

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.

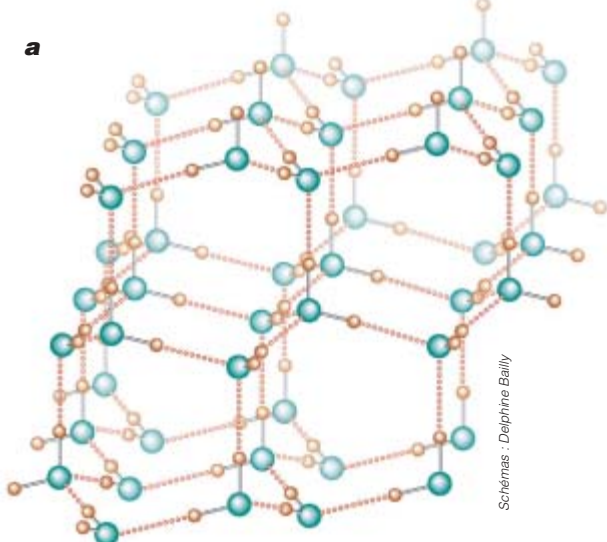
Les diagrammes de phase portent aussi des lignes spinodales qui marquent la limite au-delà de laquelle une phase métastable ne peut plus exister ; de telles lignes se trouvent toujours en retrait d'une ligne de coexistence, telle celle qui se trouve au-dessous de la ligne de coexistence des phases liquide 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



comme dans les états plus «classiques» de l'eau. La densification du réseau moléculaire tient plus à des modifications structurales : les angles sont modifiés, de sorte que l'ordre tétraédrique s'arrête dès les premières molécules voisines d'une molécule d'eau. Notons que, même si les liaisons hydrogène y sont très déformées, elles persistent toutes dans cette glace vitreuse à haute densité étant donné la basse température.

De quelles modifications structurales s'agit-il ? Pour que la densité augmente, il faut que de nombreuses liaisons hydrogène s'effondrent ; le réseau moléculaire se fige alors dans un état métastable. La densité de cette nouvelle forme de glace atteint 1,25 gramme par centimètre cube, soit 30 pour cent de plus que la glace ordinaire ! Quand on réchauffe cette

glace vitreuse de haute densité à la pression atmosphérique, jusqu'à -148°C , elle se transforme en glace vitreuse de basse densité, puis en glace cristalline à réseau cubique et enfin en glace cristalline à réseau hexagonal. On a proposé l'existence de relations entre la glace vitreuse à haute densité et les différentes

formes de glace cristalline (plus de dix sont connues !), mais la question reste ouverte. De plus, on s'interroge sur les relations entre les glaces vitreuses de basse densité obtenues par trempe rapide ou par dépôt de vapeur. On pense même que la glace vitreuse de basse densité obtenue par réchauffement de la glace vitreuse de haute densité aurait une structure particulière. Combien de formes de glaces vitreuses existe-t-il ?

L'existence de cette glace de haute densité à la pression atmosphérique a fait renaître l'idée que l'eau serait le mélange de deux phases. Dès 1892, Röntgen proposait que l'eau serait le mélange d'un liquide idéal aux propriétés normales et de petits amas de glace de densité inférieure. Selon ce premier modèle de mélange, la concentration de ces amas augmenterait quand la température décroît ce qui explique bien, par exemple, que la densité de l'eau passe par un maximum à

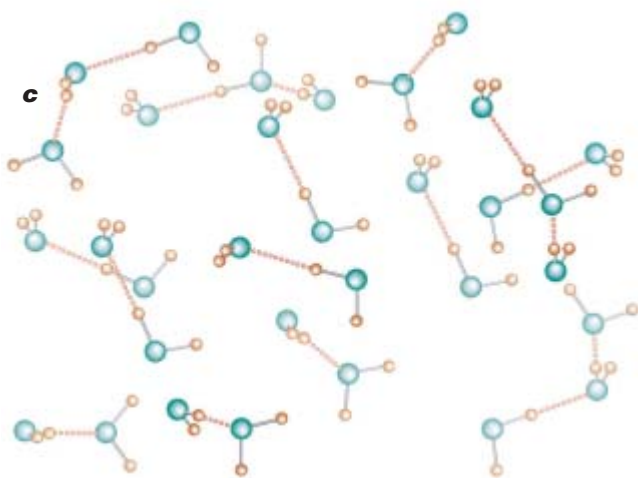
4°C . Malgré son intérêt, le modèle de Röntgen a été abandonné, parce qu'il fut contredit par l'expérience.

