dans tout l'espace qui lui est offert.

Dans **l'état liquide** (fig. 4b et tab. 1), les molécules sont très proches les unes des autres mais elles conservent encore un certain degré d'agitation et leurs positions relatives évoluent continuellement. Il y a donc une certaine organisation moléculaire, en grande partie déterminée par les liaisons H. Mais l'agitation thermique joue aussi, si bien que l'organi-

1 En réalité les choses sont plus complexes : il existe par exemple des cristaux « liquides » qui se situent entre l'état liquide et l'état solide cristallin (Papon, 2001).
2 En réalité les choses sont plus complexes : il existe par exemple des cristaux « liquides » qui se situent entre l'état liquide et l'état solide cristallin (Papon, 2001).
3 Ce n'est qu'une approximation, les molécules ayant un volume.

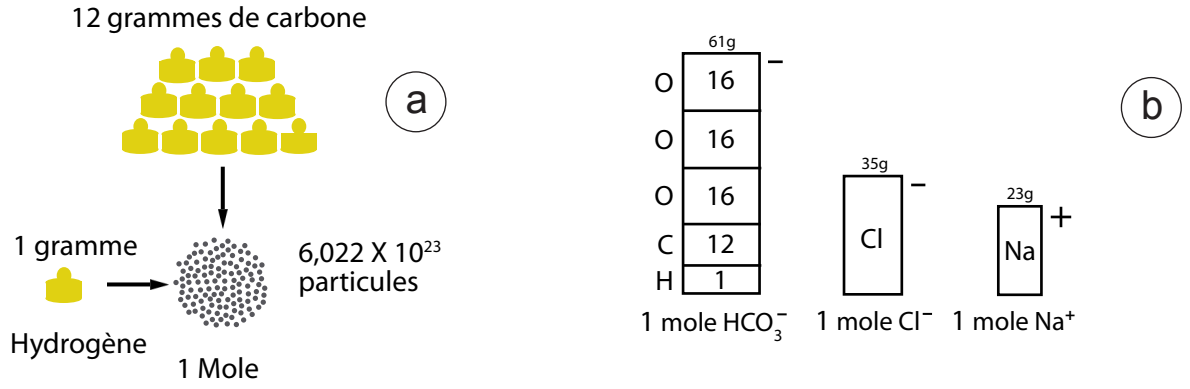
sation spatiale des molécules conserve un caractère dynamique et extrêmement variable dans le temps et l'espace.

Dans **l'état solide** (fig. 4c et tab. 1), le degré d'agitation des molécules est réduit à des oscillations autour de positions d'équilibre. Il y a un véritable ordre au niveau moléculaire qui se traduit au niveau macroscopique par une structure cristalline. Une telle structure est constituée par la répétition régulière et dans les trois dimensions, d'un même arrangement (ou motif) moléculaire. La glace a, de ce fait, sa forme propre. Cependant bien qu'étant un corps solide, elle est légèrement compressible.

Le passage gaz ---► liquide ---► solide (et inverse) met en jeu des énergies. D'une façon très schématique, on peut préciser ce qui se passe de la façon suivante. L'énergie totale d'une quantité macroscopique de molécules peut se décomposer en deux termes : l'énergie cinétique et l'énergie potentielle.
L'énergie cinétique provient des mouvements microscopiques incessants des molécules. Ce terme est étroitement lié à la température du système : il reflète l'agitation thermique des molécules laquelle augmente avec la température. Le second terme est l'énergie potentielle d'interaction qui résulte des forces d'attraction ou de répulsion entre les molécules. Ce terme est d'autant plus important que les molécules sont proches les unes des autres autrement dit que la densité du système est élevée. C'est l'importance relative de ces deux termes qui constitue la base théorique sur laquelle se fait la distinction entre les trois états de la matière. Quand le terme énergie cinétique, due aux mouvements l'emporte largement sur l'énergie potentielle liée aux interactions moléculaires on a affaire à un gaz ; dans le cas contraire il s'agit d'un solide. Le liquide est un cas intermédiaire et c'est, par là même, le plus difficile à appréhender d'un point de vue théorique.
Pour tous les corps, chacun des domaines gazeux, liquide ou solide dans lequel il peut exister, est délimité par une gamme donnée de température et de pression. Les frontières entre ces domaines sont franchissables : elles correspondent à ce qu'on appelle des changements de phases ou d'état, lesquels changements nécessitent des conditions très particulières. Pour l'eau, ces passages d'un état à l'autre sont fréquents et intéressent plusieurs aspects de la vie des végétaux. C'est la raison pour laquelle ils sont étudiés ci-dessous (§ IV).

III. 2 Rappel : mole et volume molaire

Avant d'aborder ces changements de phase de l'eau, il faut rappeler une notion fondamentale qui permet notamment, en faisant le pont entre niveaux microscopique, moléculaire, et macroscopique de la matière, de quantifier les échanges d'énergie impliqués dans ces changements. Il s'agit de la notion de mole.
A l'échelle où nous nous situons, nous avons affaire le plus fréquemment à des quantités de matière qui vont le plus souvent du microgramme à la tonne. Or les lois de la chimie physique sont souvent définies à partir de grandeurs atomiques ou moléculaires. Il faut donc qu'on puisse passer de ce monde « microscopique » à notre monde « macroscopique ». La notion de mole est une des voies principales de ce passage[4].
La mole est « la quantité de matière qui contient autant d'entités élémentaires qu'il y a d'atomes dans 12 g de l'isotope 12 du carbone » (Atkins, 2000). De façon plus simple, la mole est un ensemble de 6,022 10^{23} molécules, atomes[5] ou ions (fig.12). Ce nombre, N_A, est appelé la constante d'Avogadro[6]. Par exemple, il y a donc 6,022 10^{23} atomes de carbone dans une mole de carbone, ou 6,022 10^{23} ions de chlore dans une mole d'ions Cl^- et ce même nombre encore dans une mole d'eau. Dans un échantillon qui contient N molécules (ou atomes, ou ions) il y a donc N/N_A moles.



4 C'est pourquoi elle fait partie des sept unités de base du système de mesure international (avec le mètre, le kilogramme, la seconde, l'ampère, le kelvin et la candela). On parle aussi de système MKSA : M pour mètre, K pour kilo, S pour seconde et A pour ampère
5 En fait la notion de mole s'applique à toutes sortes de « particules » c'est-à-dire aux molécules, aux atomes, aux ions.
6 Lorenzo R. A. C. Avogadro (1776-1856). Ce chimiste italien a émis l'hypothèse selon laquelle deux mêmes volumes de gaz différents, sous une même pression, contiennent le même nombre de molécules. Cette hypothèse qui s'est révélée juste et absolument fondamentale, peut paraître surprenante : on peut en effet penser que le volume occupé par une même quantité donnée de molécules sera d'autant plus important que les molécules sont grosses. C'est faux pour les gaz : une mole d'hydrogène moléculaire (H2, 2g), une mole d'oxygène moléculaire (O2 ,16 g) occupent, dans les mêmes conditions de pression, le même volume. Il en est ainsi parce que dans un gaz à pression pas trop élevée le volume des molécules est tout petit par rapport au volume de gaz dans son ensemble. Quand on passe aux liquides ou aux solides les choses sont différentes : une mole d'eau liquide occupe 18cm3 alors qu'une mole de glucose pesant 180 g occupe, avec une masse volumique □ = 1,56 un volume de 115, 48 cm3. Comme toute constante physique, NA est connue avec une certaine précision.

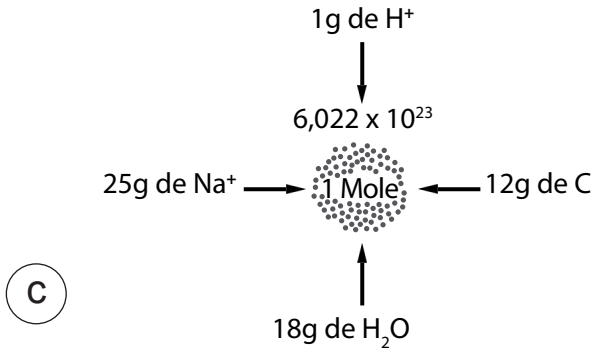


Figure 12. *Rappels sur la notion de mole. a) La mole est, par définition, la quantité de substance contenant le même nombre de particules élémentaires qu'il y a d'atomes dans 12 grammes de carbone ou dans 1 gramme d'hydrogène. Ce nombre est égal à 6, 0nO223 1O23 particules. C'est le nombre d'Avogadro. b) Ces particules peuvent être des molécules, des atomes ou des ions : toutes peuvent être exprimées en moles. c) 1 g d'hydrogène H, 23 g de sodium Na, 12 g de carbone C ou 18 g d'eau H2 O, correspondent chacun à une mole de ces différentes substances. D'après K. Smith, 1981.*

La masse molaire (on dit aussi masse molaire atomique) d'une substance est la masse d'une mole de cette substance. Elle s'exprime en gramme par mole (g mol^{-1}). En prenant comme référence la masse molaire de l'atome de carbone (donc la masse de N_A atomes de carbone) et en lui attribuant la valeur de 12 grammes, la masse molaire d'un atome d'hydrogène est alors de 1 gramme, celle de l'atome d'oxygène de 16 grammes et celle de l'eau 18 grammes (2+16). Ces différentes masses contiennent donc, théoriquement, 6.022 10^{23} molécules chacune (dans la pratique quand on mesure 18g d'eau au milligramme près, cela signifie que l'on a un nombre de molécules qui est celui de la constante d'Avogadro (à plus ou moins quelques milliards de molécules près !).

On définit aussi le volume molaire d'une substance, c'est-à-dire le volume occupé par une mole de cette substance. Ce volume dépend de la masse molaire M et de la masse volumique ρ (masse par unité de volume) de la substance. Le volume molaire est donné par la formule :

$$V_m = M/\rho \qquad \text{équat. 1}$$

V_m = volume molaire (cm3 mol-1)
M = masse molaire (g mol-1)
ρ = masse volumique relative à l'état considéré (g cm^{-3})

Remarque. La notion de **densité** est différente de la masse volumique : une densité, pour un corps A est le rapport de la masse volumique du corps A à la masse volumique d'un corps de référence. Pour les solides et les liquides, on prend la masse volumique de l'eau à 15°C comme référence ; donc la densité de l'eau est 1 par définition. Pour les gaz on prend généralement l'air. Attention, le mot « density » en anglais est synonyme de masse volumique (et non de densité).
La densité de la vapeur d'eau est donnée par :

$$d_{vap\ eau} = \frac{\text{masse volum. vapeur d'eau}}{\text{masse volum. de l'air}} = \frac{18/22,4}{28,97/22,4} = 0,621$$

La masse volumique de l'air est établie en prenant 78% d'azote N_2(0,78x14gx2) + 21% d'oxygène 0_2(0,21x16g x2) + 1% d'argon (0,01x40g) soit finalement 28,97 g mol^{-1} d'air

Application : pour l'eau liquide : M = 18 g mol^{-1} : ρ = 1,0 g cm^{-3} ; donc le volume molaire (à 20°C) est V_m = 18 g mol^{-1} /1,0 g cm^{-3} = 18 cm^3 mol^{-1}.
Pour l'eau à l'état de gaz, la masse molaire est la même M = 18 g mol^{-1}) mais la masse volumique ρ est, elle, très différente. Elle est donnée par le rapport (equat.1) ρ = M/ V_m soit 18/22,4= 0,8036 g l^{-1} (l = litre) ou encore 803, 6 Kg m^{-3}
Enfin pour la glace ρ = 0, 91 g cm^{-3} donc V_m = 18 g mol^{-1}/0, 91 g cm^{-3} = 19, 78 cm^3 mol^{-1}. On retrouve ce résultat connu que le volume molaire de la glace est supérieur à celui de l'eau liquide, sa densité étant inférieure à celle de l'eau liquide. La glace flotte sur l'eau liquide.

III.3 L'état gazeux : la vapeur d'eau et sa caractérisation dans l'air

Le comportement physique d'un gaz réel comme l'eau à l'état vapeur s'appréhende à partir d'un cas plus simple qui sert de modèle : ce modèle s'appelle un gaz parfait. Il s'agit d'un état gazeux « idéal » dans lequel les molécules sont sans volume et sans interaction les unes sur les autres. Le terme énergie potentielle d'interaction est donc nul. L'expérience

a montré qu'un certain nombre de gaz réels se comportent, avec une bonne approximation, comme des gaz parfaits, et ce d'autant plus que leur température est basse. C'est le cas en particulier de la vapeur d'eau dans les conditions naturelles.
Pour pouvoir caractériser quantitativement l'état de la vapeur d'eau dans l'air il faut d'abord rappeler trois notions : les propriétés du gaz parfait « vapeur d'eau », ce qu'on appelle « pression partielle » et « pression de vapeur saturante ».

■■■ La loi des gaz parfaits ou loi de Boyle-Mariotte
Les caractéristiques d'un gaz parfait qu'il faut connaître pour étudier son comportement sont appelées variables d'état. Celles-ci sont au nombre de 3 : le volume, la pression et la température ; leurs valeurs définissent l'état dans lequel se trouve le gaz. Dans une situation donnée, ces variables d'état ou grandeurs ne sont pas indépendantes les unes des autres : elles sont liées par une relation unique, simple, qu'on appelle l'équation des gaz parfaits ou équation de Boyle Mariotte[7].
C'est en quelque sorte une synthèse à partir de laquelle il est possible de prévoir et de comprendre le comportement du gaz parfait. Cette loi s'écrit :

$$PV = nRT \qquad \text{équat. 2}$$

avec en unités du système international (SI) :
P = pression du gaz ($ML^{-1}T^{-2}$; pascals)
V= volume du gaz (L^3 ; m^3)
n = quantité de matière (en nombre de moles)
R = constante, appelée constante des gaz parfaits (voir ci-dessous)
T = température thermodynamique ou température Kelvin (°K)
Rappelons que l'échelle de degrés kelvin est décalée de 273,15 par rapport à l'échelle Celsius (°C). On a donc :

Température en K = température en degré C + 273 (si on arrondit)

La figure 13 donne deux représentations de cette loi : i) pour une température donnée, le volume d'une quantité n de gaz est inversement proportionnel à la pression (fig. 13a) ; ii) pour une pression donnée, le volume est une fonction de la température (fig. 13b).

