

LES FACÉTIES DE L'EAU

Communication présentée au colloque :

« *Or bleu, indispensable, inodore et sans saveur* »

Institut de mathématique de l'Université de Liège, le vendredi 3 décembre 2010

Robert JÉRÔME

Université de Liège, Centre d'Étude et Recherche sur les Macromolécules (CERM),
Sart-Tilman B6a, B-4000 LIÈGE

E-mail : rjerome@ulg.ac.be

RÉSUMÉ

Depuis l'époque ionienne, la primauté de l'eau n'a jamais été remise en question: de toutes choses elle est la plus importante et la plus familière. L'eau joue un rôle déterminant dans les grandes disciplines scientifiques, comme la physique, la chimie, la biologie, la géologie et la météorologie. Elle est le constituant principal des organismes vivants tout en jouant un rôle essentiel dans leurs processus physiologiques.

Les propriétés de l'eau font le plus souvent figure d'exception comparées à celles de composés apparentés. C'est la structure moléculaire de l'eau et, en particulier, les liaisons hydrogène qui en résultent, qui sont à l'origine de ces « facéties », qu'il s'agisse des températures de changements d'état, de la densité, de la tension superficielle et de la viscosité. Sa structure moléculaire confère aussi à l'eau un effet de régulation thermique et un pouvoir solvant très étendu. L'eau participe à d'autres phénomènes essentiels, comme le transport des nutriments dans les végétaux, via l'osmose et la capillarité, ainsi que la détergence et la formation des membranes biologiques, via la micellisation et l'auto-assemblage d'agents tensioactifs. Tous ces aspects sont discutés plus en détail ci-après.

ABSTRACT

Since the ionian period, the central position of water has never been challenged : water is the most familiar and the most important of all things . Water is playing a key role in the major scientific disciplines: physics, chemistry, biology, geology and meteorology. It is the principal constituent of living organisms, with a fundamental importance in their physiological processes.

The properties of water are most of the time strikingly different from those of similar chemical compounds. The structure of the constitutive molecules, which triggers typical intermolecular hydrogen bonds, accounts for these “pranks”, including state change temperatures, density, superficial tension and viscosity. Moreover, it provides water with thermal regulating properties and makes it an almost universal solvent. Water participates to other essential phenomena, such as the transport of nutriments in vegetables through osmosis and capillarity, and to detergency and formation of biological membranes through micellization and self-assembly of surfactants. All these aspects are detailed hereafter.

PRÉAMBULE

Plus d'un demi-siècle avant Jésus-Christ, Thalès, considéré comme le premier des philosophes ioniens, affirmait , dans un premier essai de « philosophie de la nature », qu'il existait une seule substance primordiale, l'eau : tout en procède et pas seulement la vie, car l'eau peut donner naissance à d'autres composés par voie de transformation. Faisant suite à l'image de l'univers donnée par Thalès, à savoir une bulle d'air hémisphérique au sein d'une masse liquide infinie, la philosophie ionienne a proposé une théorie matérialiste basée sur quatre éléments : la terre, l'air, l'eau et le feu. On notera que parmi ceux-ci, seule l'eau est un composé chimique à part entière. Depuis l'époque ionienne, la primauté de l'eau n'a jamais été remise en question : de toutes choses elle est la plus importante et la plus familière (1)

L'eau joue un rôle déterminant dans les grandes disciplines scientifiques, en conséquence d'un ensemble de propriétés physiques et chimiques originales, sinon uniques. Brièvement, le physicien a choisi l'eau comme référence dans l'établissement des standards de bon nombre de propriétés. Nombreuses sont les réactions, étudiées par les chimistes, qui se déroulent en milieu aqueux. C'est grâce à l'action de l'eau sur le dépôt des couches sédimentaires qu'une lecture nous est donnée de l'évolution géologique. Les phénomènes météorologiques sont contrôlés par la mobilité incomparable de l'eau, ses propriétés physiques particulières et ses quantités énormes sous les trois états solide, liquide et gazeux. Enfin, l'eau est le constituant principal des organismes vivants, le véhicule de la grande majorité des produits qu'ils ingèrent et excrètent, un agent déterminant dans la plupart des processus physiologiques (1)

Le constat de la présence, permanente et en grande quantité, de l'eau dans le sol, à la surface de la terre et dans l'atmosphère, est le reflet de sa stabilité chimique dans ces conditions d'existence. L'eau apparaît, en effet, comme un constituant inerte de l'atmosphère, comme

