

à la première, soit au total $3/d$ découpes (voir la figure 3).

Pour ce travail de séparation, on dépense une énergie E égale à l'énergie de liaison de toutes les molécules contenues dans ce centimètre cube de liquide. Comme chaque découpe crée deux surfaces de un centimètre carré, elle consomme la même énergie que celle que nous avons déployée précédemment pour augmenter de un centimètre carré l'aire de l'interface séparant le liquide et l'air, soit $2T$ (puisque la tension superficielle est une énergie par unité de surface). Ainsi, ces $3/d$ découpes nécessitent une dépense d'énergie égale à $2T \times 3/d$, égale à l'énergie E de liaison d'un centimètre cube. Finalement, la distance d entre les molécules d'un liquide est donc égale à $6T/E$.

L'ÉNERGIE DE LIAISON

Reste à déterminer l'énergie de liaison. Pour cela il suffit d'éloigner les molécules en les évaporant et de calculer l'énergie nécessaire à cette évaporation, c'est-à-dire la variation d'énergie interne entre la température ambiante et l'ébullition. Tout d'abord, il faut amener l'eau à température ambiante (20 °C) jusqu'à la température d'ébullition (100 °C), c'est-à-dire augmenter sa température de 80 °C. La dépense d'énergie requise est alors égale au produit de sa capacité calorifique par l'élévation de température, soit 4,18 joules par centimètre cube et par degré que multiplie 80 °C.

Puis, l'évaporation requiert une énergie supplémentaire, égale la chaleur latente d'évaporation, soit 2 260 joules par centimètre cube. Toutefois, pour calculer l'énergie de liaison, il faudrait soustraire le travail fourni par la détente de la vapeur d'eau sur l'air ambiant, mais sa valeur relative est faible : l'essentiel de la variation d'énergie interne est due à l'évaporation.

Ainsi, le changement d'état du liquide au gaz requiert une grande quantité d'énergie. C'est pour cette raison que le refroidissement par évaporation est si efficace. Par exemple, quand on veut refroidir un objet qui est à une température supérieure à 100 °C, il suffit d'y verser de l'eau : en s'évaporant, l'eau pompe de



26

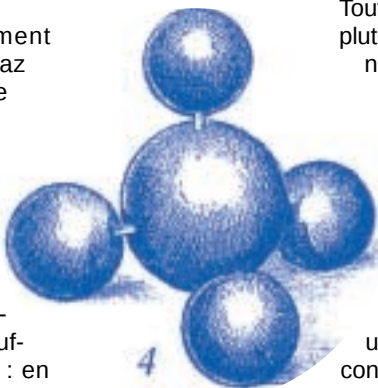
l'énergie à l'objet qui est refroidi efficacement. Finalement, l'énergie de liaison est égale à 2 420 joules par centimètre cube.

Pour l'eau, la valeur de $6T/E$ donne 0,18 nanomètre. L'ordre de grandeur est bon, mais la valeur est inférieure à la valeur expérimentale de 0,32 nanomètre. Pourquoi cette différence ? Parce que la molécule d'eau n'est pas une sphère (ses deux atomes d'hydrogène reliés à l'oxygène forment un angle de 104,5 degrés) et que des liaisons hydrogène imposent une orientation aux molécules d'eau, de sorte que les molécules sont plus écartées que si elles étaient des sphères (l'assemblage des molécules dans l'eau liquide est représenté dans le cartouche, à côté du titre de l'article).

Examinons une molécule plus proche d'une sphère, telle le tétrachlorure de carbone (CCl_4). Dans cette molécule, les atomes de chlore sont disposés au sommet d'un tétraèdre, symétriquement autour de l'atome central de carbone (voir la figure 4). Notre calcul donne $2T = 5,4 \times 10^{-6}$ joule par centimètre carré, et $E = 280$ joules par centimètre cube. La distance calculée est alors égale à 0,58 nanomètre alors que la valeur expérimentale est de 0,54 nanomètre.

Remarquons que l'on peut déduire cette distance à partir de la densité d'un liquide et du nombre d'Avogadro (le nombre de molécules dans une mole, soit $6,02 \times 10^{23}$) : la distance entre deux atomes est la racine cubique du quotient du volume occupé par une mole de molécules par le nombre d'Avogadro. La densité de l'eau liquide étant de un gramme par centimètre cube et sa masse molaire de 18 grammes par mole, la distance intermoléculaire trouvée est égale à 0,31 nanomètre.