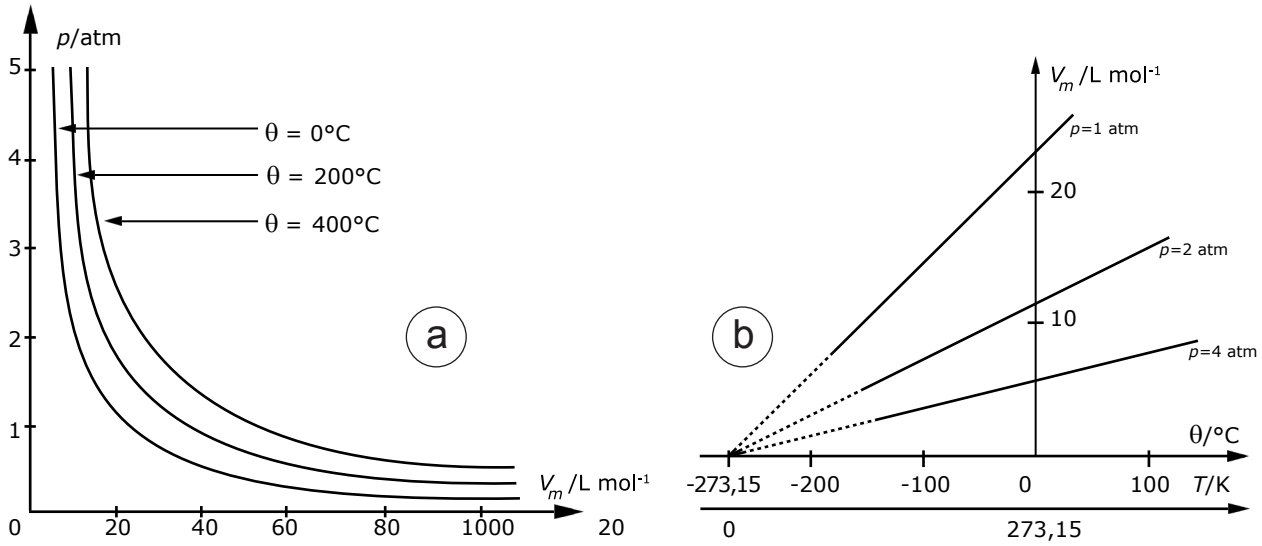


Figure 13. *Deux représentations de la loi des gaz parfaits ou loi de Boyle-Mariotte. a) Courbes dites « pression- volume » à température constante : le volume croît quand la pression décroît ou, plus précisément, le volume est inversement proportionnel à la pression. Chaque courbe (appelée « isotherme » puisqu'elle correspond à une température constante) est une hyperbole, ce qui se traduit par le fait que le produit PV est constant pour tout point d'une même courbe. Tiré de Atkins, 2000. b) Courbes dites « isobares » donnant la relation linéaire entre le volume d'une mole d'un gaz et la température (en degrés Celsius ou en degré K) pour différentes pressions. Les courbes obtenues se coupent toutes en un point de l'axe horizontal situé à – 273,15°C. Ce point correspond à l'origine de l'échelle des températures utilisées en physique (thermodynamique). C'est le « zéro absolu ». Tiré de Arnaud, 2002.*

7 **Robert Boyle** (1627-1691), physicien et chimiste irlandais, est le plus illustre représentant de la philosophie expérimentale adoptée par la « Royal Society of London » mais nourri d'alchimie et très versé sur les rapports entre science et religion. Il s'est intéressé à des sujets extrêmement différents (les couleurs, le froid, l'air, le sang, les formes, la théologie, etc....). Boyle est aussi l'auteur de la loi liant, à température constante, la pression et le volume d'une masse constante de gaz, loi qui porte son nom.
Edme Mariotte (1620-1684), physicien et botaniste français. Il s'intéresse à la circulation de la sève chez les végétaux et affirme qu'il n'y a pas d'âme dans les plantes ! Comme Boyle, il est un des fondateurs de la physique expérimentale ; il s'intéresse à de multiples sujets (les notes de la trompette, la chute des corps, la glace, l'élasticité, l'œil…) tout en assurant sa fonction de prêtre dans les environs de Dijon. Il publie aux alentours de 1677 un essai qui contient le résultat déjà trouvé par Boyle à savoir que le volume d'un gaz varie inversement à sa pression (à température constante).

La seule difficulté dans l'usage de cette équation 2 est le choix des unités.
La constante R a pour équation aux dimensions* « des pressions volume par mole et par degré » comme le montre la relation ci-dessous :

$$[R] = \frac{[P][V]}{[n][T]} = \frac{[ML^{-1}T^{-2}][L^3]}{[moles][K]} \qquad \text{équat. 3}$$

L'expression de R est fonction des unités choisies pour exprimer le volume, la pression, la température.

Exemples de valeurs de R :
R = 8,314Pa m^3 mole-1 K^{-1} en SI
Autres expressions de R : 8,314 10^{-6} MPa m^3 $mole^{-1}$ K^{-1} ; ou encore 0,08314 bar litre $mole^{-1}$ K^{-1}
ou 8, 314 J mole-1 K^{-1} ou 0,08207 litre atm $mole^{-1}$ K^{-1}
RT = 2437 m^3 Pa $mole^{-1}$ à 20°C ; 24,05 L atm mol^{-1} à 20°C
L : abréviation de « litres » ; atm : abréviation pour 1 atmosphère ; 1 atm = 1, 013 MPa = 1, 013 10¬¬5 Pa
Pa = pascals ; MPa = méga pascals ; K = degré Kelvin

La loi des gaz parfaits permet de calculer une des grandeurs (pression, volume, température, nombre de moles) qui caractérisent l'état d'un gaz dans des conditions particulières, connaissant les trois autres.

Applications

1) Quelle est la pression dans un récipient de 0,1 m^3 qui contient 300g d'oxygène à 27°C ?
De la relation ci-dessus on tire P = nRT/V avec n (nombre de moles d'O2) = 300/32 soit 9,375 moles ;
R = 8,314 (Pa m^3 $mole^{-1}$ K^{-1}) ; T = 273 + 27 = 300 K ; V = 0,1 m^3. On a donc, après calcul :
P = 233831Pa soit encore environ 2,3 atmosphères (1.10^5Pa = 0,987 atm). Rappel : 1 atm = 1,015 bars

2) Quel est le volume en conditions normales (20°C, 1atm) d'un gaz qui occupe 20 dm^3 à une température de 126 °C sous une pression de 6 atm ?
On applique deux fois la relation 2 : la première à 126 °C, pour trouver le nombre n de moles du gaz soit :
n = (6 atm x 20 dm^3/399 R) = (6 x 1, 013 10^6 Pa x 0,020 m^3) / (399 x 8,314) = 3, 658
La seconde fois, à 20°C, pour connaître le volume occupé en conditions normales par ces 3,658 moles :
V = nRT/P = (3, 658 x 2, 437)/1 10^5 = 0, 0891 m^3 soit 89 litres environ

3) Quel est le volume molaire d'un gaz parfait dans les conditions standard de température et de pression (soit 20°C[8] ou 293 K et 1 atm) ?
On a tout de suite (RT donné ci-dessus et P = 1 atm) :

$V_{molaire} = V_m$ = RT/P = RT = 0,08207 x 273,15 = 22,42 L $mole^{-1}$ à 0°C sous 1 atmosphère équat. 4

Une mole d'un gaz parfait (à ces températures et pressions moyennes la vapeur d'eau en fait partie) occupe donc environ 22,4 litres à 0°C, 24 litres à 20°C et 25 litres à 25°C.

Remarque

D'un point de vue historique, l'équation 2 a été explorée sous ses différents aspects par différentes personnes, si bien que les noms de plusieurs scientifiques lui sont attachés. Il est intéressant de donner la contribution de Charles parce qu'elle permet de percevoir la notion de température absolue de façon simple. Charles[9] met au point l'équation 2 en étudiant la relation volume-température à pression constante. Dans ces conditions le volume du gaz est directement proportionnel à sa température : V = nRT/P. Les courbes obtenues sont des isobares (fig. 13b). Elles se coupent toutes au même point de l'axe des températures, dont l'abscisse est égale à –273, 15 °C. Pour des températures inférieures à cette valeur on voit que le volume du gaz serait négatif ce qui est impossible. Il s'agit donc là d'une limite absolue de la température. Il est curieux de constater qu'une relation aussi simple que celle de la loi de Charles ait soulevé un problème théorique important, celui de l'existence d'une limite de la température, et conduit à de très nombreuses expériences pour s'en rapprocher toujours plus.

8 En principe, les conditions standard correspondent à 20°C ou 25°C et les conditions normales à 0°C et 1 atm.

9 Jacques Charles (1746-1823), physicien et chimiste français. Expérimentateur en de nombreux domaines particulièrement la physique des gaz. Il étudie leur « dilatation » avec la température et dès 1787 formule la relation entre température et pression d'un gaz à volume constant. Mais il ne publie pas ses résultats et ce n'est qu'en 1802 que le chimiste Gay-Lussac les compare aux siens pour formuler la loi portant son nom laquelle relie le volume et la température d'un gaz. Pour la petite histoire, en 1816 Lamartine s'éprendra de l'épouse de Charles, laquelle mourut l'année suivante et inspirera les célèbres vers du poème « Le Lac » des « Méditations poétiques » (1820).

- Les mélanges de gaz : pressions partielles

Dans la plupart des conditions naturelles, on a affaire à des mélanges de gaz et non à des gaz purs. L'exemple le plus commun est l'air, mélange d'un certain nombre de gaz dont les deux principaux sont l'azote (78,1%), et l'oxygène (20,9 %) pour l'air sec. L'argon contribue à environ 1%. La contribution de l'eau est grosso modo comprise entre 0,5 et 2% de l'air humide (dont le poids est celui de l'air sec plus celui de la vapeur d'eau) selon le lieu et le climat.

Question
Quelle est la contribution de chacun de ces gaz à la pression totale du mélange « air » ?
Réponse : la loi des gaz parfaits s'applique aussi à un mélange de gaz parfaits. Cela signifie que la pression totale du mélange est la somme des contributions dues à chacun. Ces contributions sont appelées pressions partielles. On définit la pression partielle d'un gaz comme étant celle qu'il aurait s'il occupait, seul, le volume du mélange. La pression totale d'un mélange de gaz est donc la somme des pressions partielles de ses constituants. C'est la loi de Dalton[10] :

$$\text{Pression partielle du gaz j} = (n_j / n_t) \times P \qquad \text{équat. 5}$$

nj = nombre de moles du gaz « j »
nt = nombre total de moles de gaz dans le mélange
P = pression totale du mélange
n_j / n_t = ce rapport s'appelle la fraction molaire du gaz j

Application
La composition massique de l'air au niveau de la mer est approximativement de 75,5% pour l'azote, 23,2% pour l'oxygène, 1,3% pour l'argon Ar. Calculer les pressions partielles des constituants sous une pression totale de 1 atmosphère.
Pour appliquer l'équation ci-dessus, il faut calculer la fraction molaire de chaque constituant ce qui suppose de connaître le poids molaire de chacun, à savoir : 28,02 g $mole^{-1}$ pour l'azote, 32,00 g $mole^{-1}$ pour l'oxygène et 39,95 g $mole^{-1}$ pour l'argon[11]. Ces fractions molaires sont indépendantes de la masse totale de l'échantillon de sorte qu'on peut utiliser une masse d'air quelconque pour les calculs, par exemple 100g. Pour chacun de ces trois gaz, le nombre de moles est proportionnel à leur pourcentage en poids, d'où :

- pour l'azote : (100g x 0,755)/ 28,02 g $mole^{-1}$ = 2,694 mol
- pour l'oxygène : (100g x 0,232)/ 32,00 g $mole^{-1}$ = 0,725 mol
- pour l'argon : (100g x 0,013)/39,95 g $mole^{-1}$= 0,033 mol

On a donc un total de 3,452 moles ; les pressions partielles sont alors :
pour l'azote : (2,694/3,452) x 1 atm = 0,780 atm

Pression de vapeur saturante ou non saturante

L'expérience illustrée figure 14 permet de comprendre aisément ces deux notions.

10 John Dalton (766-1844), chimiste et physicien anglais. Doué pour l'enseignement, il commence à enseigner dès l'âge de 15 ans dans une petite école privée, donc bien avant d'être nommé professeur à Manchester où il installe un laboratoire. Il commence dès 1787 des observations et des expériences météorologiques qu'il poursuivra pendant plus de cinquante ans dont il tirera beaucoup, en particulier la loi d'évaporation d'un gaz et la loi des pressions partielles. Il est considéré comme le père de la « théorie atomique » qui considère que la matière n'a pas une structure continue mais est formée de particules insécables, les atomes (en grec : qui ne peut être coupé). Il comprend aussi qu'il a, comme son frère, un déficit dans sa perception des couleurs dont il donne une explication (fausse). Avant sa mort il demande qu'on pratique une autopsie de ses yeux pour la tester. En 1995 une analyse ADN pratiquée sur ses yeux montre qu'il avait bien cette anomalie génétique appelée daltonisme.

11 Ce total fait 100% ce qui est faux puisqu'il y a bien d'autres gaz dans l'atmosphère ; il s'agit, bien entendu de chiffres arrondis. L'importance en masse de ces autres gaz est négligeable ce qui pour autant ne veut pas dire que leur influence climatique le soit aussi, bien au contraire (notamment pour le gaz carbonique).

Figure 14. *Pression de vapeur saturante et pression non saturante. Le dispositif représenté sur la figure illustre la signification de ces deux notions. Considérons une enceinte à température constante arbitraire (25°C par exemple) munie d'un manomètre qui contient de l'air sec à la pression atmosphérique (soit 1013hPa, étape 1). Introduisons une petite quantité d'eau liquide à l'aide d'une seringue. Cette eau se vaporise immédiatement, ce qui entraîne une augmentation de la pression totale P(T). En effet la vapeur d'eau introduite exerce une certaine « pression de vapeur » proportionnelle à la quantité d'eau introduite (p0 pour l'étape 2, p1 pour l'étape 3, et P pour l'étape 4). Il y a aussi une petite diminution de la température puisqu'il y a eu évaporation (voir § IV). On en tient pas compte ici. La quantité de vapeur d'eau que l 'on peut ainsi introduire est limitée. On constate en effet qu'au delà d'une certaine quantité, la pression n'augmente plus et l'eau reste sous forme liquide (4) : l'enceinte est saturée. Cette quantité d'eau maximale que l'air peut accepter croît avec la température, comme le montre la figure 15. Par ailleurs on remarquera que les valeurs de pression de vapeur d'eau sont très faibles par rapport à la pression atmosphérique, laquelle est principalement, due, conformément à la loi de Dalton, à l'azote et à l'oxygène. Si on avait fait le vide dans l'enceinte avant d'y introduire progressivement de l'eau, celle-ci se serait vaporisée de la même façon, et la pression de vapeur saturante y serait quasiment la même.*

Supposons que nous disposions d'un récipient aux parois de verre (rigides et transparentes) d'un volume fixe de 1 litre et possédant deux entrées, l'une permettant d'y injecter, par très petites doses, de l'eau liquide, l'autre reliée à un manomètre. Tout le dispositif est maintenu à une même température, Ta = 25°C par exemple. Au départ l'air du récipient est de l'air sec, sans vapeur d'eau.

- Étape 1 : on commence par injecter un tout petit volume d'eau liquide, quelques mg. Il se volatilise tout de suite ; en même temps la pression totale PT (air + vapeur d'eau) augmente un peu dans le récipient : cette pression résulte de l'injection de molécules d'eau, qui se sont vaporisées dans le récipient. L'agitation continuelle de ces molécules, et leurs collisions contre les parois, génèrent une pression qu'on appelle pression de vapeur p. C'est la pression partielle de vapeur d'eau. En répétant cette expérience (étapes 2 et 3) on obtient des couples de valeurs : quantité d'eau injectée n, et pression p. Etant donné que la température est constante, on pourrait vérifier, comme l'indique la loi des gaz parfaits vue ci-dessus, que la relation entre n et p est linéaire, c'est-à-dire que la pression de la vapeur d'eau (p0, p1, puis P) est bien proportionnelle à la quantité de vapeur d'eau présente dans le récipient.
- Étape 2 : au bout d'un certain nombre d'injections on voit que de l'eau liquide apparaît en bas du récipient et que la pression n'augmente plus. La valeur de cette pression particulière s'appelle la pression de vapeur saturante ; on la note P. Elle correspond à la plus grande quantité de vapeur d'eau qui peut être contenue dans le volume de ce récipient à une température donnée : si l'on continue d'en ajouter, cette eau se condense en eau liquide et forme un film au fond du récipient.
- Étape 3 : si maintenant on répète l'expérience sur toute une gamme de températures et qu'on ne conserve que les valeurs de la pression de vapeur saturante P, on voit que celle-ci augmente avec la température selon une loi représentée par la courbe de la fig.15. C'est la courbe de pression de vapeur saturante en fonction de la température exprimée en degrés Celsius (°C).