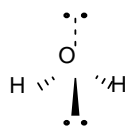
un liquide quasiment inactif dans les processus chimiques à la surface et dans le sol, et, partout, comme un solvant n'attaquant pas la grande variété des substances qui s'y dissolvent. Si nous voulons comprendre et expliquer les principales propriétés de l'eau, qui s'inscrivent très souvent dans l'exception plutôt que dans la généralité – d'où l'intitulé du propos : les facettes de l'eau – il nous faut impérativement nous référer à la structure moléculaire de l'eau et, en conséquence, à ses facultés d'interaction avec elle-même, d'abord, et avec tout autre composé ensuite.

LA STRUCTURE MOLÉCULAIRE DE L'EAU ET LES LIAISONS HYDROGÈNE (2)

L'eau se présente sous la forme d'une molécule triatomique, composée d'un atome d'oxygène et de deux atomes d'hydrogène. Compte tenu de la bivalence de l'oxygène et de la monovalence de l'hydrogène, la structure de l'eau est H₂O, dans laquelle l'atome d'oxygène occupe la position centrale. La question est, dès lors, de savoir si cette molécule est linéaire ou coudée, comme schématisé ci-après.



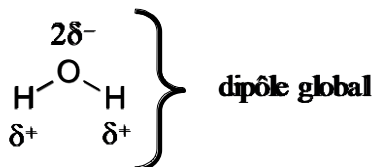
Les deux paires d'électrons de valence liants et les deux paires d'électrons non liants autour de l'atome d'oxygène se disposent, dans l'espace, selon une configuration tétraédrique, ce qui réduit les répulsions au minimum et confère, à la molécule, une énergie minimale et, donc, une stabilité maximale.



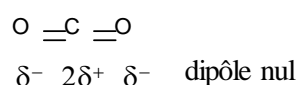
Comme les quatre doublets ne sont pas équivalents, l'angle des liaisons H – O – H (104,5°) est légèrement inférieur à la valeur de l'angle tétraédrique régulier (109,5°). La molécule d'eau est donc plane et coudée.

Si on se réfère à une échelle d'électronégativité des éléments, on constate que l'oxygène est nettement plus électronégatif que l'hydrogène (3,1 vs. 2,1), c'est-à-dire qu'il a une grande tendance à « acquérir des électrons » dans ses interactions chimiques. Il en résulte que les liaisons

H – O sont de type « covalentes polaires », c'est-à-dire que la mise en commun d'électrons par les deux noyaux est inégale et qu'il apparaît une charge partielle positive (+) sur l'hydrogène et une charge partielle négative (-) sur l'oxygène.



Le moment dipolaire résultant de la molécule d'eau vaut 1,86 debyes, ce qui confirme expérimentalement sa structure coudée. À titre de comparaison, le moment dipolaire de l'anhydride carbonique, molécule linéaire symétrique, est nul.



À l'état condensé, les molécules d'eau présentent des forces de cohésion intermoléculaires nettement plus élevées que les composés hydrogénés formés par les autres éléments de la même famille du tableau périodique (H₂S, H₂Se, H₂Te). C'est à l'établissement d'une interaction spécifique, dite liaison hydrogène, que l'on doit cette anomalie apparente. La spectroscopie moléculaire a montré que l'atome d'hydrogène, lié à un atome très électronégatif comme l'oxygène, (3,5 vs. 2,0 à 2,5 pour S, Se et Te), pouvait former une liaison avec ce même atome d'une autre molécule pourvu qu'il soit porteur d'au moins un doublet non liant. Si la liaison hydrogène est plus faible que les liaisons chimiques primaires (5 à 10 % de celles-ci, soient 5 - 10 kcal/môle ou 20 - 40 kJ/môle), elle est, par contre, beaucoup plus forte que les simples forces intermoléculaires de type Van der Waals. C'est le jeu des liaisons hydrogène qui engage les molécules d'eau dans un réseau tridimensionnel dynamique (au maximum, une molécule peut se lier à quatre autres molécules) et qui explique que l'eau se comporte comme un liquide à température ordinaire, là où des molécules de taille et de nombre d'électrons comparables se meuvent librement à l'état gazeux. Comme nous le verrons par la suite, ce sont les liaisons hydrogène qui sont à l'origine du comportement exceptionnel (facéties) de l'eau par rapport à des composés chimiques apparentés.