Toutefois, cette méthode est plutôt un moyen d'estimer le nombre d'Avogadro : on mesure la taille des molécules et, avec le volume molaire, on déduit le nombre d'Avogadro. En 1913, dans son livre *Les atomes*, le physicien français Jean Perrin avait d'ailleurs donné une dizaine de méthodes convergentes pour calculer le nombre d'Avogadro et

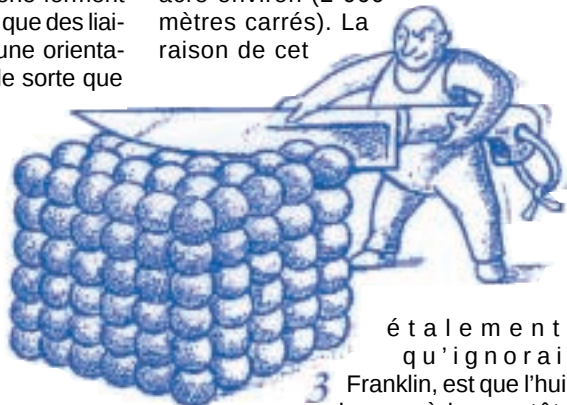


4

convaincre ses contemporains de la réalité des atomes et des molécules.

FILM MONOMOLÉCULAIRE

Finalement, mentionnons une observation due à Benjamin Franklin, le père du paratonnerre, qui visait à mettre en évidence l'existence d'un film monomoléculaire. En 1762, lors d'un voyage à Londres, Franklin avait remarqué qu'en versant une cuillère à café d'huile à la surface d'un étang, celle-ci s'étalait sur l'eau d'une surface d'un demi-acre environ (2 000 mètres carrés). La raison de cet



3

étalement, qu'ignorait Franklin, est que l'huile possède une tête hydrophile, qui pénètre dans l'eau, et une chaîne hydrophobe qui reste dans l'air : l'huile forme un film dont l'épaisseur est égale à la taille d'une molécule. Dans ce cas, le volume versé est le produit de la surface d'huile par l'épaisseur du film.

À partir des observations de Franklin, on déduit que la taille d'une molécule d'huile est de 2,4 nanomètres, un ordre de grandeur inférieur à la valeur réelle. La principale erreur réside dans la supposition que la couche formée est unique : en fait l'huile s'étale en plusieurs couches monomoléculaires superposées. Des expériences fondées sur le même principe permettent des mesures de la taille de molécules organiques variées. Ainsi, l'évaluation de la taille des molécules n'est qu'une question d'observations.

Roland LEHOUCQ est astrophysicien au Service d'astrophysique du CEA.

J. PERRIN, *Les atomes*, Flammarion, 1991 (réédition de 1913).

W.F. WEISSKOPF, *Search for Simplicity*, in *American Journal of Physics*, vol. 53, p. 19, 1985.

P.-G. DE GENNES, *Comment s'étale une goutte ?*, in *Pour la Science*, p. 88, mai 1984.

J. BIGELOW (éditeur), *The Complete Quorks of Benjamin Franklin*, vol. V, J.P. Putman's Sons, New York, 1887, p. 253.



La conjecture de Kepler démontrée

CHRISTOPH PÖPPE

La meilleure manière d'empiler des sphères identiques de manière aussi dense que possible est la plus simple.