Remarque
0n voit que les valeurs de cette pression de vapeur saturante correspondent, pour les températures ordinaires de l'air, à des valeurs très faibles (1 à 2 kiloPascals) en comparaison de la pression de l'air, laquelle est de l'ordre de 100 kilo-Pascals.
En considérant que la vapeur d'eau est un gaz parfait, sa pression de vapeur est donnée par l'équation des gaz parfaits : p (ou P) correspond à la pression dans l'équation des gaz parfaits écrite comme suit :

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{1}{V}\frac{m_v}{M_v}RT \qquad \text{équat.6}$$

p = pression de vapeur (Pa ou MPa) ou P s'il s'agit d'une pression de vapeur saturante de l'air
n = nombre de moles de vapeur d'eau dans le volume V (nombre sans dimension)
m_v = masse de vapeur présente dans le volume V (kg)
M_v = masse molaire de l'eau (18 10^{-3} kg)
V = le volume d'air humide considéré (m^3)
R = constante des gaz parfaits (voir équat. 2)
T = la température (en degré K)

Application : voir plus loin le calcul de la masse de vapeur d'eau dans l'air

• Caractérisation de l'état de la vapeur d'eau dans l'air : pression de vapeur, humidité relative, point de rosée
Avec l'aide de la courbe de la figure 15, on peut maintenant comprendre deux des nombreuses grandeurs qui servent à définir l'état de la vapeur d'eau dans l'atmosphère mais aussi, en partie, les relations entre l'air et les surfaces végétales : il s'agit de l'humidité relative (notée HR) et de la température du point de rosée.

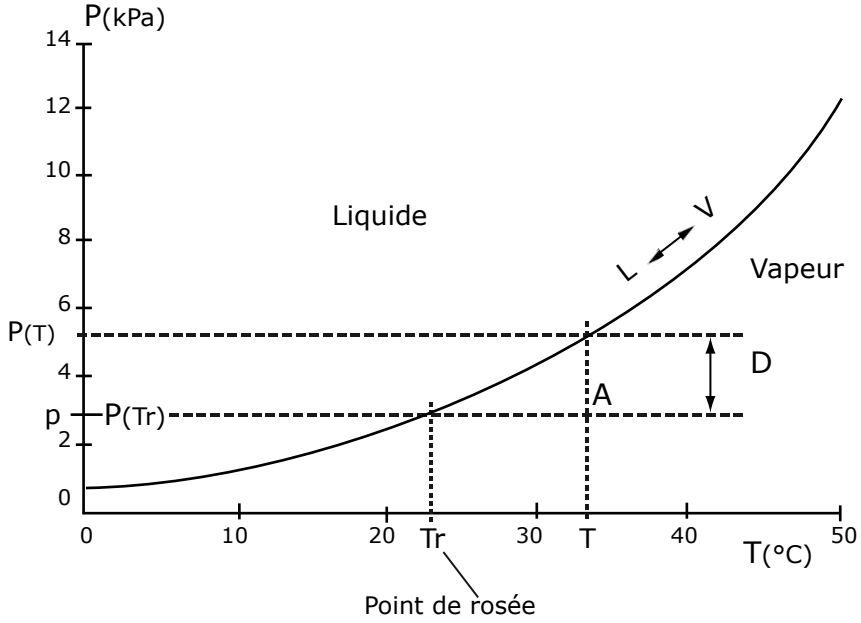


Figure 15. *Courbe de la pression de vapeur saturante de la vapeur d'eau, (P), en fonction de la température (T) et définition du point de rosée. On représente par un point A un petit volume d'air, fermé, que l'on refroidit : au départ ce petit volume d'air a une température T (environ 33°C) et une pression de vapeur p (voisine de 3 kPa). On le refroidit : sa pression de vapeur ne varie pas car le volume, fermé, contient toujours la même quantité de vapeur d'eau ; sa trajectoire est donc parallèle à l'axe des températures jusqu'à atteindre la courbe des pressions de vapeur saturante (L □ V). A cet endroit sur la courbe, la pression de vapeur p de ce volume d'air est aussi la pression de vapeur saturante correspondant à une certaine température, appelée température du point de rosée (Tr). La double flèche indique pour la température, T (environ 33°C), de ce volume d'air A, la valeur du déficit de saturation (D) défini par la différence D=P(Tair) – P(Trosée). Cette courbe est aussi la courbe d'équilibre liquide-vapeur (L □ V) du diagramme de phases de l'eau (voir plus loin). D'après Lagouarde et al, 1996.*

Humidité relative
Plaçons nous au point A de la figure 15 : imaginons qu'il représente un petit volume fermé d'air humide, dont la pression

de vapeur est p et la température T. Refroidir ce petit volume revient à déplacer le point A sur une parallèle à l'axe des températures. Ce volume finit par atteindre la courbe de pression de vapeur saturante $P(T_{air})$. En ce point, la pression de vapeur de l'air du volume fermé devient une pression de vapeur saturante ; la température correspondante de ce point particulier s'appelle la température du point de rosée, $T_{rosée}$.
La **température du point de rosée** est donc la température pour laquelle la pression de vapeur de l'air devient saturante.

L'**humidité relative** HR est le rapport (multiplié par cent) entre la pression de vapeur d'eau dans l'air et la pression de vapeur saturante à la même température :

$$HR = 100\ p/\ P(T_{air}) \qquad \text{équat. 7}$$

HR = humidité relative en %
p= pression de la vapeur d'eau dans l'air (Pa ou MPa) à la température T_{air}
P = pression de vapeur saturante à la même température de l'air, T_{air},

Sur la fig. 15, on voit que chaque valeur p peut-être considérée comme une pression de vapeur saturante P, d'une température particulière appelée point de rosée. On peut donc, dans la formule ci-dessus, remplacer p par la même pression de vapeur d'un certain point de rosée P(Trosée). L'expression de l'humidité relative HR s'écrit donc aussi sous la forme :

$$HR = 100\ P(T_{rosée})\ /P(\ T_{air}) \qquad \text{équat. 7'}$$

La valeur 0% correspond à un air parfaitement sec et 100 % à un air saturé en vapeur d'eau.

On appelle déficit de saturation de l'air la valeur de la différence :

$$D = 100 - HR = 100\ [1 - P(T_{rosée})]\ /\ P(T_{air}) \qquad \text{équat. 8}$$

C'est donc le complément à 100 de l'HR ; il varie aussi de 0 (air complètement humide, aucun déficit) à 100 (air complètement sec, déficit maximal).

L'expression de HR (équat. 7) montre que l'humidité relative de l'air peut varier de deux façons :
- soit parce que la température de l'air augmente : p reste la même mais $P(T_{air})$ augmente puisque Tair augmente, donc HR diminue
- soit parce que, pour une même température de l'air T_{air}, la quantité de vapeur d'eau dans l'air augmente (irrigation, pluie, changement de la masse d'air) d'où une élévation de p = P(Tr) ; HR augmente.
- L'augmentation de l'humidité relative HR ne signifie pas toujours un enrichissement de l'air en vapeur d'eau : par exemple, un même volume d'air à 18°C ayant une HR de 60% contient plus de vapeur d'eau que le même volume à – 5°C dont l'HR est de 80% (cf. tab. 2). De même deux valeurs égales d'HR ne correspondent pas nécessairement à une même quantité de vapeur d'eau dans l'air (cf. tab. 2). Pour être certain de conclure sur l'enrichissement ou l'appauvrissement en eau de l'air à partir de la comparaison des valeurs de HR, il faut que la comparaison se fasse à une même température de l'air.

Cas	Conditions	Températures en °C	Humidité absolue ou quantité d'eau dans l'air en g d'eau par kg d'air sec
A	A l'extérieur en hiver : HR = 80%	- 5°C	2,1
B	Dans un local : HR = 60%	18°C	7,8
C	Dans un local : HR = 60%	20°C	8,8
D	A l'extérieur, en été : HR = 70%	25°C	14,0

Tableau 2. *Exemples de valeurs d'humidité relative (ou degré hygrométrique) à différentes températures et dans différents cas (de A à D). Les cas illustrés dans ce tableau sont resitués figure 16. On remarquera ; i) que plus l'air est froid plus une même valeur de HR peut être obtenue avec une quantité d'eau faible ; ii) qu'une augmentation de l'humidité relative HR ne signifie pas toujours un enrichissement de l'air en vapeur d'eau : comparer le premier cas (A) avec les autres (B, C, et D). On retiendra que l'on ne peut comparer des HR (pour en conclure que l'air est plus humide ou plus sec dans un lieu que dans un autre) que si la température est la même dans les cas comparés. Source : http://energie.wallonie.be/energieplus.*

Remarque
Le fait que l'air humide est plus léger (on devrait dire moins dense) que l'air sec semble parfois aller à l'encontre du « bon sens ». Pour comprendre pourquoi ce n'est pas le cas, on peut se rapporter à la loi des gaz parfaits (équat. 2). Celle-ci indique qu'à une même pression et pour une même température, un volume donné de gaz contient le même nombre (n) de molécules d'un même gaz ou de plusieurs. Si donc on ajoute quelques moles d'eau à un volume donné d'air, pour que la pression ne change pas, le même nombre total de moles d'oxygène et d'azote doit être retiré. Avec un poids molaire de 0,018 kg par mole, la mole d'eau pèse moins que les moles qu'elle remplace : 0,032 kg par mole pour les molécules d'oxygène O_2 et 0, 028 kg par mole pour les molécules d'azote N_2. La densité du volume d'air humide est donc inférieure à celle du même volume d'air plus sec. On peut retenir qu'aux températures ordinaires, même dans un air saturé en vapeur d'eau, l'eau ne représente qu'à peu près 2 ou 3% des molécules présentes ou de la masse d'air : par conséquent il en est de même des pressions partielles de la vapeur d'eau.

Application : quelle est la masse de vapeur d'eau contenue dans 1m³ d'air à 20°C et dont l' HR est de 50% ?
C'est encore un cas d'utilisation de l'équation 2 des gaz parfaits, légèrement modifiée pour convertir le nombre de moles de vapeur d'eau (n) en masse (mv) :

n = masse totale de vapeur d'eau, mv / masse molaire de la vapeur d'eau, M_v

Il faut commencer par déterminer à quelle pression de vapeur d'eau correspond une HR de l'air de 50% à 20°C. Les tables de vapeur saturante P en fonction de la température donnent $P(T_{20})$ = 2339 Pa ; donc pour une HR = 50% la pression de vapeur est 1169,5 Pa. On peut maintenant appliquer la relation 6 (en faisant attention aux unités !). On obtient la valeur de la masse d'eau, mv, en prenant pour valeur de RT à 20°C, RT= 2437 m^3 Pa $mole^{-1}$.

$$m_v = \frac{PVM_{mol}}{RT} = \frac{1169,5x1x18x10^{-3}}{2437} = 8,6310^{-3}\ kg = 8,63\ g$$

Sachant qu'un m³ d'air sec à 20°C pèse 1,204 kg, rapportée non plus au volume mais à 1kg d'air sec, la quantité de vapeur d'eau dans 1 kg d'air sec est donc de 8,638/1, 204 = 7,17 g. C'est à peu près la valeur donnée par la fig.16. On retrouve aussi la donnée déjà signalée : la vapeur d'eau dans l'air ne représente qu'environ 1% de la masse de l'air dont les trois gaz principaux (azote, oxygène, et argon) représentent plus de 99%. Cependant la quantité de vapeur d'eau dans l'air est très variable, celle de l'argon non. Quant au gaz carbonique, sa « teneur » est exprimée, le plus souvent, en partie par millions (ppm) en volume : la valeur actuelle est de 380 ppm soit donc, grossièrement, dix fois moins que la vapeur d'eau.

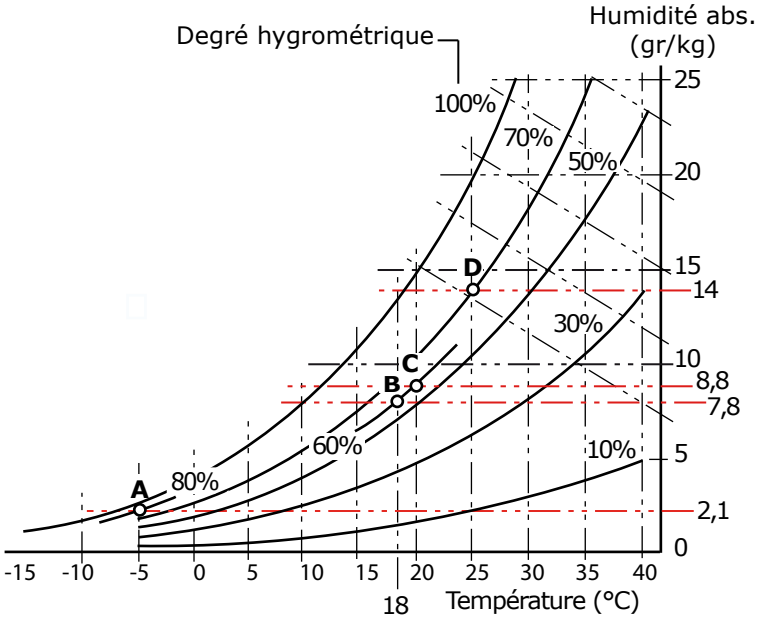


Figure 16. *Diagramme donnant pour différentes températures de l'air, la correspondance entre humidité relative HR) ou degré hygrométrique de l'air (exprimés en %) et humidité absolue. L'humidité absolue est la quantité de vapeur d'eau dans l'air ; elle s'exprime en grammes d'eau par kilo d'air sec. Les cas illustrés dans le tableau 2 sont situés dans ce diagramme (mêmes lettres A à D). On voit que plus l'air est chaud, plus une même HR correspond à des valeurs importantes d'eau dans l'air : par exemple, cas B, une humidité de 60% correspond à 7,8 grammes d'eau vapeur par kilo d'air sec mais à 8,8 grammes si l'air est à 20°C.*
Source : http//énergie.wallonie.be/energieplus.