LES CHANGEMENTS D'ÉTAT (3)

C'est la dépendance des températures d'ébullition et des enthalpies de vaporisation des hydrures moléculaires, en fonction de l'élément de la famille 16 (IV a) qui les compose, qui est le plus souvent choisie, dans les traités de chimie, pour illustrer le rôle-clé joué par les

liaisons hydrogène dans le cas spécifique de l'eau et le comportement « anormal » de celle-ci. Par exemple, ΔH_{vap} est plus que doublé en passant de H_2S à H_2O , alors que cette grandeur n'évolue quasiment pas en passant de H_2S à H_2Se et H_2Te . La même observation est qualitativement valable pour la température d'ébullition, illustrant le supplément d'énergie à fournir pour rompre les liaisons hydrogène de l'eau et provoquer le passage de l'état liquide à l'état gazeux. Pareillement, si on remplace un des deux dipôles H – O de la molécule d'eau par une liaison covalente O – C non polarisée (H – O – CH_3 : méthanol), l'étendue du réseau de liaisons hydrogène diminue fortement et, avec elle, la température d'ébullition (de 100 à 65 °C). Le passage de l'état solide à l'état liquide est également influencé par les liaisons hydrogène, puisque la glace fond 94 °C plus haut que le méthanol solide.

LA DENSITÉ (4,5)

Une autre facétie de l'eau est sa densité à 0 °C qui est plus faible pour la glace que pour le composé liquide, un phénomène d'expansion se produisant donc à l'occasion de la solidification (0,013 % à compter de 4 °C) et rendant compte d'une diminution de la masse volumique de 1,0 à 0,92 g/cm³ à 0 °C. C'est la directionnalité des liaisons hydrogène, imposée par la structure tétraédrique de la molécule d'eau, qui confère au cristal de glace sa structure caractéristique. Cette structure, dans laquelle chaque molécule d'eau n'est entourée que de quatre molécules directement adjacentes, est très ouverte et donc responsable d'une densité anormalement faible. À la fusion, elle s'effondre partiellement, ce qui résulte en une structure dynamique plus compacte et automatiquement plus dense. Les liaisons hydrogènes et les agrégats de molécules d'eau de structure tétraédrique, qui persistent dans l'eau au point de fusion, continuent à se rompre à plus haute température, causant une augmentation supplémentaire de la densité. Ce n'est qu'à partir de 4 °C que l'agitation thermique est à même de compenser l'effet de contraction et de conférer à l'eau le comportement d'expansion typique de tout liquide sous l'effet d'une élévation de température.

Etant moins dense que l'eau liquide, la glace flotte automatiquement à sa surface. Si la glace tombait au fond de l'eau, comme c'est le cas pour presque tous les autres solides et leurs correspondants liquides, les étangs et les lacs gèleraient du fond vers la surface, devenant ainsi des blocs solides de glace en hiver et provoquant la mort des organismes qui y vivent. Une fois totalement gelés, étangs et lacs pourraient voir leur température chuter en-dessous de 0 °C. Toutefois, en flottant sur l'eau, la glace forme une couche isolante de protection vis-à-vis de l'atmosphère (réduction des échanges de chaleur et d'humidité ; réflexion du

rayonnement solaire). La glace limite aussi le mouvement ascendant d'un courant liquide chaud vers l'air froid extérieur. Aussi longtemps que l'équilibre eau – glace persiste, la vie aquatique peut se maintenir à des températures hivernales qui ne descendent pas en-dessous de 0 °C, point de congélation de l'eau pure. Les icebergs, ces masses de glace flottantes, sont une manifestation macroscopique de ce comportement hors norme de l'eau. Ils sont l'expression de la force des liaisons hydrogène, lesquelles ont, de manière très imagée, provoqué la perte du Titanic.

L'EFFET DE RÉGULATION THERMIQUE (6)

Une autre caractéristique remarquable de l'eau à l'état solide est la grande quantité d'énergie calorifique qui est nécessaire à sa fusion. La fusion de 1 môle à 0 °C requiert 6,01 kJ. Cette valeur élevée s'explique du fait que plus d'une môle de liaisons hydrogène doit être rompue pour qu'une môle d'eau passe de l'état solide à l'état liquide. Corollaire, le processus inverse : la congélation, s'accompagne d'une perte (libération) d'énergie de même valeur. Ces propriétés font de l'eau un régulateur des changements de température. En effet, le système eau – glace en équilibre est un excellent thermostat à 0 °C. Il explique que le refroidissement des mers et océans est strictement lié à leur point de congélation. Sachant que l'enthalpie de fusion de l'eau est une des valeurs les plus élevées connues, l'ampleur de la stabilité thermique des océans et celle de l'effet modérateur de l'eau sur les climats froids est maximale.

