

Pourquoi la glace flotte sur l'eau

Mais pourquoi les glaçons flottent-ils sur l'eau ? Voilà une question qui peut brusquement se poser lors de la dégustation d'une boisson rafraîchie par l'adjonction de quelques cubes tout droit sortis du congélateur. La réponse tient à quelques notions de cristallographie.

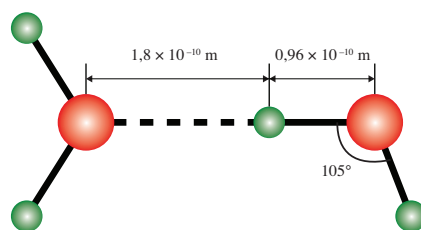
A lors, pourquoi les glaçons flottent-ils sur l'eau ? « *Parce que la glace est plus légère que l'eau* » est une réponse qui ne satisfera qu'un temps les lecteurs de *Tangente*, affublés d'une certaine curiosité naturelle. Elle les poussera certainement à lire les autres articles de ce hors série, ou à ouvrir un livre de chimie au chapitre Cristallographie. Bienvenue dans le monde merveilleux des molécules et des atomes.

Les liaisons hydrogène

H_2O : ce symbole bien connu en apparence recèle de nombreux mystères. Si l'on visualise généralement assez bien l'atome d'oxygène portant au bout de ses petits bras musclés deux atomes d'hydrogène, on imagine plus difficilement ce qu'il advient lorsqu'un coup de froid vient stopper la danse folle de la molécule dans l'état gazeux. En effet, quand deux molécules H_2O se ren-

contrent en phase liquide ou solide, elles se racontent des histoires... de liaisons hydrogène.

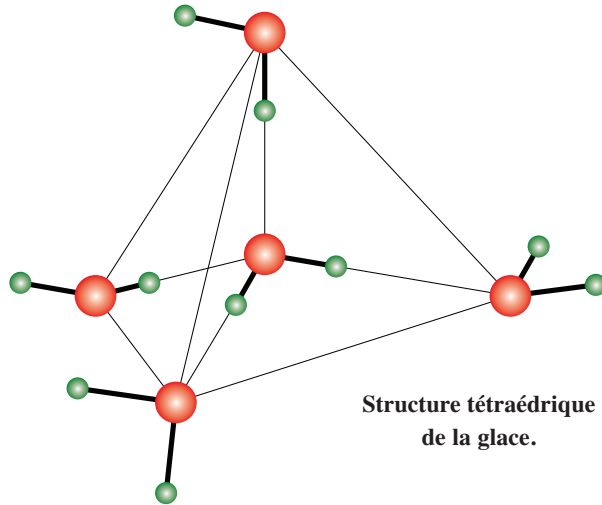
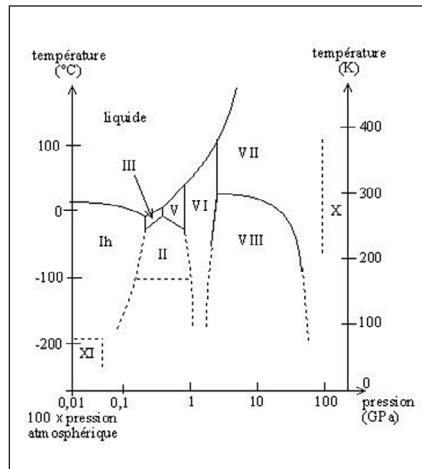
Une liaison hydrogène se crée entre deux molécules d'eau en raison de sa forte polarisation : les atomes d'hydrogènes d'une molécule, chargés négativement, ont tendance à se rapprocher subrepticement de l'oxygène chargé positivement de la molécule voisine.



Cette attirance un brin coquine trouve son apothéose dans l'état solide de la matière : les liaisons hydrogène y gagnent en fermeté et dictent l'agencement des molécules dans une structure tétraédrique.

AUX FRONTIÈRES DE LA PHYSIQUE

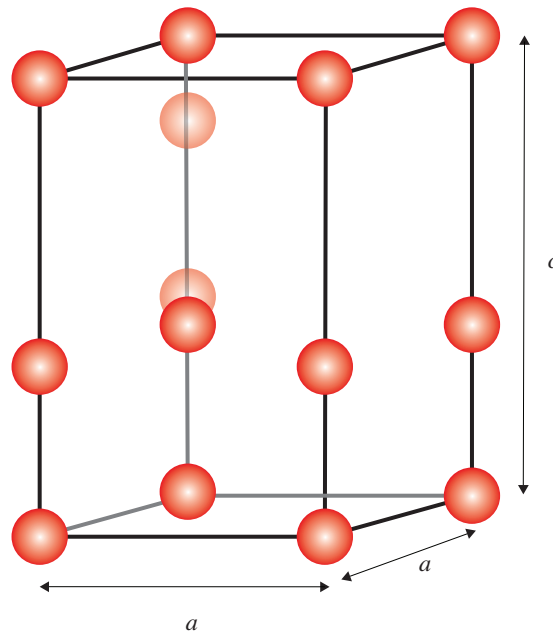
Pas moins de dix types de structures cristallines sont recensés pour le cristal de glace : ces variétés qualifiées d'« allotropiques » se distinguent par l'agencement des molécules H_2O et se rencontrent dans différentes situations de pression et de température. Un diagramme d'état, indiquant les conditions de température et de pression nécessaires à l'existence de ces variétés allotropiques, nous permet d'y voir plus clair.