III.4 L'état liquide : l'eau, un liquide très particulier

L'état liquide possède certaines des propriétés la rapprochant de l'état gazeux et d'autres de l'état solide.
Comme l'état gazeux, l'état liquide est soumis à l'agitation thermique qui confère aux molécules des mouvements désordonnés, très rapides et incessants : c'est le mouvement brownien, découvert en 1827 par Brown (cf.p.6 note 9), en suivant au microscope les mouvements de grains de pollen dispersés à la surface de l'eau. Comme l'état solide, l'état liquide est un état dit condensé c'est-à-dire que les molécules restent voisines les unes des autres, plus ou moins « tassées ». Néanmoins les molécules d'eau conservent une certaine mobilité à très courte distance et forment entre elles, grâce aux liaisons H, des associations extrêmement éphémères mais toujours recommencées, comme signalé plus haut. Cet arrangement a deux conséquences : d'une part, un liquide, comme un gaz, n'a pas de forme propre ; d'autre part, cette très grande proximité des molécules fait qu'un liquide est pratiquement incompressible (le doublement de pression de 1 à 2 bars ne réduit le volume de l'eau que de 0,01%). Cette quasi incompressibilité fait que l'eau transmet les pressions. Nous verrons que cette propriété est essentielle pour comprendre les mouvements de l'eau à travers le végétal (chap. xx)
Des trois états de la matière, l'état liquide est celui qui est le plus difficile à comprendre à partir des interactions moléculaires. On ne sait d'ailleurs pas encore décrire d'une façon précise et satisfaisante, sur une échelle de temps un peu longue, les positions dynamiques de ne serait-ce que quelques milliers de molécules d'eau. Pour notre propos, disons qu'à un instant donné, toutes les molécules d'eau sont liées car le nombre de liaisons H est très grand. Mais, dans une masse liquide, il y a des régions plus denses que d'autres, dans lesquelles se constituent des sortes d'amas particuliers. Ceux-ci n'ont pas de cohérence, en ce sens qu'ils ne se maintiennent pas dans le temps, mais changent continûment, toutes les picosecondes (10^{-12} s) environ. En moyenne une molécule d'eau est toujours entourée de 4 à 5 molécules d'eau. Ce nombre s'abaisse avec la température, approchant 4 qui est la valeur pour la glace (fig. 3b).
Lorsque la température augmente, deux effets contraires interagissent. D'une part, l'agitation thermique dilate l'eau, ce qui tend à faire diminuer sa densité. D'autre part, le nombre de liaisons H décroît ce qui tend à rapprocher les molécules et ainsi à faire croître la densité. Le résultat global est en faveur d'une augmentation de densité entre 0°C et 3 ,8°C en raison du nombre important de liaisons H rompues (la structure de la glace s'effondrant), et d'une diminution de densité au-delà de 3,8°C, l'agitation thermique l'emportant (fig. 17). Autrement dit contrairement à l'immense variété des corps, solides, liquides ou gaz qui se dilatent quand on les chauffe, l'eau au contraire se contracte quand on la chauffe entre 0°C et 3 ,8°C. A cette température de 3,8°C, elle est donc plus dense qu'à 0°C.

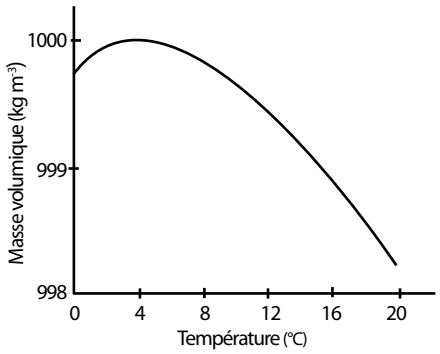


Figure 17. *Variation de la densité (ou masse volumique) de l'eau avec la température, entre 0 et 20°C. La résultante des forces attractives (interactions moléculaires et liaisons H) et répulsives (agitation thermique) entre les molécules d'eau explique les variations de densité de l'eau liquide en fonction de la température. On remarquera le maximum de densité à 4°C (en fait 3, 8°C) suivi de la chute de cette densité de quelques décigrammes (999,97kg m^{-3} à 4°C, et 999,84 à 0°C). Par ailleurs à partir de 4°C environ, la densité de l'eau diminue constamment avec l'augmentation de la température. Voir aussi la fig. 29. Attention à l'effet « dilatation » de l'axe des densités. D'après Kane et Sternheim, 1986.*

- Quelques propriétés physico-chimiques de l'eau liquide

L'eau liquide possède un grand nombre de propriétés chimiques, en particulier liées à l'agencement de ses molécules. Ces propriétés ne sont pas développées ici du fait de l'orientation de cet ouvrage. Elles jouent cependant un rôle essentiel dans la physiologie des plantes. Les plus importantes sont donc rapidement présentées ci-dessous. On trouvera dans les ouvrages de biochimie et de biologie cellulaire des développements plus amples à leur propos.

Viscosité

Cette propriété des fluides sera examinée dans la chapitre IV. Elle est citée ici simplement en tant que propriété de l'eau liquide.
La viscosité est une espèce de résistance à l'écoulement ; c'est le contraire de la fluidité. Un liquide qui s'écoule facilement a une faible viscosité : c'est le cas de l'essence. Les huiles, le miel, par contre s'écoulent plus difficilement : leur viscosité est forte. La viscosité traduit donc la plus ou moins grande facilité d'un fluide à l'écoulement ; elle est liée à la dissipation d'énergie par frottement au sein du fluide. Ces frottements dépendent de l'existence et de la nature des interactions moléculaires (donc des liaisons H), de la grosseur des molécules constitutives du fluide (en général les grosses molécules se dégagent difficilement les unes des autres) et de la température.
La viscosité et ses variations selon la température sont des particularités très importantes pour les plantes. (voir chap. XX). Cette viscosité décroît avec l'augmentation de la température de façon importante : ainsi pour l'eau, elle chute de plus de 45% entre 5°C et 30°C (fig. 18). Comme on le verra au chapitre xx, ce fait a une grande importance pour l'absorption racinaire.

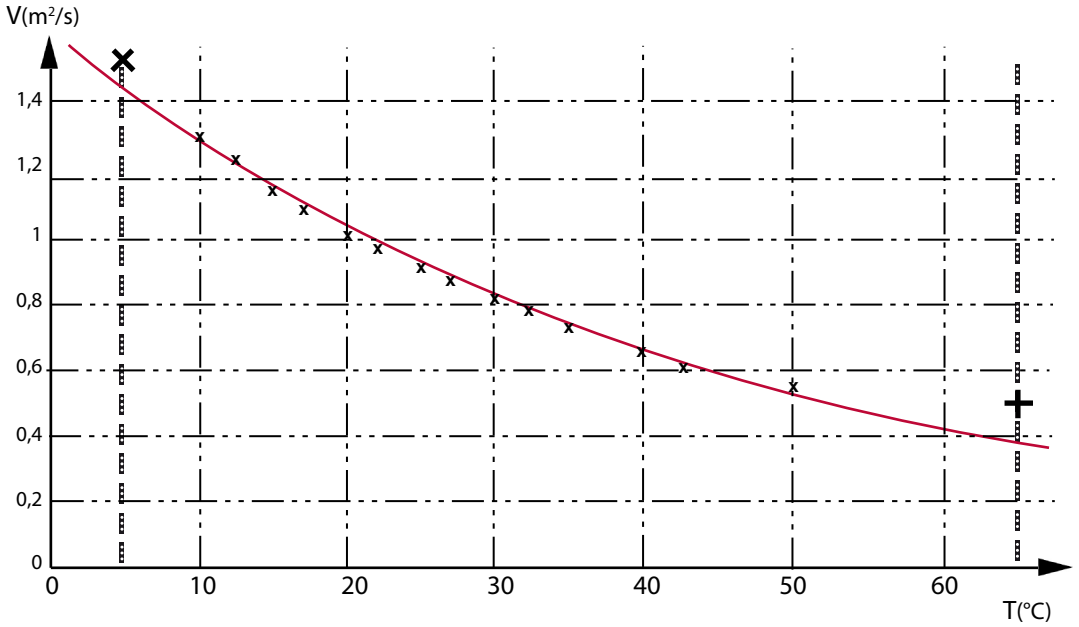


Figure 18. *Variation de la viscosité de l'eau avec la température. La viscosité traduit la plus ou moins grande facilité d'un liquide à s'écouler : par exemple le miel est bien plus visqueux que l'eau. On voit que cette viscosité (il s'agit de la viscosité dynamique exprimée en 10^{-6} m^2s^{-1}) décroît de façon très importante avec la température. Elle joue un rôle non négligeable dans l'absorption racinaire (chap. xx). Source : www.ac-nancy-metz.fr/enseign/physique/*

Solubilité des gaz dans l'eau

La solubilité d'un gaz dans un liquide (appelé dans ce cas solvant) dépend de quatre facteurs : la nature du gaz dissous, celle du solvant, de la température et de la pression. La solubilité met en jeu des forces d'attraction ou de répulsion entre les molécules du solvant et du soluté. Elle décroît avec l'augmentation de la température qui met en jeu des forces de répulsion (agitation thermique) cassant les liaisons gaz-solvant. La solubilité des gaz dans l'eau augmente au contraire avec la pression.

Le tableau 3 donne quelques valeurs de solubilité de gaz courants dans l'eau à différentes températures. On remarquera : i) la grande solubilité du gaz carbonique par rapport à l'oxygène et celle extrêmement élevée de l'ammoniac ; ii) la décroissance de la solubilité avec l'augmentation de température. iii) la faible solubilité de l'air, et des gaz qui le constituent. On verra au (chap.xx) les conséquences de cette solubilité à propos de la composition de la sève « brute » en provenance du sol.

Nature du gaz dissous	0°C	20°C
Hydrogène (H2)	0, 0215	0,01820
Oxygène (O2)	0, 0489	0,0310
Gaz carbonique (CO2)	1, 7130	0,8780
Azote (N2)	0,0235	0, 0154
Ammoniac (NH3)	1049	730
Air	0,0288	0,0187

Tableau 3. *Exemples de valeurs de solubilité de quelques gaz dans l'eau à deux températures. Les chiffres sont en litres de gaz dissous par litre d'eau à la pression atmosphérique. On notera i) la faible solubilité de l'air et des gaz qui le constituent. ii) la très grande solubilité de l'ammoniac (donnée ici pour montrer la gamme très étendue des solubilités possibles). iii) la décroissance de la solubilité avec la température. D'après Kiréev, 1975*

Solubilité des solides dans l'eau

L'eau est un des solvants les plus efficaces pour dissoudre les composés ioniques ou polaires du fait de la capacité de ses molécules à s'entourer d'autres molécules chargées électriquement (cf. §II.3), en particulier les ions (fig. 9 et 19). C'est vrai aussi pour un très grand nombre d'autres corps chimiques comportant des radicaux capables de former des liaisons H avec l'eau. Par exemple le saccharose, (sucre de table) comporte des radicaux appelés groupes hydroxyles (OH^-). Plongé dans l'eau il va rapidement se dissoudre c'est-à-dire être complètement entouré de molécules d'eau qui vont créer des liaisons H avec ses groupes hydroxyles. Cette espèce de coque hydratée que forme ainsi l'eau autour des molécules de saccharose empêche des agrégats de sucre de s'édifier. C'est donc bien cette possibilité de former des liaisons hydrogène avec l'eau qui fait la différence entre les molécules polaires « hydrophiles » et les molécules

non polaires « hydrophobes » comme les huiles. Un grand nombre de macromolécules biologiques polaires en solution (protéines, sucres, acides nucléiques) sont donc entourées par des molécules d'eau qui forment autour d'elles un volume « d'hydratation » plus ou moins important. Ces molécules d'eau sont dissociées de l'eau en tant que solvant puisqu'elles sont associées aux macromolécules[12].

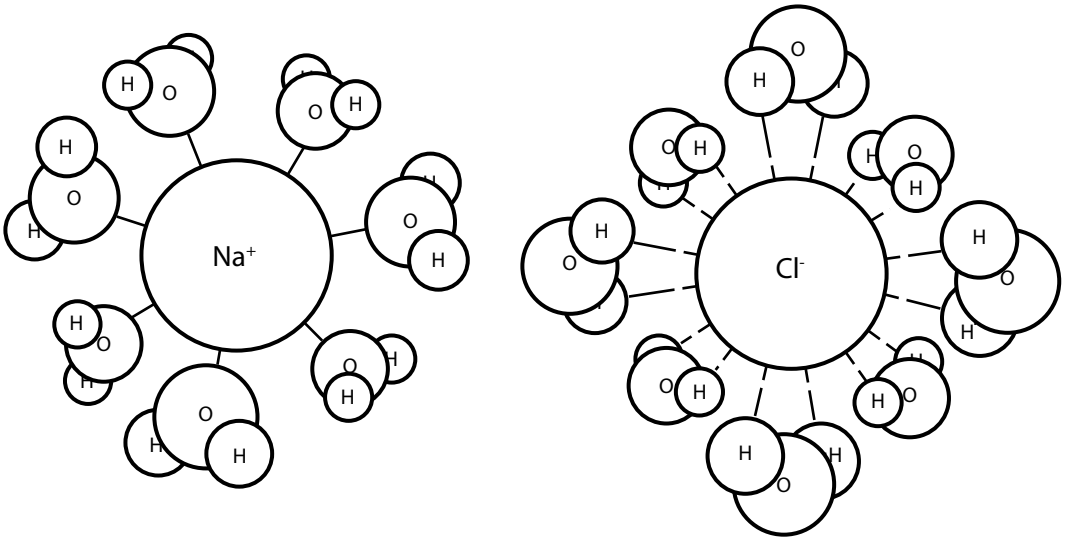


Figure 19. *Schéma montrant le rôle de l'eau en tant que solvant. Exemple d'une solution de chlorure de sodium. Les ions chlore (Cl-) et sodium (Na+), sont entourés par une couche d'hydratation formée de molécules d'eau dont l'orientation dépend de la nature, anion (chargé négativement) ou cation (chargé positivement) de l'ion. Voir aussi fig.11.*

Contrairement aux gaz, la solubilité des solides augmente généralement avec la température mais il existe de nombreuses exceptions : la solubilité de certains corps peut en effet décroître avec la température ou même ne varier que très peu avec elle (c'est la cas pour le chlorure de sodium Na Cl).
Le tableau 4 donne des exemples de solubilité dans l'eau de quelques corps chimiques.

Soluté	Solubilité en grammes par litre	Température
Chlorure de sodium	365	0°C ; 384 à 80°C
Iodure de sodium	1840	25°C
Sulfate de cuivre	316	0°C
Saccharose	1790	0°C ; 1970 à 20°C
Urée	780	0°C

Tableau 4. *Exemples de solubilité de quelques solides dans l'eau. On remarquera l'extrême solubilité de certains corps comme le iodure de sodium et le saccharose. En général contrairement à ce qui se passe pour les gaz, la solubilité des solides augmente en général, quoique légèrement, avec la température. Sources : Kirèev, Wikipedia*

L'eau a une chaleur spécifique (ou capacité thermique massique) élevée.
La chaleur spécifique (ou chaleur massique) c, d'un corps, est la quantité de chaleur nécessaire pour élever d'un degré Celsius (ou Kelvin) la température de l'unité de masse de ce corps. On peut dire aussi qu'elle rend compte de la capacité d'un corps à stocker de la chaleur. La chaleur spécifique de l'eau est de c = 4185 J kg^{-1} K^{-1} à 0°C ou (273 °K) : elle s'exprime donc en joules par kilogramme et par degré Celsius ou Kelvin. Cette définition est celle du Système International de mesures. Il ne s'agit pas d'une quantité de chaleur (telles des calories par exemple) mais de son équivalent en unités de travail le joule (1 calorie = 4,185 Joule). On peut cependant exprimer cette chaleur spécifique d'une façon équivalente mais plus concrète : c'est le nombre de calories nécessaires pour faire varier de 1 degré (Celsius ou Kelvin) la température de 1 kilogramme d'eau à 0°C. Exprimée en calories, c vaut 1000 : il faut donc 1000 calories pour élever 1 kilogramme d'eau de 1 degré. Cette valeur est élevée par rapport aux valeurs de chaleur spécifiques d'autres corps ; elle est en relation avec le fait qu'il faut briser des liaisons H pour élever la température. La chaleur spécifique varie légèrement avec la température et la pression mais plus encore avec l'état physique. Ainsi la chaleur spécifique de la

12 Une même molécule de protéine peut avoir à la fois un centre hydrophobe, où l'eau ne pénètre pas et une surface hydrophile où sont disposées des molécules d'eau.

glace n'est plus que c = 500 calories par kilogramme de glace (de 0 à -10°C) soit encore 2089 J kg^{-1} K^{-1}.
Cette valeur importante de la chaleur spécifique permet à l'eau de « stocker » la chaleur et du même coup d'atténuer les variations de température : s'il faut fournir beaucoup de chaleur pour élever la température de l'eau liquide, inversement cette eau pourra en restituer beaucoup sans baisse importante de sa température propre. Ainsi s'explique le rôle tampon que joue la mer sur les climats côtiers.