L'eau possède encore l'enthalpie de vaporisation la plus élevée, soit 40,7 kJ/môle à 100 °C. En contact avec l'air, l'eau subit un phénomène d'évaporation qui, pour un système de faible dimension, se poursuit jusqu'à l'établissement d'un équilibre entre les phases liquide et vapeur, c'est-à-dire jusqu'à saturation de l'air en vapeur d'eau. Ce phénomène se produit dans toute la gamme de températures dans laquelle l'eau liquide peut exister, soit de 0 °C à 100 °C pour l'eau pure sous pression normale. La tension de vapeur qui en résulte croît avec la température de 4,58 mm Hg à 0 °C jusqu'à 760 mm Hg à 100 °C. L'air étant rarement saturé en vapeur d'eau du fait des mouvements atmosphériques, l'évaporation et la consommation d'énergie qu'elle requiert se produisent quasiment en continu. Le phénomène d'évaporation est d'autant plus actif que la température est élevée, puisque l'apport d'énergie est plus élevé tout comme l'est la quantité de vapeur d'eau que l'air peut contenir. En conséquence, la tendance à restreindre la température limite supérieure sera marquée aux hautes températures, alors que l'effet sera marginal aux faibles températures. Parallèlement à cet effet de régulation

météorologique, la température de l'eau ne subit qu'une faible élévation dans la mesure où la majeure partie de l'énergie reçue est consommée par l'évaporation. On notera, au passage, que la transparence de l'eau permet à l'énergie solaire d'être absorbée, non pas par la seule surface de l'eau, mais par une couche superficielle importante.

La chaleur qui est « éliminée » par une évaporation énorme dans les zones tropicales est, en fait, restituée par le phénomène inverse de condensation dans les zones plus froides qui se trouvent ainsi réchauffées.

Outre que l'évaporation contribue, avec une efficacité maximale, à uniformiser et à modérer la température de l'ensemble de la planète, elle régule également la température des organismes vivants en s'exerçant au niveau de la peau et des poumons. La chaleur est une des productions importantes du métabolisme animal, laquelle peut être éliminée par trois mécanismes : conduction, radiation et évaporation d'eau. À la température du corps et au-dessus, la perte de chaleur par évaporation est importante. À titre d'exemple, chez le chien, elle est de 58% à 31 °C et de 79% à 35 °C. Le phénomène est encore bien plus important au niveau du règne végétal. Globalement, l'environnement absorbe la chaleur associée à l'évaporation de l'eau et la température du siège de la transpiration (feuille, forêt...) diminue.

Outre l'impact majeur des enthalpies, proportionnellement très élevées, de fusion et d'évaporation de l'eau sur les conditions de vie terrestre, une autre caractéristique de l'eau contribue à renforcer son rôle régulateur : sa chaleur spécifique. Il s'agit de la quantité de chaleur requise pour augmenter de 1 °C la température de 1 g d'eau. Une fois encore, la valeur de cette propriété est parmi les plus élevées. L'ammoniaque liquide et l'hydrogène surpassent la chaleur spécifique de l'eau liquide qui, conventionnellement, a été fixée à 1.0 dans l'intervalle de température de 0 ° à 1 °C. Ce nombre résulte du choix de l'eau comme référence pour l'établissement de l'unité fondamentale de chaleur : la calorie. En fait, 1 calorie est requise pour élever la température de 1 g d'eau de 1 °C. Par comparaison, 0.5 calorie est nécessaire dans le cas de l'hexane et ¼ de calorie dans le cas du chloroforme. L'eau liquide est dès lors un grand réservoir mais aussi un grand échangeur de chaleur, qui tend à réguler la température de tout l'environnement. Ceci explique que les changements de température des régions côtières sont régulés par les grandes étendues d'eau, comme en atteste la température moyenne d'un climat maritime qui est plus faible de 5,3 °C que celle d'un climat continental sous 30° de latitude.

Les courants océaniques sont aussi le résultat du mouvement de l'eau dans les couches profondes des mers polaires vers les mers tropicales. La chaleur spécifique de l'eau détermine la quantité de chaleur associée à de tels courants.