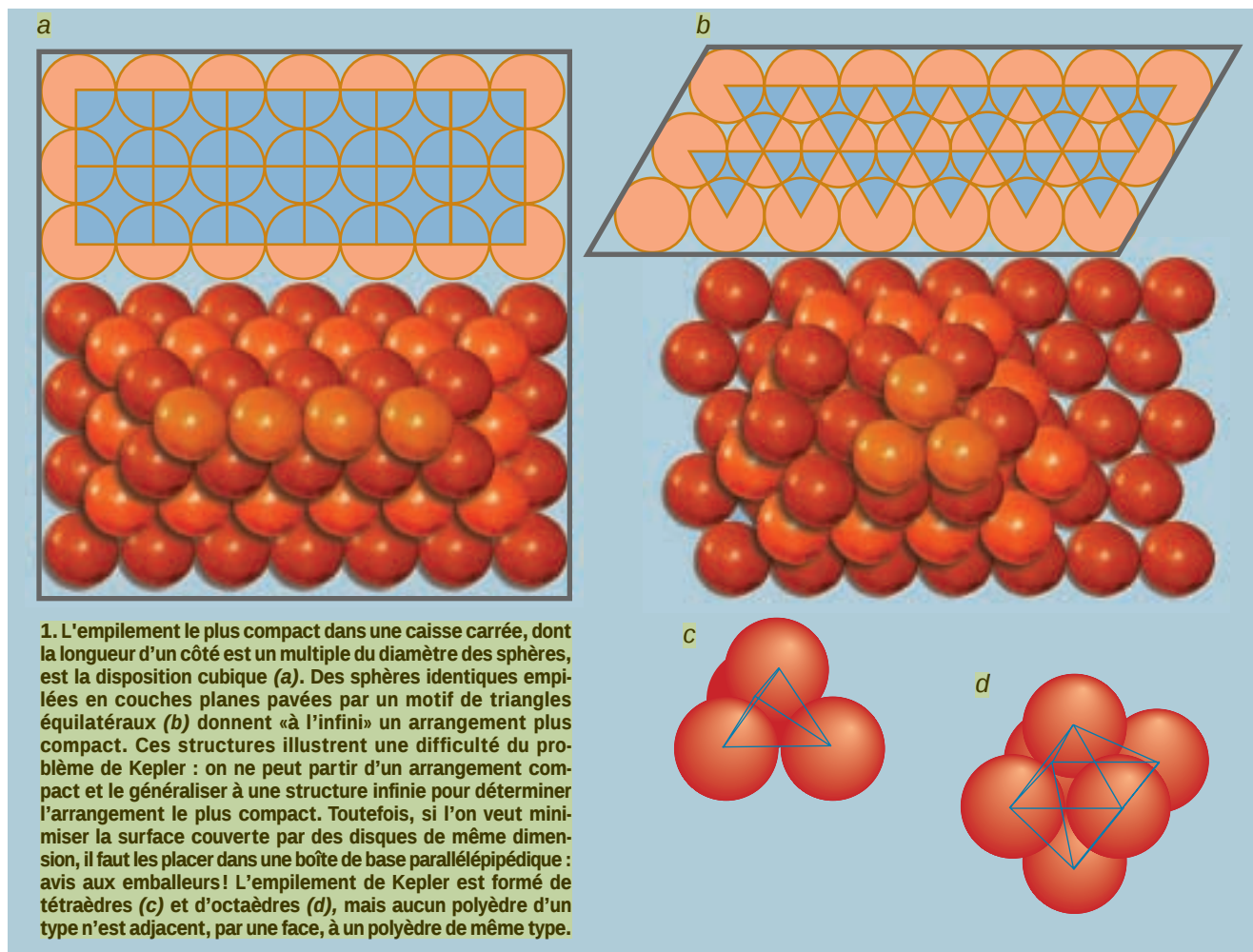
Les marchands de fruits résolvent tous les jours le problème posé par Kepler, il y a près de quatre siècles : comment placer des sphères identiques pour que la configuration obtenue soit la plus compacte possible ?

Prenons une grande quantité de sphères de même taille, des oranges par exemple, et posons-les une à une sur une table. Pour économiser de la place,

nous disposons chaque nouvelle sphère au contact de deux sphères déjà placées. Nous continuons ainsi à placer des oranges pour paver la totalité de la surface de la table. Les centres de tout ensemble de trois sphères en contact forment un triangle équilatéral, et c'est avec cet arrangement que nous plaçons le plus de sphères sur la surface de la table. Cette optimisation n'a rien d'étonnant, puisque nous pouvons paver un plan

avec des triangles équilatéraux sans laisser d'interstices. Donc, si nous voulons placer des disques sur un plan en laissant le moins de vides possible, la solution est connue.

Sur cette première couche, nous empilons de la même façon une seconde couche, dont les sphères se placent «d'elles-mêmes» dans les réceptacles que les groupes de trois sphères jointives de la première couche ont laissés. Un obser-



vateur attentif remarque qu'un trou sur deux reste vide : dans un triangle sur deux (bleu sur la figure 1b) est posée une sphère de la deuxième couche ; dans un triangle sur deux (vide), il n'y a pas de sphère. Dans les espaces «vides» de la seconde couche, nous déposons les sphères pour former la troisième couche, et ainsi de suite. Comme à chaque couche, nous sommes libres de choisir, soit les espaces correspondant aux triangles bleus, soit les autres, nous pouvons construire ainsi une infinité d'arrangements de sphères, dont les densités seront égales.

Bien entendu, un empilement de sphères de même taille ne remplira jamais l'espace aussi complètement qu'un empilement de cubes, car, entre les surfaces courbes des sphères, il subsiste nécessairement des vides. Le volume occupé par les sphères représente, dans le cas de l'arrangement des oranges, $\pi/\sqrt{18}$, soit 74,048 pour cent du volume total.

L'arrangement minimise-t-il les volumes vides ? La question paraît résolue et donc évidente, car nous ne pouvons imaginer un entassement plus dense. Le mathématicien et astronome Johannes Kepler, plus connu pour ses trois lois régissant le mouvement des planètes, avait déjà conjecturé, en 1609, qu'il était impossible d'obtenir mieux, c'est-à-dire qu'il était impossible d'inventer un empilement laissant moins d'espaces vides. Le problème est de formulation simple, la démonstration est étonnamment difficile.