Ionisation de l'eau, pH d'une solution aqueuse[13]
L'eau pure, même distillée, conduit le courant électrique ; cela signifie que des ions sont présents. Ceux-ci proviennent de la dissociation d'une infime proportion de molécules d'eau selon le schéma ci-dessous :

$$H_2O \text{ <--> } H^+ + OH^- \qquad \text{réaction 1}$$

H^+ est un proton et OH^- est un hydroxyde.

La dissociation d'une molécule d'eau consiste en la rupture de l'une des liaisons H-O. L'ion H^+ (ou proton) formé se combine rapidement avec une molécule d'eau pour former un ion hydronium, H3 O+. On peut donc aussi écrire la dissociation de l'eau sous la forme ci-dessous (appelée autoprotolyse de l'eau) bien qu'on convienne cependant de raisonner en concentration de protons H^+.

$$2\ H_2O \text{ <--> } H_3O^+ + OH^- \qquad \text{réaction 1 bis}$$

Ici l'eau se comporte comme une base. H_3O^+ est l'ion hydronium ; OH^- l'ion hydroxyde.
On voit donc que suivant le contexte, l'eau peut se comporter soit comme une base soit comme un acide. Pour cette raison on dit que la molécule d'eau est amphotère.

Remarque. Les écritures H_3O^+, H^+, etc., sont des écritures conventionnelles. Tous les ions présents dans une solution sont « solvatés » c'est-à-dire liés à un nombre plus ou moins grand de molécules d'eau. Les réactions 1 et 1bis sont donc équivalentes pour la définition du pH.
Dans l'eau (très) pure, les deux ions, proton H^+ et hydroxyde OH^- sont en concentrations égales, conformément au fait que, globalement, l'eau est électriquement neutre. Les mesures montrent que, dans ces conditions, la concentration de chacun de ces ions est de 10^{-7} moles par litre à 25 °C. Donc dans l'eau très pure :

$$[OH^-] = [H_3O^+] = 10^{-7} \text{ mol litre-1 à 25°C ou } [H_3O^+].\ [OH\text{-}] = 10^{-14} = Ke$$

Ke est appelé produit ionique de l'eau ; sa valeur change avec la température

Dans l'eau pure il y a donc autant d'ions positifs (ou cations) que d'ions négatifs (ou anions). Cette situation se caractérise en disant que le « pH » ou (potentiel hydrogène) de l'eau est neutre, la définition du pH étant la suivante :
On appelle pH[14] d'une solution aqueuse l'opposé du logarithme décimal de la concentration en cations H^+, exprimée en moles par litre :

$$pH = \log\ (1/[H_3O^+] = \text{colog}\ [H_3O^+] = -\log [H_3O^+]$$

Pour l'eau pure à 25°C, le pH est égal à - log 10^{-7} = 7. Pour des solutions contenant des ions positifs et négatifs en quantités inégales (par exemple une solution d'acide chlorhydrique, de soude ou d'ammoniac), le pH ne sera plus neutre, mais « acide » ou « basique ». Sa valeur sera différente de 7. Les solutions acides libèrent des ions H^+. On peut en effet dire qu'un acide est une substance qui se dissocie dans l'eau en donnant des ions H^+. Une base est au contraire une substance qui se dissocie dans l'eau en donnant des ions OH^- . Dans les solutions acides, la concentration en H^+ est donc plus grande que dans l'eau pure ; cette concentration augmente avec l'acidité : les valeurs du pH sont inférieures à 7 (attention, le pH diminue quand la concentration en H^+ augmente). Contrairement aux solutions acides, les solutions basiques (on dit aussi alcalines) fixent (plus ou moins complètement) les ions H^+ (Arnaud 2002). Ceux-ci ne sont plus tous libres, comme dans l'eau pure. En conséquence, dans les solutions basiques les concentrations en H+ sont plus petites que dans l'eau pure. Elles diminuent au fur et à mesure que l'alcalinité augmente, une base forte fixant plus de protons H^+ qu'une base faible. Les valeurs du pH sont donc supérieures à 7 (fig. 20).
L'échelle des pH pour les solutions aqueuses est pratiquement limitée à l'intervalle 0-14[15]. Quand une solution devient 10 fois plus acide son pH diminue d'une unité ; si elle devient 100 fois plus acide, le pH diminue de 2 unités.

13 La définition des acides et bases faite ici est rudimentaire.
14 C'est le chimiste danois P. Sorensen (1868-1939) qui a proposé cette notation logarithmique plus commode que l'usage des puissances de 10. Le signe «-» a pour but de donner des valeurs positives au pH. C'est plus facile à manier.
15 L'explication de ces limites sort du cadre de ce livre.

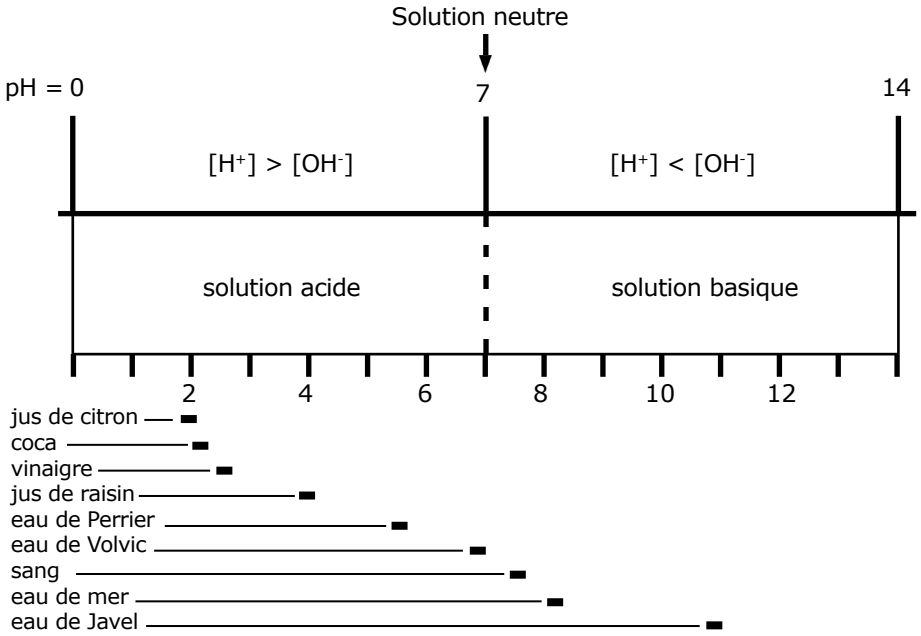


Figure 20. *Echelle de pH de l'eau ou d'une solution. Dans une solution, mais aussi dans l'eau pure, il y a toujours des molécules d'eau dissociées en ions H^+ (appelés protons) et OH^- (appelés hydroxydes). Dans l'eau pure la concentration de ces deux ions est la même : l'eau est « neutre » c'est à dire ni acide ni basique. Au contraire dans une solution « acide » il y aura plus de protons que dans l'eau pure, car les solutions acides libèrent des protons : leur concentration est donc supérieure à celle de l'eau pure. Par contre, dans une solution basique, la concentration des ions H+ est inférieure à celle de l'eau pure. Le pH est une grandeur fonction de cette concentration des ions H+ ou protons, par conséquent une mesure du caractère acide ou basique d'une solution. Il est égal à l'inverse du logarithme de la concentration en protons. Ainsi, plus il y a de protons plus le pH est faible et la solution acide ; moins il y a de protons, plus la solution est basique et plus le pH est grand. Quelques exemples de pH sont données. Source : e.m.c.2.free.fr.*

La capacité de l'eau à transporter les protons H^+ est très importante du point de vue biologique. Ceux-ci jouent un rôle essentiel dans tout le fonctionnement du vivant donc en physiologie végétale. Ils interviennent dans de nombreuses réactions chimiques (les réactions acido-basiques) et dans des processus biologiques tels que l'action des enzymes et les échanges cellulaires. Ainsi par exemple, il existe des protéines spéciales (appelées pompes à protons) qui fonctionnent de façon à enrichir les cellules en protons. Aujourd'hui, on ne sait pas encore expliquer d'une façon sûre par quels mécanismes les protons diffusent dans l'eau, même si l'on sait que ce sont les espèces chimiques qui diffusent le plus rapidement.

Remarque. Il existe dans l'eau une très grande variété d'ions, principalement des ions positifs (H_3O^+), (H_5O^{2+}), H_7O^{3+}), des protons hydratés, des agrégats (ou « clusters ») négatifs $(H_2O)^{-n}$ ou neutres $(H_2O)^n$. L'eau contient donc un très grand nombre d'espèces chimiques neutres ou chargées, combinaisons diverses des deux seuls atomes d'hydrogène et d'oxygène, dont on est encore loin d'avoir analysé le comportement avec précision. Il n'est donc pas étonnant que bien des propriétés de l'eau nous échappent encore.

III.5 Pression dans un gaz et dans un liquide

■■■ Généralités

Quand on parle de pression, on pense souvent à une force qui s'exerce contre quelque chose, par exemple un gaz sur les parois d'une enceinte. De même si nous tirons un objet nous exerçons une force sur lui. Les forces sont caractérisées par une grandeur et une direction.

La pression et la force sont deux grandeurs physiques distinctes, qui sont cependant liées en ce sens que la pression est une force appliquée par unité de surface.

$$\text{Pression} = \frac{\text{Force}}{\text{Surface}} \Rightarrow P = \frac{F}{S} \qquad \text{équat .9}$$

F = Force (MLT^{-2} ; newtons)
S = Surface (L^2 ; m^2)
P= Pression ($ML^{-1}T^{-2}$; pascals)

Dans le Système International, les forces s'expriment en newtons (abréviation N) : un newton est la force capable de communiquer à une masse de 1 kilogramme une augmentation de vitesse de 1 mètre par seconde chaque seconde.

Remarque. Il existe une différence importante entre les fluides et les solides en ce qui concerne les forces et des pressions. Les solides (indéformables) transmettent intégralement les forces alors que les liquides transmettent intégralement les pressions (fig. 21). Cette figure fournit l'occasion de rappeler la différence entre masse et poids qui va être utilisée ci-dessous.

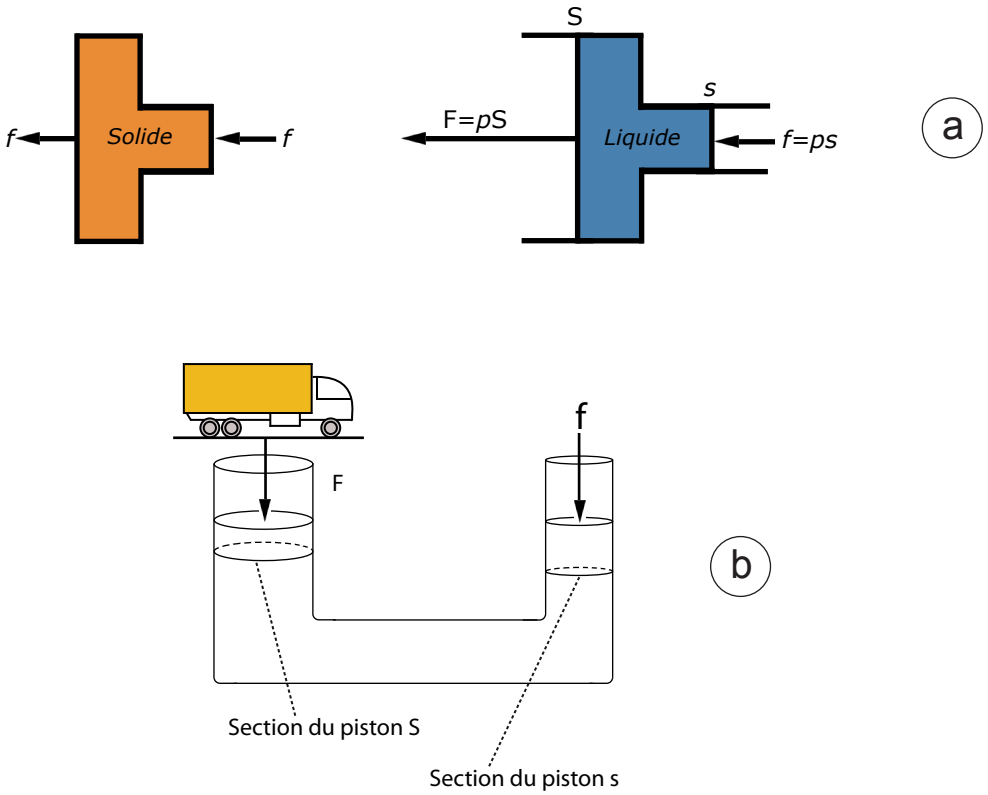


Figure 21. *Différences entre les solides et les liquides vis-à-vis des pressions : les solides rigides transmettent les forces, les liquides transmettent les pressions. a) En poussant le solide de droite avec une force f, celle-ci est transmise de l'autre côté ; par contre si, entre les deux faces d'un dispositif de même forme mais contenant un liquide, on pousse avec la même force f sur le petit piston de surface s, on génère au niveau du piston S (S> s) une force supérieure, proportionnelle à S : c'est le principe du vérin (ou cric) hydraulique illustré en b.) b) Principe du vérin (ou cric) hydraulique utilisé pour soulever un objet lourd : la force qu'il est possible d'exercer pour soulever un poids est proportionnelle au rapport des surfaces : F = f (S/s). Ainsi, si le rapport des surfaces est de 1 à 100, en appuyant sur le piston s avec une force de 20 « kilos » (on devrait dire 20 N), on peut en principe soulever 2000 kilos. D'après Curie, 1961, et Kane et Sternheim, 1986, modifiés.*

La masse d'un objet correspond à la quantité de matière qu'il contient. Elle se mesure avec une balance, en kilogrammes par exemple ; elle est indépendante du lieu. Le poids d'un objet dépend, lui, du lieu : sur la lune, on le sait, l'accélération de la pesanteur est bien inférieure à celle de la Terre et le poids d'une même masse y est donc moindre que sur la Terre. Une même masse n'a donc pas le même poids sur la Terre ou sur une autre planète. Le poids est une force ; il se mesure avec un dynamomètre[16]. L'unité de poids est le Newton défini ci-dessus. Poids et masse sont reliés par une grandeur physique fondamentale, « l'accélération de la pesanteur », g :

$$\text{Poids} = Mg \qquad \text{équat.10}$$

Poids = force exercée par la masse M (MLT^{-2}, newtons)
M = masse (M, kilogramme)
g = accélération de la pesanteur (LT^{-2}, ms^{-2}) = 9,81 ms^{-2}

L'accélération de la pesanteur, g, rend compte du fait qu'un corps de masse m, soumis à une accélération, g, génère une force égale à son poids. De même l'équation 10 montre que le rapport du poids d'un corps sur sa masse est égal à l'accélération de la pesanteur. Autrement dit une même masse peut correspondre à plusieurs poids selon la valeur de la gravité : ainsi un même objet « pèse moins lourd » sur la Lune que sur la Terre.
C'est par abus de langage que l'on parle de poids en kilos ou en grammes. On devrait dire « masse » de tant de kilos

16 Un dynamomètre est un appareil de mesure d'une force. Il utilise souvent un ressort (cas d'un modèle basique) qui se déforme en fonction de la force à laquelle il est soumis.

ou grammes.
Dans la figure 21b la masse M du camion produit une force F dirigée vers le bas, égale au produit Mg :

$$\text{Poids} = F = Mg \qquad \text{équat.10'}$$

A son tour cette force exerce sur le piston de section S une pression P, donnée par la relation 9 ci-dessus.