L'existence d'un vaste réservoir chaud dans les tropiques et de deux réservoirs froids aux pôles conditionne la circulation des vents qui emportent la vapeur d'eau présente en grande quantité au niveau des océans tropicaux et la redistribuent dans l'atmosphère en disséminant ainsi l'eau sous forme de pluie.

Au niveau des organismes vivants, l'effet d'un apport de d'énergie sur la température du corps est minimisé par la chaleur spécifique élevée de l'eau qu'il contient en grande quantité.

LA COHÉSION ET LA TENSION SUPERFICIELLE (3,7)

Les forces intermoléculaires qui s'exercent à la surface d'un liquide ont une résultante orientée vers l'intérieur de ce liquide. Par contre, cette résultante est nulle pour toute molécule située au sein même du liquide. C'est de ce déséquilibre des forces intermoléculaires à la surface que résulte la tension superficielle. Elle est, dans le cas de l'eau, environ trois fois supérieure à celle des autres liquides traditionnels du fait de ses fortes liaisons hydrogène. Elle offre ainsi une résistance à la pénétration de la surface de l'eau exposée à l'air, ce qui permet, par exemple, au vent de former des vagues et d'accroître, en conséquence, la diffusion de l'oxygène dans l'eau. Par ailleurs, des animaux aquatiques de petite taille, comme les punaises d'eau, peuvent se déplacer à la surface de l'eau grâce à sa tension superficielle. De même certains objets plus denses que l'eau peuvent flotter à sa surface quand ils y sont déposés délicatement.

En apesanteur, l'eau forme des gouttelettes sphériques, qui sont la forme la plus compacte possible imposée par la tension interfaciale. Au contact d'une surface hautement hydrophobe (cire, plumes de canard, ...), ces gouttelettes conservent d'autant mieux leur forme que les forces d'attraction entre les molécules d'eau sont supérieures à celles qui s'exercent entre l'eau et la surface. Par contre, l'eau s'étale sur (mouille) les surfaces avec lesquelles elle peut interagir par le biais de liaisons hydrogène (verre, papier, bois, tissus). Dans ce cas particulier, les liaisons hydrogène ont un double rôle : elles assurent la cohésion du liquide, d'une part, et son adhésion au substrat polaire, d'autre part. Il en résulte que l'eau peut monter, par effet dit de capillarité, dans des tubes étroits. Plus les forces d'adhésion sont fortes et les tubes étroits, plus l'ascension capillaire est importante et conduit à la formation de colonnes d'eau de

grande taille. Par ailleurs, dans un capillaire en verre, le ménisque de l'eau est concave parce que les forces d'adhésion sont supérieures aux forces de cohésion.

LA COULEUR (8)

La couleur de l'eau pure est, elle aussi, conditionnée par les liaisons hydrogène. Vue sur un fond blanc, une couche d'eau d'environ 2 m d'épaisseur manifeste une couleur bleue pâle. En effet, quand une molécule d'eau vibre, elle repousse et attire périodiquement les molécules d'eau voisines auxquelles elle est associée par liaison hydrogène, ce qui provoque une absorption dans le spectre de la lumière blanche qui apparaît, en conséquence, avec une teinte bleuâtre.

LA VISCOSITÉ (3)

La viscosité est la résistance qu'un liquide offre à l'écoulement. Plus celui-ci est lent, plus le liquide est visqueux.

L'eau, étant un liquide doté d'une forte cohésion par le jeu des liaisons hydrogène et des forces intermoléculaires qu'elles engendrent, possède une viscosité nettement supérieure à celle de n'importe quel liquide ne formant pas ce type de liaison, dont les hydrocarbures. La viscosité de l'eau décroît très normalement avec l'élévation de température, parce que les molécules acquièrent une énergie cinétique plus élevée et se déplacent plus rapidement les unes par rapport aux autres. À 100 °C, l'eau a une viscosité six fois plus faible qu'à 0 °C.