Un dénombrement permet de déterminer le nombre d'atomes d'oxygène effectivement contenus dans la maille : $8 \times 1/8$ (pour les O aux sommets), plus $4 \times 1/4$ (pour les O aux arêtes), plus 2 (à l'intérieur), soit 4 en tout. On en déduit que la masse d'une maille est celle de quatre molécules d'eau.

Dans nos réjouissantes contrées terrestres, on rencontre essentiellement de la glace dite I_h . Sa structure hexagonale est représentée ci-dessous. Seuls deux atomes d'oxygène appartiennent entièrement à la maille, les autres étant situés sur des sommets ou des arêtes et donc partagés par des mailles voisines. Cela a son importance si l'on calcule la densité de ce type de glace connaissant les paramètres de maille a et c (les postulants du concours Centrale-Supélec, option MP, cuvée 2010, doivent s'en souvenir...).

La base de la maille est un losange formé de deux triangles équilatéraux de côté $a = 452$ pm (1 picomètre vaut 10^{-12} mètre). La hauteur de la maille est $c = 737$ pm.



SAVOIRS

Pourquoi la glace flotte...

Quand deux molécules H_2O se rencontrent dans un cocktail, elles se racontent des histoires de liaisons hydrogène.



La masse molaire de l'eau étant de 18 g/mol, Avogadro nous informe que la masse d'une maille est égale à $\frac{4 \times 18 \times 10^{-3}}{6,02 \times 10^{23}} = 1,19 \times 10^{-25}$ kg.

Un dernier petit calcul nous sépare désormais de la densité de la glace I_h : celui du volume V de la maille.

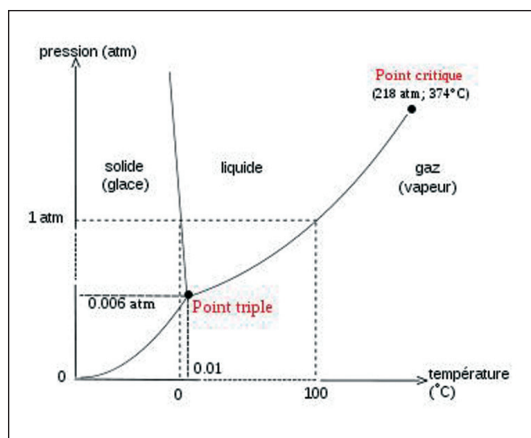
Un peu de géométrie fournit

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c \approx 1,3 \times 10^{-28} \text{ m}^3.$$

La densité d s'obtient en divisant la masse de la maille par son volume : $d = 0,915$ g/l. Cette valeur, strictement inférieure à 1, conforte l'idée que la glace flotte sur l'eau.

Les diagrammes d'état

Une autre façon de voir les choses consiste à observer le diagramme d'état de l'eau :



Contrairement à la grande majorité des corps purs, la courbe de changement d'état solide-liquide de l'eau est décroissante dans la représentation $P = f(T)$. Ainsi, lorsque la pression P croît, la température T de congélation de l'eau diminue.

Invoquons le Français Émile Clapeyron, qui affirma au XIX^e siècle que $\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T(V_2 - V_1)}$, L étant la chaleur latente

de changement d'état (soit la quantité de chaleur nécessaire à une unité de matière d'un corps pur pour changer d'état à pression constante) et V_1 et V_2 les volumes occupés par la matière respectivement avant et après le changement d'état. L et T étant positifs, lorsque l'on se place sur la courbe représentant le changement d'état solide-liquide, $V_{\text{liquide}} - V_{\text{glace}}$ a le signe de dP/dT et est donc négatif. Pour une quantité de matière (donc une masse) donnée, le volume occupé sous forme de glace est supérieur au volume occupé sous forme liquide. Encore une fois, nous avons la preuve que la glace est moins dense que l'eau : le glaçon a bien raison de flotter dans le verre.

Il est cependant possible de créer dans des conditions habituelles de température et de pression des glaçons qui coulent au fond d'un verre d'eau. Il faut pour ce faire utiliser de l'« eau lourde », ou oxyde de deutérium. Mais cela est une autre histoire...

K. R.