Application. Calculer la pression exercée par une personne de 65 kg sur le sol, quand elle est chaussée de chaussures habituelles avec une surface de semelle de 250cm^2 en contact avec le sol, ou de patins à glace offrant une surface totale de 20 cm^2 (1cm^2 = 1x10^{-4}m^2).
La force verticale F qu'exerce un objet de masse m à la surface de la terre est donnée par la relation 10' ci-dessus. Cette force F exercée par la personne est F = 65 x 9,81 = 6,4 x 10^2 N. Elle est la même quelles que soient les chaussures portées. Les pressions exercées, elles diffèrent avec la surface :
- avec les chaussures normales : P1 = 6,4 x10^2/250 x 10^{-4} = 25600 Pa (ou 0,25 atm)
- avec les patins à glace : P2 = 6,4x10^2/ 20x 0^{-4} = 320000 Pa (ou 3,16 atm).

■■■ Pression dans un gaz
On peut enfermer une certaine quantité de gaz dans une enceinte. Pour une température donnée, ce gaz a une pression donnée (voir équation 6), laquelle peut être déterminée à l'aide d'un manomètre. Si l'on dispose d'une pompe on va pouvoir extraire du gaz de cette enceinte. Plus on extrait du gaz plus la pression de ce gaz baisse. Si l'on dispose d'une pompe à vide très puissante on va pouvoir « faire le vide » c'est-à-dire en fait s'approcher d'une pression nulle laquelle ne pourrait être atteinte que s'il ne restait aucune molécule de gaz dans l'enceinte. Cette pression nulle est par conséquent une limite de pression pour un gaz.
La pression dans un gaz est analogue à la pression dans un liquide, la seule différence majeure étant la différence de densité (ou de masse volumique), bien plus faible d'un gaz. Si donc on refait l'expérience de la figure 22 en remplaçant le liquide par un gaz dans une enceinte fermée, on retrouve les résultats vus pour un liquide (fig. 24) : la pression est la même dans un même plan et il existe une différence des pression entre deux plans situés séparés par une certaine distance ; cependant pour un gaz, du fait de la valeur très faible de la masse volumique la différence de pression entre deux niveaux (cf. équat. 11) cette différence de pression due à la hauteur (Δh, fig. 24) est souvent négligeable, sauf sur des hauteurs importantes[17]. Le cas C de la figure 22 ne peut être transposé sans donner une précision de plus : soit les parois de l'enceinte où se trouve le gaz sont rigides et la pression extérieure n'a pas d'effet, soit il y a une communication entre l'enceinte et l'extérieur et dans ce cas, la pression p va changer.

Figure 22 page suivante...

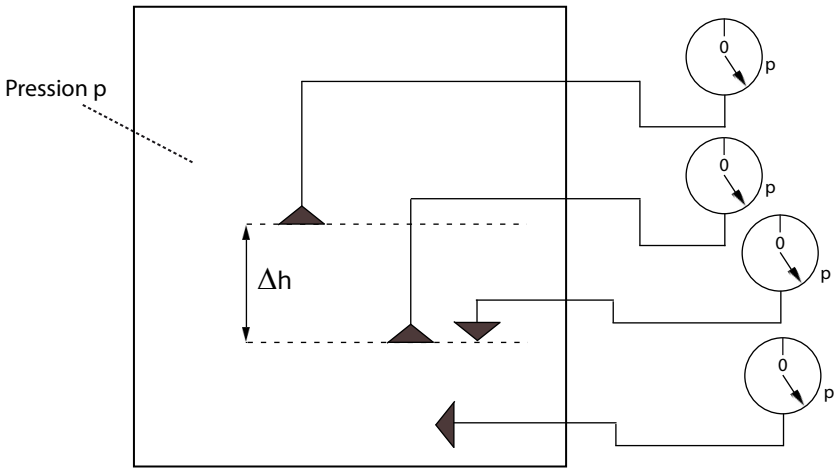


Figure 24. *Mise en évidence de la propriété d'un gaz vis à vis de la pression. Si dans une enceinte fermée on place un capteur de pression, quelles que soient son orientation et sa hauteur, la pression qu'il mesure est toujours la même. Conclusion : dans un volume fermé de gaz, la pression est la même partout. Comparer avec la même expérience faite avec un liquide, figure 22.*

17 C'est le cas de la pression atmosphérique qui diminue en fonction de la hauteur au dessus du sol principalement du fait de la diminution du poids de la colonne d'air en fonction de la hauteur.

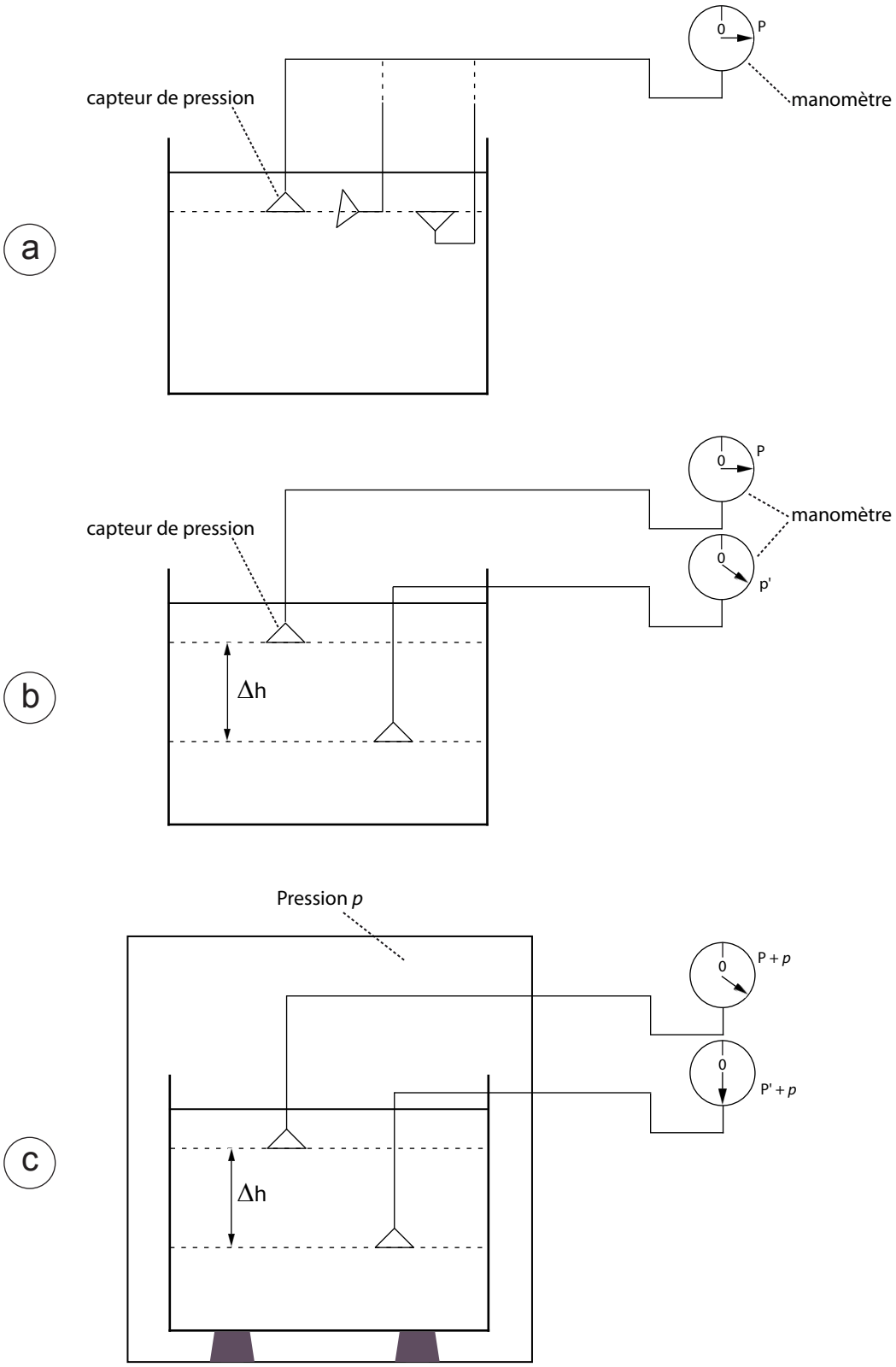


Figure 22. *Mise en évidence des principales propriétés d'un liquide vis à vis de la pression. On dispose un capteur de pression relié à un manomètre pour mesurer la pression à différents emplacements dans le volume d'eau. a). On déplace le capteur dans un même plan en le tournant dans toutes les positions possibles : la pression ne change pas. Elle s'exerce donc dans toutes les directions. b) On dispose de deux capteurs que l'on place à deux niveaux différents dans l'eau : on constate que la pression est d'autant plus importante qu'on est loin de la surface d'une part, et que la différence de pression entre deux niveaux est proportionnelle à la différence de hauteur entre ces deux niveaux d'autre part. c) On met le récipient plein d'eau dans un conteneur fermé dans lequel on monte la pression d'une valeur p au-dessus de la pression atmosphérique. On retrouve les résultats précédents mais les valeurs de pression sont toutes augmentées de la valeur p. Conclusion : les liquides comme les gaz transmettent les pressions.*

La pression d'un gaz peut se mesurer à l'aide d'un manomètre très simple, reposant sur les deux propriétés des liquides vues précédemment : égalité de la pression sur un même plan horizontal et différence de pression proportionnelle à la hauteur séparant deux plans. Le principe de la mesure repose sur ces deux propriétés des liquides.

Le dispositif est le suivant (fig. 25) : un récipient qui contient un gaz dont on veut déterminer la pression P, est relié à un tube en « U » contenant un liquide de densité □ connue. La branche de gauche est reliée au récipient, la branche de droite est ouverte à l'air libre : elle subit donc la pression atmosphérique. Calculons la pression dans chaque branche, en prenant le bas du tube en U comme référence. A l'équilibre, les niveaux sont fixes et la pression est la même dans chaque branche. En mesurant les hauteurs à partir du bas du tube en U et en appliquant la relation 11' on a :

- branche de gauche : $P_{gauche} = P + \rho g h_1$
- branche de droite : $P_{droit} = P_{atm} + \rho g h_2$

A l'équilibre ces deux quantités sont égales donc $P = P_{atm} + \rho g(h2 - h1) = P_{atm} + \rho g h$

La pression P mesurée (au-dessus de la pression atmosphérique) est donnée par la différence de hauteur d'eau h.

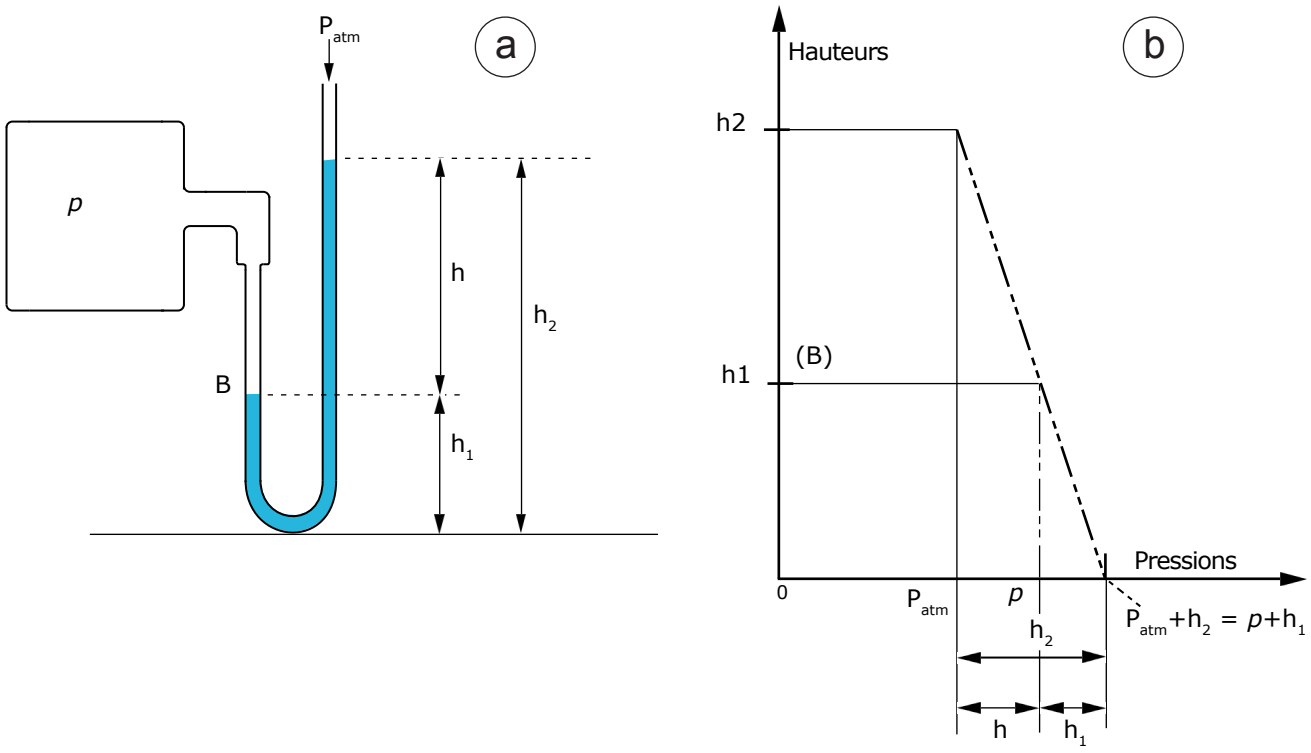


Figure 25. *Principe de la mesure des pressions à l'aide d'un manomètre en U. a) Le récipient qui contient le gaz dont on veut déterminer la pression P est relié à un tube en U, contenant un liquide dont on connaît la densité. Si les pressions étaient égales dans chacune des branches du tube, le niveau du liquide serait le même dans les deux branches. Le fait qu'il soit plus haut dans la branche de droite indique que la pression P est supérieure à la pression atmosphérique d'une valeur (h) proportionnelle à la différence de niveau du liquide entre les deux branches. b) Profils des pressions dans les deux branches à l'équilibre. Plus d'explications dans le texte. D'après Kane et Sternheim, 1986, modifié. Pour simplifier on a fait intervenir sur l'axe des pressions la hauteur h mais c'est en fait le poids de chaque colonne d'eau qui intervient (voir texte).*

Application 1 (fig.26). Supposons qu'on veuille établir une pression p' de 1, 5 atm dans un cylindre fermé par un piston et contenant un gaz de volume v, initialement à la pression atmosphérique p (fig. 26). La section du piston S est égale à 20cm^2. Il faut donc comprimer le gaz. Quel poids (ou quelle masse M) doit-on poser sur le piston pour produire cette compression ?