L'OSMOSE ET LE TRANSPORT D'EAU CHEZ LES VÉGÉTAUX (9,10)

Lorsque deux solutions, aqueuses par exemple, de différentes concentrations sont séparées par une membrane semi-perméable, c'est-à-dire traversée par le solvant à l'exclusion du soluté, on observe le passage du solvant de la solution diluée vers la solution concentrée. Ce phénomène porte le nom d'osmose. Si les solutions sont au même niveau dans leur compartiment respectif – lesquelles sont séparées par la membrane – au début du processus, le niveau s'élève progressivement dans le compartiment « concentré » au détriment de celui du compartiment « dilué » au fur et à mesure que le solvant est transféré de l'un vers l'autre. A cette différence croissante des niveaux correspond une pression hydrostatique croissante qui s'oppose au phénomène osmotique. Le courant de solvant cesse dès l'instant où cette pression

contrebalance exactement la tendance du système à équilibrer les concentrations dans les deux compartiments. La pression osmotique est la pression exercée par la colonne de solution formée lorsque l'équilibre est atteint. A titre d'exemple, lorsqu'une solution 0,001 molaire d'un non-électrolyte quelconque est opposée à l'eau pure à 25 °C, la pression osmotique qui en résulte s'élève à 0,24 atmosphère, soit la pression hydrostatique exercée par une colonne d'eau de 2 m de hauteur.

L'osmose joue un rôle important dans le fonctionnement des organismes vivants. Les membranes cellulaires fonctionnent, en fait, comme des membranes semi-perméables qui permettent le passage de l'eau, de petites molécules et d'ions hydratés, tout en empêchant celui des enzymes et des protéines qui ont été synthétisées à l'intérieur de la cellule. La différence de concentration du soluté à l'intérieur et à l'extérieur de la cellule provoque une pression osmotique et, donc, le passage de l'eau vers la solution la plus concentrée à l'intérieur de la cellule et, avec elle, celui de petites molécules de nutriments. Cette entrée d'eau gonfle la cellule, qui est alors turgescente, avec des conséquences variables selon la rigidité de la paroi cellulaire. La paroi des globules rouges du sang est peu rigide et imperméable aux ions sodium. La concentration relative de ces ions, de part et d'autre de la paroi, règle le sens du flux osmotique. En cas d'injection intraveineuse et de transfusion sanguine, les solutions utilisées doivent être isotoniques, c'est-à-dire de même potentiel osmotique que les globules rouges dont la turgescence reste inchangée. Si la solution injectée est hypotonique (trop diluée), l'eau pénètre dans les globules, la pression de turgescence augmente avec risque d'éclatement. Dans le cas contraire, l'eau s'échappe des globules qui se ratatinent. À la différence des cellules animales, les cellules végétales sont entourées d'une paroi cellulaire relativement rigide et capable de résister à la pression de turgescence. Celle-ci peut donc augmenter jusqu'à s'équilibrer exactement avec le potentiel osmotique. Beaucoup de plantes doivent leur structure à la pression de turgescence de leurs cellules ; si la pression est perdue par manque d'approvisionnement d'eau, la plante se flétrit.

L'ascension de l'eau (et des sels dissous) dans les plantes, au départ du sol, procède d'abord par osmose au travers des membranes plasmiques sous l'effet d'un gradient de pression (ou potentiel) osmotique corrigée de la pression de turgescence des cellules concernées, laquelle agit en sens inverse. L'eau est donc transportée de régions où elle est proportionnellement abondante (sol suffisamment humide) vers des régions où elle l'est moins (de milieux aqueux dilués vers des milieux plus concentrés). L'eau pénètre ainsi successivement dans le cortex et la stèle des racines pour aboutir au xylème, qui est un type de tissu adapté au mouvement de

l'eau vers les parties aériennes des plantes par le phénomène de capillarité discuté dans la rubrique « cohésion et tension superficielle ». L'eau est continuellement tirée vers le haut afin de remplacer l'eau perdue par l'évaporation. Globalement, aussi longtemps que l'atmosphère ambiante contient moins d'eau que la solution du sol, un gradient de potentiel osmotique existe qui contribue au mouvement ascensionnel. C'est la valeur finie de la pression osmotique et de la hauteur des colonnes capillaires qui fixe la hauteur maximale que les arbres peuvent atteindre (110 m pour les Séquoias sempervirens des côtes californiennes).

