

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

ATOME D'OXYGÈNE

LIAISON HYDROGÈNE

ATOME D'HYDROGÈNE

cules se rapprochent : la densité croît. Puis, quand la température atteint 4 °C, l'agitation thermique repousse les molécules ou les groupes de molécules et finit par l'emporter sur la cohé-

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

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

Des liaisons de courte durée

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

Si la liaison hydrogène explique si bien les propriétés de l'eau à température ambiante, est-ce le cas aussi à basse température ? Ses propriétés livrent effectivement une explication qualitative du comportement de l'eau surfondue au voisinage de la température de la nucléation homogène. Le nombre de liaisons hydrogène augmente quand la température baisse. La tendance à la gélification de l'eau surfondue aussi. Piégées par leurs voisines auxquelles les lient de plus en plus de liaisons hydrogène, les molécules d'eau se déplacent de moins en moins. Le liquide se gélifie, et sa viscosité augmente. En outre, les liaisons hydrogène imposent naturellement une géométrie cristalline à mailles tétraédriques au réseau de molécules. Ainsi, au moment même où l'eau liquide tend à cristalliser, sa viscosité augmente : le passage par la température de nucléation homogène correspond à une forte augmentation de la viscosité. Toutefois, pour tous les autres corps, nous l'avons rappelé, la viscosité augmente à la transition vitreuse. Pourquoi en est-on si loin à -40°C ? Pour l'eau, entre la température de nucléation homogène (-40°C) et celle de transition vitreuse (-135°C) s'étend un vaste «no man's land», une zone inexplorée, où l'on s'aventure difficilement.

Une glace compacte

Plusieurs théories sur le comportement de l'eau dans cette zone se sont succédé depuis 30 ans. La plus connue fut celle que Robin Speedy et Austen Angell émirent lorsqu'ils étaient à l'Université de Purdue dans l'Illinois. En 1976, ces physiciens ont proposé l'existence

d'une limite au-delà de laquelle l'eau surfondue cesse d'exister ; ils ont ajouté une «ligne spinodale» sur le diagramme de phase de l'eau. Sur un tel diagramme, les états stables d'un corps sont indiqués en fonction de la température et de la pression ; des frontières, les «lignes de coexistence» (ou lignes d'équilibre) séparent les domaines d'existence des différents états (ou phases) possibles. De telles lignes de coexistence marquent, par exemple, la séparation de l'état liquide et de l'état solide, ou encore celle de l'état liquide et de l'état gazeux.

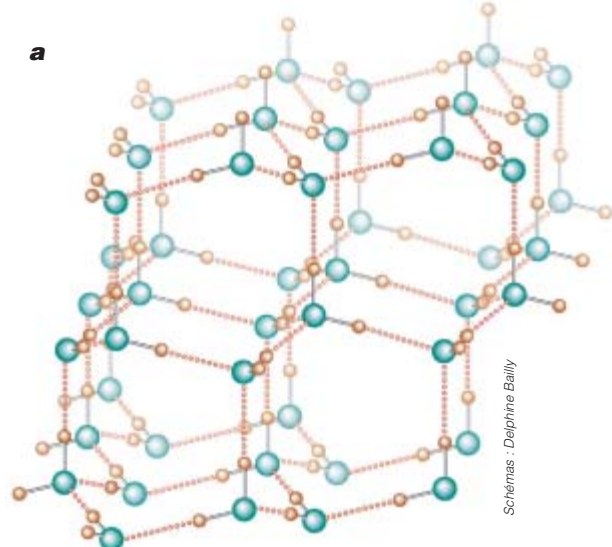
Les diagrammes de phase portent aussi des lignes spinodales qui marquent la limite au-delà de laquelle une phase métastable ne peut plus exister ; de telles lignes se trouvent toujours en retrait d'une ligne de coexistence, telle celle qui se trouve au-dessous de la ligne de coexistence des phases liquide et gazeuse, par exemple (voir la figure 5). R. Speedy et A. Angell ont traduit ce que l'on observe sur le diagramme pression-température : l'eau surfondue finit toujours par disparaître à une certaine température (du moins disparaît-elle toujours vers -40°C , sous une pression de une atmosphère). R. Speedy et A. Angell l'ont connectée à la ligne spinodale qui sépare le liquide surchauffé et la vapeur d'eau par une courbe située dans la région des pressions négatives. Rappelons que certains liquides peuvent être surchauffés et persister au-delà de la ligne de coexistence liquide-gaz ; la ligne spinodale liquide-gaz délimite le seuil au-delà duquel, quelles que soient les précautions prises, un liquide surchauffé se transforme inmanquablement en vapeur.

Quelque peu «théorique», cette explication du comportement étrange de l'eau à basse température ne faisait pas appel à la physique moléculaire. À la fin des années 1970, elle ne contredisait pas encore les modèles thermodynamiques. Si la glace vitreuse était déjà connue à l'époque, on ne savait la préparer que par condensation de vapeur sur un substrat à très basse température. Aucun moyen n'était encore connu pour passer directement de l'état liquide (eau surfondue) à celui de glace vitreuse (un liquide figé). C'en est

qu'en 1980, que P. Brüggeller et Erwin Meyer, à Vienne, puis Jacques Dubochet, à Lausanne, réalisèrent les premières expériences de trempe rapide et produisirent ainsi de la glace vitreuse à l'issue d'un processus d'évolution continu à partir de la phase liquide de l'eau. Cette découverte contredisait le modèle de R. Speedy et A. Angell, car les thermodynamiciens savent bien qu'une ligne spinodale ne peut être franchie. Or de la glace vitreuse avait été produite à partir de l'eau liquide, donc la ligne spinodale de R. Speedy et A. Angell n'existait pas !

À la pression atmosphérique normale, la ligne spinodale dont R. Speedy et A. Angell postulaient l'existence passe par un point dont la température est égale à -45°C , c'est-à-dire dix degrés en dessous des dernières températures accessibles à l'expérience. Les mesures réalisées aux plus basses températures accessibles montrèrent que la viscosité est multipliée par un facteur 10 entre 20°C et -20°C , alors que, pour les autres corps, elle est normalement multipliée par un facteur 10^{15} à la transition vitreuse ! Force était de conclure qu'à -20°C , on est loin de cette transition.

En 1984, une découverte allait orienter les physiciens vers une nouvelle hypothèse, celle d'un mélange de deux liquides dans le domaine compris entre -40°C et -135°C . O. Mishima, L. Calvert et E. Whalley ont comprimé de la glace cristalline usuelle (à maille hexagonale) sous 12 000 fois la pression atmosphérique normale à la température de l'azote liquide (-196°C). Ils ont constaté une spectaculaire réduction du volume de la glace, qui persiste quand on revient à la pression atmosphérique normale (en maintenant la température à -196°C). Des mesures aux rayons X ont révélé que cette glace a une structure vitreuse. On avait ainsi obtenu une nouvelle forme de glace, vitreuse et de densité très élevée. Les mesures effectuées ultérieurement montrèrent que, malgré sa grande densité, chaque molécule de cette glace vitreuse n'a que quatre voisines en moyenne,



Schémas : Delphine Bailly