La masse posée sur le piston doit être capable d'augmenter la pression de telle sorte que l'égalité ci-dessous soit satisfaite :

$$p + p^{masse} = 1{,}5 \text{ atm} = p'$$

p étant la pression initiale (atmosphérique) dans le cylindre et pmasse la pression supplémentaire à produire par la masse M.

On tire donc $p^{masse} = 1{,}5 - 1{,}0 = O{,}5$ atm ou $0{,}506 \times 10^5$Pa

La force (poids) F que doit exercer la masse à poser sur le piston doit être telle que $F = p^{masse} \times S$ soit : $0, 506 \times 10^5$Pa x 20 x 10-4 m^2 = 101.3 newtons, soit 101.6/9.81 = 10,32 kg.

Il faut donc poser une masse d'environ 10 kg sur la face extérieure du piston pour maintenir une surpression de 0,5 atmosphères et faire que la pression passe de p à p'= 1,5 atm.

Application 2. La mesure de la pression atmosphérique.
En 1643, Torricelli[18], reprenant une idée de Galilée, remplit de mercure un tube de verre long de 1,30m et renverse celui-ci dans une cuve à mercure (fig. 27). Il constate alors qu'une partie du mercure reste dans le tube et qu'un vide se forme à sa partie supérieure. Il a donc été le premier a réaliser ainsi un vide permanent. Après de longues observations il conclut que les variations de la hauteur du mercure, d'un jour à l'autre, sont dues à des changements de la pression atmosphérique. C'est l'origine du baromètre à mercure (qui n'est qu'un manomètre particulier), pour la mesure des variations de la pression atmosphérique. La hauteur du mercure donne la mesure de cette pression (p = ρgh, équation 11) :

$$p = 0,\ 76\ m \times 13600\ kg\ m^{-3} \times 9,81 m\ s^{-2} = \ 101396\ Pa \text{ soit } \square\ 1^{atm}$$

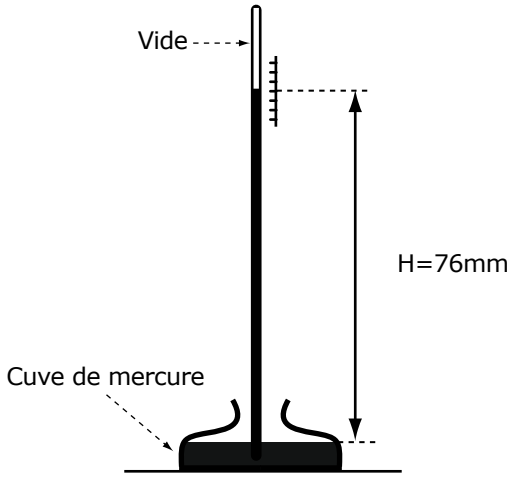


Figure 27. Tube de Torricelli servant à mesurer la pression atmosphérique. Un tube fin en verre, d'environ 1m est rempli de mercure. Si on le renverse sur une petite cuve, elle aussi pleine de mercure, ouverte, et qu'on le dresse verticalement, une partie du mercure s'écoule et une autre reste dans le tube. Un espace vide se crée alors dans la partie supérieure. Dans un liquide à l'équilibre, la pression dans un plan horizontal est la même. Donc à la surface du mercure de la cuve, que ce soit à l'aplomb du tube de verre ou à l'extérieur, la pression est la même. C'est la pression atmosphérique, laquelle est ainsi mesurée par le poids qu'exerce la colonne de mercure sur la surface de la cuve à mercure. On aurait pu remplir le tube avec de l'eau mais pour exercer le même poids qu'une colonne de mercure de 76 cm, la hauteur du tube devrait être de 10,3 m.

■■■ Pression positive dans un liquide
La figure 22 rappelle, à l'aide de trois observations simples faites avec un manomètre, les principales propriétés d'un liquide vis-à-vis de la pression. Le dispositif comporte un récipient plein d'eau et un manomètre précis dont le capteur peut être déplacé.
La 1ère observation (figure 22a) permet de conclure que la pression est uniforme dans un plan horizontal. La 2ème observation (fig. 22b) que la pression est proportionnelle à la distance où se trouve la manomètre par rapport à la surface du liquide. La troisième observation (fig. 22c) illustre une autre propriété fondamentale des liquides définie par le théorème (ou principe) de Pascal[19] : « Les liquides en équilibre transmettent les variations de pression auxquelles ils sont soumis ».

La pression en un plan situé à la distance h de la surface est donnée par le poids d'un cylindre de fluide ayant pour base l'unité de surface et pour hauteur la distance à la surface. Cet énoncé peut se généraliser à la pression séparant deux hauteurs à l'intérieur du liquide :

18 E. Torricelli (1608-1647), physicien et mathématicien italien, secrétaire de Galilée à la fin de la vie de celui-ci. Dans les années 1640, après Galilée qui meurt trop tôt, Torricelli est sollicité par les fontainiers de Florence dont la préoccupation majeure est d'aspirer l'eau à plus de 10 m au-dessus du fleuve Arno, en particulier pour irriguer les jardins. Ils veulent comprendre pourquoi ils ne peuvent aspirer l'eau au-dessus de cette hauteur. C'est à l'occasion des travaux qu'il entreprit pour résoudre ce problème que Torricelli inventa le baromètre à mercure et mit en évidence la pression atmosphérique. Torricelli n'a pas, semble-t-il, publié les résultats de ses travaux sur ce sujet ; néanmoins il lui sera rendu justice puisque son invention portera le nom de baromètre de Torricelli. De même une unité de pression, le torr, lui est dédiée. Blaise Pascal (1623-1662) reprendra cette question. Il ne cite pas Torricelli, mais déclare avoir refait une expérience faite en Italie en 1644.

19 Blaise Pascal (1623-1662). L'œuvre de Pascal touche des domaines très variés : les mathématiques (géométrie prospective, études des coniques, théorie des probabilités, théorie des nombres,…), la physique (étude des fluides qui lui permet de préciser les notions de pression et de vide, prolongeant le travail de Torricelli, principe de la presse hydraulique) la technique et vie pratique (construction d'une machine à calculer, participation à l'assèchement des marais du Poitou, invention du premier réseau de transport publics, d'une méthode de lecture…). A côté de ces travaux scientifiques Pascal s'intéresse à la méthodologie et la philosophie des sciences et correspond avec les grands esprits de son temps. Mais en 1654, peu après un accident qui le laisse inconscient durant plusieurs jours, Pascal a une expérience mystique qui le détourne en grande partie des sciences. Il consacre désormais l'essentiel de ses forces (sa santé est précaire et il souffre constamment de multiples maux) a des questions religieuses et philosophiques, consignées dans son œuvre la plus connue, les « Pensées ». Œuvre inachevée, laissée sous forme de feuilles de papier regroupées en liasses, les « Pensées » seront publiées après sa mort.

$$P' - P = \Delta h \rho g \qquad \text{équat .11}$$

avec :

P' : pression dans le plan situé à h' de la surface ($ML^{-1}T^{-2}$, newtons)
P : pression dans le plan situé à h (h > h') de la surface (idem)
Δh = différence de hauteur entre les deux plans = h- h' (L, m)
ρ = masse volumique (densité) du liquide (ML^{-3} ; eau : 1000kg m^{-3})
g = accélération de la pesanteur (LT^{-2}, 9,81 m s^{-2}).

Si le liquide est celui d'un récipient à l'air libre, à une profondeur h, la pression à ce niveau h sera donnée par :

$$P_h = P_{atm} + \rho g h \qquad \text{équat. 11'}$$

Application. Calculer la pression, Ph, à une profondeur de 100 m sous le niveau de la mer (on suppose que la densité de l'eau ne varie pas avec la profondeur, ce qui est vrai à quelques millièmes près):
Il faut calculer ρgh :
ρgh = 1000 kg m^{-3} x 9, 81 m s^{-2} x 100 m = 9, 81 x 10^5 newtons par m^2 soit □ 10^6 Pa ou encore environ 10 atmosphères (au-dessus de la pression atmosphérique puisque, à la surface de l'eau, la pression est déjà à 1 atm).

Pression négative (ou tension) dans l'eau liquide

On a vu précédemment que si l'on extrait le gaz contenu dans une enceinte, la pression restant dans l'enceinte sera d'autant plus proche de zéro que la pompe sera puissante. Cependant cette pression ne sera jamais négative : on a vu qu'elle résultait des chocs des molécules gazeuses sur les parois : s'il n'y a plus de molécules, la pression devient donc nulle.
Il n'en est pas de même avec un liquide et en particulier avec l'eau. L'eau peut être mise en « tension » et pas seulement en pression. Cette tension est une pression négative. Les pressions négatives qu'on peut obtenir dans un liquide ne sont pas fonction du nombre de molécules mais des contraintes mécaniques auxquelles celles-ci sont soumises.
Bien que cette notion soit quelque peu dérangeante, elle est tout aussi réelle que la notion de pression. Elle a une importance capitale dans le DRPe puisque l'eau dans les plantes et en particulier celle de la sève xylémienne, est la plupart du temps en état de tension. Elle sera étudiée au chapitre III avec les autres phénomènes physiques (capillarité, cavitation...) auxquels elle est liée. Il en sera aussi fait état longuement et très souvent dans la seconde partie de ce livre. Ce paragraphe n'est donc là que pour aider le lecteur à accepter l'existence de ces pressions négatives en lui présentant un dispositif simple capable de les générer : un tube capillaire très fin placé au-dessus d'un plan d'eau (fig. 23). Une étude plus approfondie des phénomènes capillaires est l'objet du chapitre I.3.

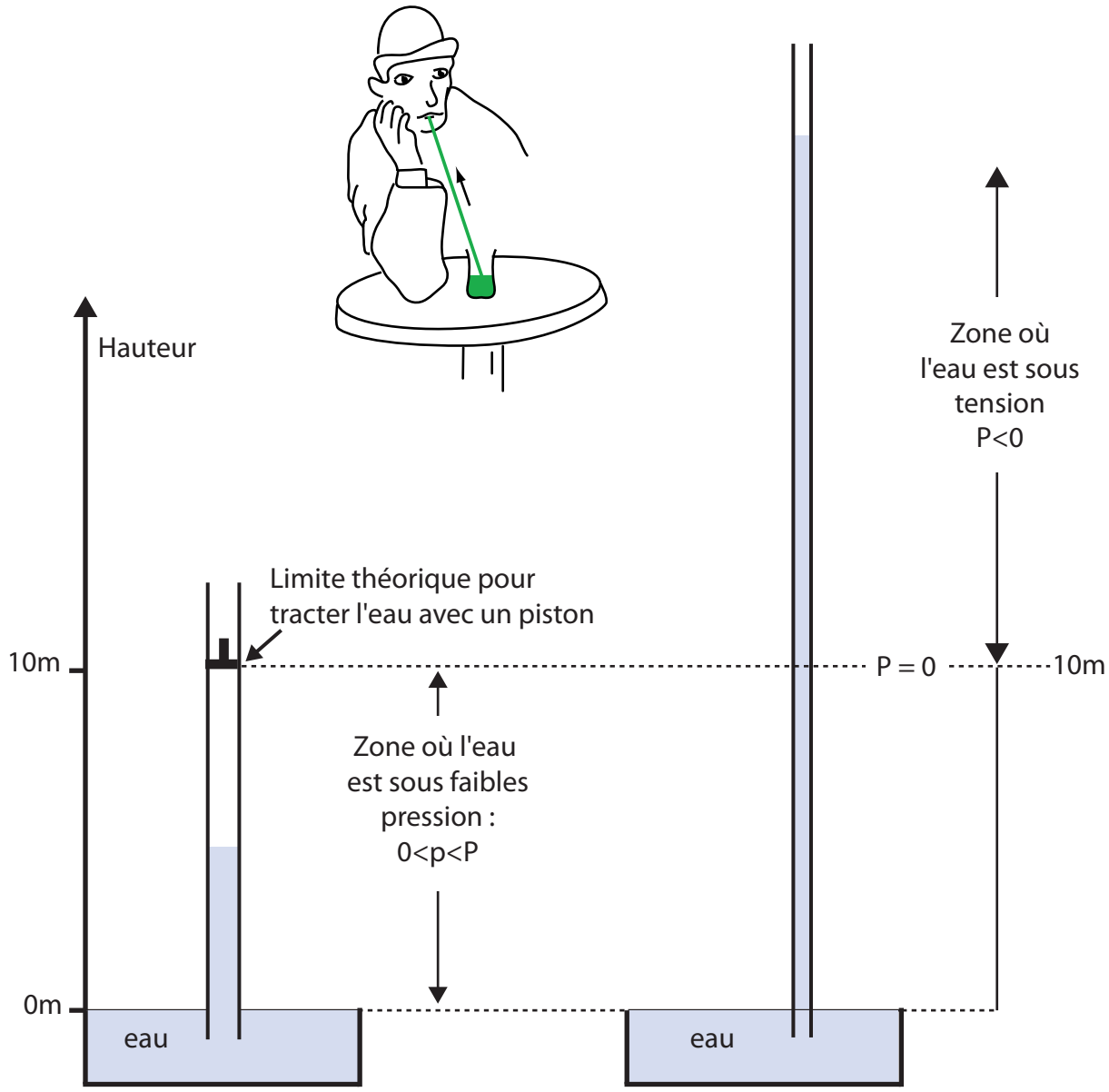


Figure 23. *Pressions négatives ou tensions. a) Quand on aspire avec une pipette un liquide placé dans un récipient ouvert à l'air libre, on exerce sur lui une force opposée à son poids (flèche). Du coup une différence de pression se crée entre la pression de l'eau dans la pipette et la pression dans l'eau dans le récipient laquelle est légèrement plus haute. Cette différence de pression permet que s'établisse un courant d'eau de l'extérieur vers la pipette. D'après Tardy, 2007. b et c) Un dispositif un peu plus sophistiqué permet de mieux préciser ce qui se passe. On dispose de deux capillaires en verre dont l'extrémité inférieure plonge dans un récipient plein d'eau : un de « grand » diamètre, à gauche (ex : un demi millimètre) et l'autre de « petit » diamètre, à droite (ex : un dixième de mm). Si on plonge l'extrémité inférieure de ces deux capillaires dans l'eau, on constate d'une part que l'eau monte spontanément dans les capillaires, d'autre part que la hauteur d'eau atteinte est d'autant plus grande que le diamètre du capillaire est petit. Tout se passe comme si l'eau était aspirée dans le capillaire. C'est en effet le résultat de forces dites capillaires qui se développent à l'interface eau-parois du capillaire : elles allègent le poids de la colonne d'eau. Pourtant, à l'équilibre, au niveau de la surface de l'eau du récipient, la pression est la même à l'extérieur comme à l'intérieur du capillaire : c'est la pression atmosphérique. Par contre dans le capillaire, en haut de la colonne, au niveau du ménisque air-eau, la pression est la pression atmosphérique moins celle dû au poids de cette colonne au dessus du niveau d'eau du récipient (niveau 0). Si la colonne atteint les 10 mètres environ (ce qui correspond à une pression d'une atmosphère) la résultante est nulle : autrement dit la pression de l'eau en haut du capillaire est zéro. Avec un capillaire suffisamment fin la hauteur d'eau est supérieure à 10 mètres environ, les pressions en haut de la colonne sont négatives : on parle alors de tensions.*