POUVOIR SOLVANT (11-13)

L'eau est un solvant quasi-universel des sels, bases et acides qui sont les classes les plus familières des composés inorganiques. De tous les agents géologiques, l'eau est de très loin le plus actif : les pluies, les eaux de ruissellement, les eaux souterraines et les vagues exercent un travail de dissolution et de désintégration mécanique qui contribue à mobiliser de très nombreux composés qui, dans d'autres conditions, ne pourraient pas être mis à la disposition des organismes qui en ont besoin. Selon certaines estimations, quelques 5 milliards de tonnes de matériel minéral seraient dissoutes par an de par le monde, ainsi que des quantités prodigieuses de sédiment. La salinité des océans résulte essentiellement de ce type de mécanisme, qui explique aussi la grande variété des éléments que l'on retrouve dans ces eaux. À l'échelle de l'être humain, l'eau est à nouveau un véhicule particulièrement bien adapté au vu de la variété et de la quantité de substances dissoutes dans le sérum sanguin et dans les urines. A l'exception de l'oxygène atmosphérique et de l'acide carbonique, pratiquement tous les nutriments des organismes vivants et les produits résultant de leur métabolisme sont véhiculés par l'eau.

La capacité de l'eau de dissoudre les sels et les électrolytes en général résulte de sa constante diélectrique très élevée (~ 81 à 25 °C) : conséquence d'un moment dipolaire important. En effet, les forces d'attraction et de répulsion des charges électriques est inversement proportionnel à la constante diélectrique du milieu environnant. En d'autres termes, deux charges électriques de signe contraire, placées dans l'eau, s'attirent avec une force 81 fois plus faible que dans l'air. Dès lors, sous l'effet de l'agitation thermique à 25 °C, les ions d'un cristal de NaCl, plongé dans l'eau, se dissocient et passent en solution. Dans l'eau, les ions sont stabilisés par un effet d'hydratation. Les anions interagissent avec les pôles positifs de molécules d'eau adjacentes et tendent à se les attacher. Le même effet s'observe, même plus fortement, pour les cations qui sont habituellement de plus petite taille que les anions. Les

forces entre cations et molécules d'eau peuvent être si grandes qu'une couche de molécules d'eau peut se retrouver dans les cristaux ; il s'agit de l'eau de cristallisation.

La présence d'un corps dissous (soluté) dans l'eau change un certain nombre de ses propriétés : la tension de vapeur est abaissée, le point d'ébullition est augmenté, la température de fusion est diminuée et la pression osmotique est générée. Ces quatre propriétés sont dites colligatives, signifiant que leur valeur dépend du nombre de particules en solution (donc les ions lorsque le soluté est un sel) quelles que soient leur nature et leur taille. Un exemple pratique de l'abaissement du point de fusion de l'eau est l'épandage de sel sur les routes en périodes hivernales afin de prévenir la formation de verglas. La pression atmosphérique, qui diminue avec l'altitude, influence également le point d'ébullition de l'eau qui diminue à élévation croissante. Il faut dès lors plus de temps pour faire bouillir un œuf à plus haute altitude.

À côté des solutions « stricto sensu », il existe des solutions colloïdales (ou sols) qui résultent de la dispersion d'une substance solide dans un liquide. Lorsque l'eau est la phase liquide, on parle d'hydrosols. Les sols sont stabilisés par la présence de charges électriques à la surface des particules : une charge négative dans le cas de particules d'or. Ces dispersions ont une couleur rubis qui vire au bleu suite à l'addition de faible quantité de sel. C'est l'agrégation partielle des particules d'origine en particules de plus grande taille qui provoque la diffusion de lumière de plus grande longueur d'onde. L'addition d'une plus grande quantité de sel provoque la coagulation des particules causée par la neutralisation des charges de surface par des ions de signe contraire.

Quand un solide absorbe un liquide (eau) sans se dissoudre ni se disperser, il y a formation d'un gel (hydrogel).

Quant aux émulsions, qui sont des dispersions colloïdales d'un liquide dans un autre, elles jouent un rôle important dans les activités domestiques et industrielles. Qu'il s'agisse d'émulsions eau-dans-huile ou huile-dans-eau, leur stabilisation requiert la présence d'agents émulsifiants ou tensioactifs, tels que savons, protéines, sels biliaires, etc. Pour être tensioactive, c'est-à-dire se localiser à l'interface et diminuer la tension interfaciale, une molécule doit avoir une structure à deux composantes : une composante hydrophobe soluble dans la phase huile (chaîne alkyle) et une composante hydrophile hydrosoluble (groupe ionisable ou formant des liaisons hydrogène). Dans l'eau, les tensioactifs forment des micelles (solutions micellaires). Les chaînes hydrophobes ou lipophiles de ces molécules sont orientées vers le centre de la micelle, tandis que leurs extrémités polaires hydrophiles en constituent la

« surface » en contact avec l'eau. La partie externe des micelles est donc chargées négativement dans le cas des savons, qui sont des sels (carboxylates) d'acides gras. La répulsion électrostatique est le mécanisme de stabilisation des micelles, dont le cœur peut s'accommoder de composés huileux et gras, ce qui constitue leur pouvoir détergent. Une autre propriété remarquable des solutions de tensioactifs est une très faible tension de surface responsable d'un pouvoir mouillant élevé des surfaces grasses (par exemple, salissures adhérant aux vêtements ou à la peau). C'est la combinaison du pouvoir mouillant et du pouvoir émulsifiant qui permet aux savons de détacher les corps gras des surfaces à nettoyer, de les émulsionner et de les éliminer par rinçage.