Ainsi, l'histoire se répète : un génie, style Kepler, Fermat ou Goldbach, lance une hypothèse, et les scientifiques mettent des siècles à la prouver. Le problème

de Kepler résista aux efforts des spécialistes un peu plus longtemps que la conjecture, beaucoup plus célèbre, de Fermat. La conjecture de Kepler était néanmoins assez importante pour que, en 1901, David Hilbert la mentionne dans la série de problèmes que les mathématiciens avaient à résoudre au xx^e siècle.

Durant l'été 1998, Thomas Hales, de l'Université du Michigan à Ann Harbor, avança avec circonspection une démonstration de la conjecture de Kepler qu'il soumit à la vérification de ses collègues. Thomas Hales était prudent : la démonstration de la conjecture, comme d'ailleurs celle de Fermat, avait, par le passé, suscité nombre de déconvenues.

Toutes les prétendues démonstrations précédentes, et elles furent légion, étaient fausses. Ainsi, la démonstration de Wu-Yi Hsiang, mathématicien à l'Université de Californie, a fait couler beaucoup d'encre ; Wu-Yi Hsiang est à présent le seul à considérer que sa démonstration est exacte, contre l'avis de la communauté mathématique, laquelle le condamne «faute de preuve». Quant à la conjecture de Goldbach, elle résiste encore.

CE QUI EST PATENT... N'EST PAS ÉVIDENT

À l'opposé d'Andrew Wiles, qui a démontré la conjecture de Fermat après dix ans de travail dans le plus grand secret, Thomas Hales n'a jamais fait mystère de ses travaux. Son œuvre est à la disposition de tous sur le site Internet <http://www.math.lsa.umich.edu/~hales/countdown/kephistory.html>.



2. Kepler (1571-1630) vécut, à la fin de sa vie, dans cette maison de Linz, en Autriche.

Où la difficulté réside-t-elle ? Pourquoi est-il si difficile de démontrer selon les strictes règles de l'art mathématique un fait patent qui semble relever de la géométrie élémentaire ?

Premièrement, il est difficile d'imaginer des solutions meilleures que la plus évidente... parce qu'il n'en existe pas. Il y a également une inhibition : on a spon-

FORMULATION DE LA CONJECTURE PAR KEPLER

«En général, des globules égaux, rassemblés dans un récipient quelconque, s'ordonnent de deux manières, selon les deux modes de leur disposition dans un plan quelconque.

En effet, si vous réunissez à l'étroit des globules égaux errant sur un même plan horizontal, de sorte qu'ils se touchent réciproquement, ils s'unissent ou bien en forme triangulaire ou bien en forme carrée. Dans le premier cas, six globules en entourent un, dans l'autre cas, il y en a quatre. La proportion du contact est la même pour tous les globules, sauf les derniers. L'égalité ne peut être gardée par la forme pentagonale, l'hexagone se résout en triangles, de telle sorte que les deux ordres précités sont les seuls.

Si l'on en arrive à la construction solide la plus serrée qui puisse se faire, et qu'on superpose les uns aux autres les rangs d'abord ajustés en plan, ils seront ou bien en carré A ou en triangle B. S'ils sont en carré, ou bien un globe de l'ordre supérieur sera au-dessus d'un globe de l'ordre inférieur ou, au contraire, chaque globe du rang supérieur sera touché par les quatre qui l'entourent dans le même plan, par un au-dessus de lui et par un en dessous, et ainsi au total par six autres. L'ordre sera cubique et, après compression, on obtiendra des cubes, mais ce ne sera pas la disposition la plus

serrée. Dans la seconde manière, chaque globe est en contact, non seulement avec les quatre globes qui l'entourent dans le même plan, mais aussi avec quatre en dessous de lui, avec quatre au-dessus de lui et ainsi au total avec 12 : par compression, ces globes donneront des rhombiques. On rapprochera plutôt cet ordre-ci de l'octaèdre et de la pyramide. L'assemblage sera très serré, de sorte qu'ensuite aucune disposition ne permettra d'entasser un plus grand nombre de globules dans le même récipient.

D'autre part, si les dispositions construites en plan sont triangulaires, alors dans la construction solide, ou bien chaque globe de la couche supérieure se superpose à un globe de la couche inférieure dans une adaptation de nouveau lâche, ou bien chaque globe de la couche supérieure se trouve entre trois de l'ordre inférieur. De la première manière, chaque globe est touché par six qui l'entourent dans le même plan, par un au-dessus et par un en dessous, c'est-à-dire au total par huit autres. Cet ordre sera assimilé au prisme, et, par compression, on obtiendra, à la place des globules, des colonnes de six côtés quadrilatères avec deux bases hexagonales. De la deuxième manière, on obtiendra la même chose que plus haut, dans la deuxième possibilité de l'ordre carré.»

(L'Étrenne, traduction de Robert Halleux)