Supposons donc que l'on dispose de plusieurs tubes capillaires en verre, chacun d'un diamètre différents et dont l'extrémité inférieure plonge dans l'eau. : on constate que la hauteur d'eau dans chaque capillaire est d'autant plus haute que le capillaire est fin.
Par application de ce qui a été dit plus haut on sait qu'au niveau de la surface de l'eau la pression est la même dans

le capillaire et à l'extérieur (sinon il y aurait un échange d'eau). Cette pression est connue : c'est la pression atmosphérique. Or dans le tube capillaire il y a une certaine hauteur d'eau qui pèse en plus. Pour qu'un équilibre se réalise néanmoins dans ces conditions (même pression à la base du capillaire et à la surface du liquide extérieur) il faut qu'il existe une force s'exerçant sur la colonne d'eau du capillaire, égale au poids de cette colonne d'eau mais dirigée vers le haut. La capillarité est précisément le phénomène physique qui s'exerce au niveau de l'interface paroi-eau, et génère cet effet de traction vers le haut sur la colonne d'eau. Plus le diamètre du capillaire est fin, plus les forces capillaires sont grandes et plus la colonne d'eau nécessaire pour les contrebalancer doit être haute. Deux situations peuvent alors se produisent :

- les forces capillaires sont suffisantes pour élever une colonne d'eau correspondant à la pression atmosphérique (soit 10 mètres environ). La résultante des forces exercées sur cette colonne est alors nulle (pression atmosphérique moins poids d'une colonne d'eau équivalent à cette pression atmosphérique). La pression dans la colonne d'eau est donc nulle.
- les forces capillaires sont encore plus importantes et capables de « tirer » une colonne d'eau supérieure à celle équivalente à la pression atmosphérique : la pression dans la colonne devient alors négative : on dit que la colonne d'eau est sous tension c'est-à-dire en pression négative.

La pression au sommet d'une colonne d'eau de hauteur h est donnée par la même équation 11 précédente à cette différence que le niveau de la colonne est au dessus du plan de référence et non plus au-dessous. Au niveau du ménisque, en haut de la colonne la pression Pc est donc donnée par l'expression ci-dessous :

$$P_{cap} = P_{atm} - \rho gh \quad \text{.....11bis}$$

P_{cap} = pression au niveau du ménisque en haut de la colonne d'eau
P_{atm} = pression atmosphérique
ρgh = pression due à la colonne d'eau de hauteur h

On retrouve avec cette équation ce qui vient d'être dit précédemment :
- si la hauteur h d'eau correspond à la pression atmosphérique, les deux termes de l'équation ci-dessus s'annulent et la pression au sommet de la colonne d'eau, P_{cap} est nulle.
- si cette hauteur d'eau h dans le capillaire est supérieure à celle correspondant à la pression atmosphérique, le terme rgh est supérieur à P_{atm} et P_{cap} est négatif : la colonne est sous tension.

III.6 L'état solide : la glace

Comme les liquides et les gaz, les solides possèdent un volume défini mais, contrairement à eux, ce volume a une forme qui lui est propre (cf.tab.1). C'est dans cet état que les molécules sont les plus rapprochées les unes des autres, les plus liées et les plus ordonnées, et que les mouvements moléculaires sont les plus limités. Du fait de cette disposition moléculaire les solides sont incompressibles[20].
De même que le gaz parfait est caractérisé par un désordre « parfait », c'est-à-dire complètement aléatoire, de la répartition de ses molécules dans l'espace, le solide parfait est un solide dans lequel atomes ou molécules sont répartis dans un ordre parfaitement régulier. Il possède une structure de cristal parfait. Les solides réels présentent des écarts plus ou moins grands avec ce modèle de cristal. Ainsi, l'incompressibilité d'un solide est relative : si les forces deviennent suffisamment importantes, celui-ci se déforme. Une fois les forces retirées, s'il retrouve sa forme initiale on dit alors qu'il est élastique. Si la déformation est permanente on dit que la limite d'élasticité a été franchie et on parle alors de plasticité. Nous verrons (chap. xx) que les parois des cellules végétales sont des solides à la fois élastiques et plastiques et que ces propriétés interviennent dans les variations de l'état d'hydratation des cellules.

L'état solide de l'eau se présente sous des formes très différentes (neige, givre, verglas, grésil, grêlons, glaces...) correspondant toutes à des assemblages extrêmement divers de cristaux de glace hexagonaux, dont la formation comme l'évolution font intervenir un grand nombre de processus physiques complexes. L'arrangement spatial des molécules d'eau est celui d'un cristal, les atomes formant un réseau géométrique très précis, mais dont la disposition atomique varie considérablement[21] comme on peut s'en rendre compte à travers l'extrême variabilité de la forme des cristaux, laquelle cependant est toujours hexagonale (fig. 28 b)[22].C'est la raison pour laquelle il faudrait parler de « glaces » et non de « glace ». Selon les conditions de température (au-dessous de zéro bien sûr) et de pression (pressions différentes entre couches de surface ou profondes dans un glacier par exemple ou bien hautes pressions produites en laboratoire) on rencontrera des glaces à la structure et aux propriétés physico-chimiques très différentes. La glace la plus commune, dite « glace I » est construite en forme de réseau cristallin globalement hexagonal (fig.4 et 28a).
La structure de la glace, contrairement à d'autres solides est ouverte : les molécules d'eau y sont relativement mobiles, les charges électriques peuvent s'y déplacer (mais sa conductivité reste extrêmement faible en l'absence d'impuretés) et on y trouve des défauts cristallins de type ionique c'est à dire formés par un proton hydraté (H_3O^+) ou un ion hydroxyde (OH-). Ces défauts augmentent avec la présence d'inclusions, de nature chimique et physique très variable, qui

20 Aucun corps n'est absolument incompressible mais en pratique il peut être considéré comme tel à l'échelle où l'on se place.
21 Les éléments de symétrie (plans, axes, points) de la plus petite unité de répétition en volume (ce qu'on appelle « la maille »), permettent de distinguer 230 groupes d'arrangements cristallins (Caro, 1992)
22 En fait ce n'est vrai que statistiquement : il y a peu (en 2010) une couverture de la revue Nature montrait un magnifique cristal de glace à 5 branches et à symétrie triangulaire et non plus hexagonales, très rare, et dont on commence à comprendre la formation.

peuvent modifier profondément certaines des propriétés de la glace. Ainsi par exemple la résistivité[23] électrique de la glace parfaitement pure est de 100 Ω.m alors que celle d'un glacier, peut être de l'ordre de 0.01 Ω.m ! Lorsque la glace fond, les trous qui se forment sont remplis par des molécules d'eau liquide interstitielle.

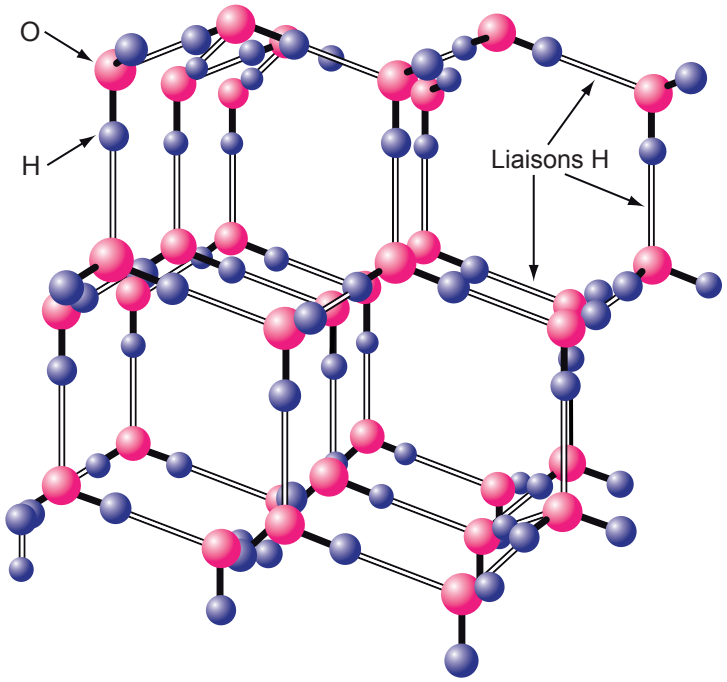


Figure 28. *Images de cristaux de glace. Ce qu'on appelle la glace correspond en fait à une très grande variété de structures. a) Dans les cristaux de glace les atomes sont ordonnés et les molécules d'eau occupent des positions qui se répètent régulièrement aux nœuds d'un réseau géométrique. La plus petite unité de répétition en volume forme une maille. b) Il existe des centaines d'arrangements possibles de ces mailles élémentaires qui se traduisent par autant de formes de cristaux. Cependant, comme on peut le constater, tous ces arrangements gardent une structure hexagonale.*

Source : http://www.di.ens.fr/~granboul/enseignement/formes/cristauxneige/

On a vu précédemment (p.4) que la structure de la glace était gouvernée par l'agencement des atomes d'oxygène et des liaisons H. Ces liaisons y sont beaucoup plus nombreuses que dans l'eau liquide. Elles provoquent un éloignement des atomes. Il en résulte que la glace est moins dense que l'eau liquide (fig. 29) et flotte sur celle-ci. L'augmentation de volume lors de la cristallisation met en jeu des forces considérables susceptibles de faire éclater une bouteille de verre mais aussi des pierres ou du bois. De même, si l'eau des cellules d'une plante se change en glace, celles-ci éclatent (voir chap.xx)

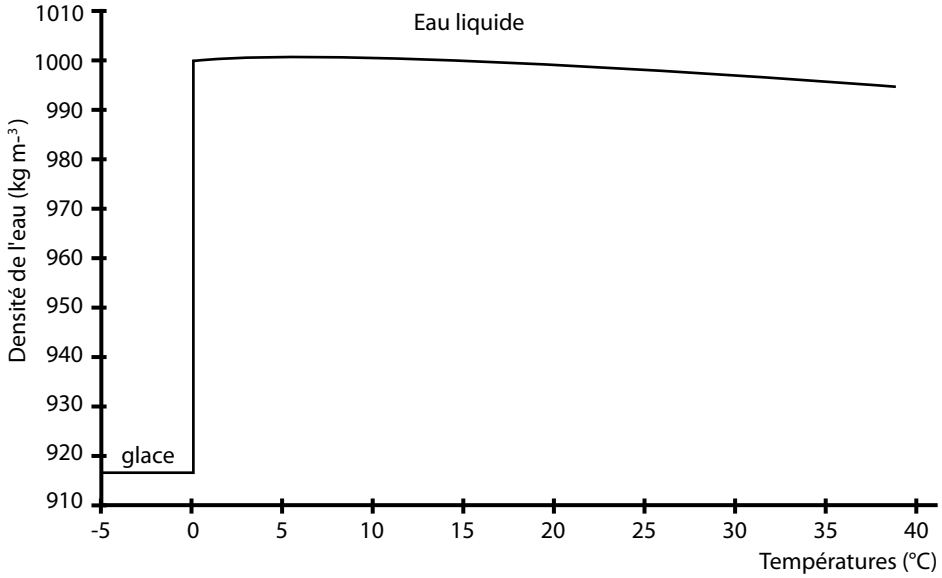


Figure 29. *Brusque variation de la densité de l'eau autour de lorsqu'elle se prend en glace à 0°C : en passant de 0°C à -5°C . Elle chute de 999 kg m-3 à environ 917 kg m-3, soit environ 8% de baisse. Voir aussi la fig. 17. Attention à la différence d'échelle. D'après Denny, 1993.*

Une autre conséquence de cette structure particulière est que l'application d'une forte pression (à température constan-

23 La résistivité électrique est la capacité d'un matériau à s'opposer à la propagation du courant électrique ; c'est l'opposé de la conductance ; elle s'exprime en Ohm-mètre (Ω.m).

te) a pour effet de « casser » des liaisons H, ce qui conduit à la fonte de la glace. On peut s'en rendre compte de façon simple en attachant deux poids aux extrémités d'un fil fin placé sur un glaçon. La pression exercée par le fil peut être suffisante et induire une fusion de la glace. L'eau peut se solidifier à nouveau après le passage du fil qui peut ainsi traverser le glaçon sans le casser.
Un autre exemple qui se rapproche du précédent est celui du patin à glace. Comme on l'a vu ci-dessus (p.23) du fait de sa finesse, la lame du patin exerce une forte pression sur la couche de glace superficielle, qui se liquéfie. Le très fin film d'eau qui se produit alors agit comme un lubrifiant améliorant la glisse.
De même encore, ce passage de la phase solide à la phase liquide sous l'effet de fortes pressions (et à températures négatives) explique, en partie, le fait qu'à la surface inférieure des glaciers, du fait de la pression considérable engendrée par l'épaisseur du glacier, il existe souvent de l'eau en phase liquide. Cependant si la température est suffisamment basse et que la pression diminue l'eau gèle à nouveau (Teixeira, com. pers.). »

La glace est aussi très légèrement élastique c'est-à-dire capable de variations réversibles de sa forme ; ces déformations élastiques peuvent, sous certaines conditions, se maintenir dans le temps et devenir ainsi des déformations permanentes dites plastiques. Un tel comportement à la fois élastique et plastique se retrouvera dans les parois pectocellulosiques des parois végétales (chap.xx)

A la pression atmosphérique les gaz sont peu solubles dans la glace : de l'ordre de 0,1 cm^3 par gramme de glace ; c'est bien moins que dans l'eau liquide[24] (cf. tab. 3). Cette baisse de solubilité des gaz est un phénomène capital dans l'embolie hivernale des arbres (chap.xx). En effet la congélation de la sève expulse les gaz dissous qu'elle contient. Ceux-ci sont bloqués dans les éléments conducteurs et forment alors un « bouchon » de gaz qui devra être résorbé pour que la sève puisse à nouveau passer.
Nous venons de voir les trois états de l'eau et leurs principales propriétés ; nous allons maintenant traiter de différents aspects du passage d'un état à l'autre.

24 La neige, perméable à l'air lors de son dépôt, emmagasine des bulles d'air et se tasse progressivement sous son propre poids. Les concentrations de ces gaz pouvant être mises en relation avec la température de l'air au moment où la glace s'est formée, leur analyse permet de retracer l'évolution de la température de l'air sur de très longues périodes. .