LES MEMBRANES BIOLOGIQUES (14)

Les phospholipides forment une famille de molécules tensioactives qui sont un des constituants majeurs des membranes cellulaires (environ 40 %) au côté des protéines et des glucides. Les phospholipides sont des triglycérides, c'est-à-dire des triesters du glycérol et d'acides gras (acide palmitique en C₁₆, acide stéarique en C₁₈, acide oléique insaturé en C₁₈, etc...) dans lesquels, toutefois, un des acides gras est remplacé par un phosphate chargé négativement. En milieu aqueux, les phospholipides s'auto-assemblent sous la forme de bicouches d'environ 8 nm d'épaisseur. Deux couches de molécules s'organisent donc de manière à présenter les « têtes » phosphates polaires et hydrophiles orientées vers l'eau et les queues apolaires hydrophobes rassemblées au sein de la membrane et protégées de toute interaction avec l'eau. Cette tendance à former des bicouches s'observe aisément lorsqu'une suspension phospholipide-eau est soumise à l'action d'ondes sonores. Il en résulte la formation de vésicules (liposomes), qui sont des structures fermées à deux couches, différent des micelles par l'existence d'une surface interne polaire, en plus d'une surface externe de même nature. Ces nanomatériaux ont été très étudiés comme modèles de membranes biologiques. Cette propriété qu'ont les phospholipides à « fusionner » s'exprime à l'occasion de la phagocytose et d'autres processus apparentés.

Les chaînes hydrocarbonées, qui peuvent être de longueur variable, saturées ou non, tendent à s'orienter perpendiculairement aux deux surfaces et à y adopter une structure très ordonnée, alors que leurs extrémités se meuvent assez librement dans la partie centrale de la membrane assurant une fluidité plus ou moins importante à celle-ci. Il n'est donc pas surprenant que certaines substances peuvent se déplacer latéralement à l'intérieur de la membrane, de même que certaines protéines membranaires peuvent migrer relativement librement. En effet, en plus

d'assurer l'intégrité physique de la membrane cellulaire et de former une barrière efficace contre le passage de nombreuses molécules hydrophiles, la bicouche contient des protéines qui assurent nombre de fonctions, par exemple, de transport sélectif, de réception de signaux chimiques de l'environnement extérieur à la cellule, de catalyse de réactions se déroulant à la surface des membranes.

Enfin les sucres, troisième classe de composés importants des membranes, sont essentiels pour la reconnaissance de molécules spécifiques. Ils peuvent être liés à des lipides ou à des protéines sur la surface externe et faire saillie à l'extérieur, loin de la cellule.

RÉFÉRENCES

- (1) HENDERSON L.-J. , « The Fitness of the Environment », Beacon Press (Boston), Chapter III (1970).
- (2) PURVES W.K., ORIANS G.H., HELLER H.C. et SADOVA D., "Le Monde du Vivant", Médecine-Sciences, Flammarion (Paris), Chapitre 2 (2000).
- (3) ATKINS P.W. et JONES L., « Chimie : Molécules, Matières, Métamorphoses » De Boeck Université, Bruxelles, Chapitre 10 (1998).
- (4) ref. 1, 106-110.
- (5) PAULING L. and PAULING P., « Chemistry », Freeman and Company (San Francisco), 286-290 (1975).
- (6) ref. 1, 80-105.
- (7) ref. 1, 126-132.
- (8) ATKINS P.W., "Molecules", W.H. Freeman and Company (New York), 24 (1987).
- (9) ref. 3, 462-464.
- (10) ref. 2, 108-109 et 724-725.
- (11) ref. 5, Chapitre 9.
- (12) HART H. et CONIA J.-M., « Introduction à la Chimie Organique », InterÉditions, Paris, 341-343 (1987).
- (13) ref. 1, 111-118
- (14) ref. 2, 44-45 et Chapitre 5.