Le modèle de mélange

Abandonné lui aussi, le modèle de R. Speedy et A. Angell a surtout été contredit par l'expérience de diffusion des rayons X aux petits angles par l'eau. On démontre que seules les fluctuations de la densité d'un liquide homogène contribuent à la diffusion des rayons X aux petits angles ; l'intensité diffusée est proportionnelle à la compressibilité. Dans l'hypothèse où deux phases de densités différentes coexistent, chacune d'elles contribue à la diffusion de rayons X aux petits angles. Malgré la multiplication des expériences, les résultats des mesures n'ont jamais mis en évidence la présence d'une seconde phase.

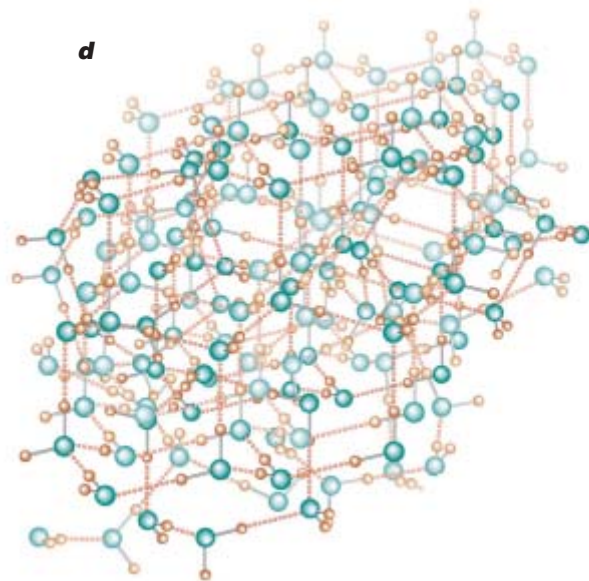
Pourtant O. Mishima et E. Stanley ont relancé le modèle du mélange, en se limitant entre -40°C et -135°C . Selon eux, le modèle n'est pas valable à température ambiante, mais il pourrait s'appliquer aux états liquides métastables de l'eau au-dessous de -40°C . Les deux formes de glace vitreuse (à haute et à basse densité) existeraient «potentiellement» au-dessus de -135°C . En d'autres termes, puisque deux formes de glace vitreuse existent au-dessous de la température de transition vitreuse, elles existent sans doute à l'état métastable au-dessus de cette température, exactement comme l'eau liquide surfondue existe au-dessous de 0°C . Dans le diagramme de phase, une ligne séparerait ces deux états et s'achèverait par un point dit «critique», comparable à celui qui termine la ligne de séparation de la phase liquide et de la phase gazeuse. On estime que ce point critique se situerait à une température égale à -50°C et à une pression égale à 1 000 fois la pression atmosphérique normale.

Une telle température expliquerait bien la divergence de la viscosité de l'eau vers -40°C . En effet, les grandeurs thermodynamiques qui caractérisent un corps divergent toujours au voisinage d'un point critique. Selon O. Mishima et E. Stanley, le comportement de l'eau surfondue ne ferait que



manifeste la présence de ce point critique, par ailleurs inaccessible aux expériences. Pour le moment, seules des simulations de la dynamique moléculaire de l'eau dans la région critique et quelques expériences sur la glace à haute densité sont en faveur du point de vue de O. Mishima et E. Stanley.

Les théories émises depuis 30 ans pour expliquer les étranges transitions de phase de l'eau ont un point faible : elles sont trop spéculatives. Ces théories sont fondées sur des hypothèses



4. LA COHÉSION du réseau des molécules d'eau change selon l'état. Dans l'état solide (a), l'arrangement est très régulier selon un réseau hexagonal. Les liaisons hydrogène imposent une telle distance entre les molécules que le réseau est lacunaire. La densité de la glace est inférieure à celle de l'eau. Lorsque l'agitation thermique rompt une partie de ces liaisons, le réseau se désagrége et la glace devient de l'eau liquide (b). À mesure que l'on continue à augmenter la température, de plus en plus de liaisons hydrogène sont rompues et l'eau se transforme en vapeur (c). Au contraire, aux très basses températures, une glace de très haute densité existe : les tétraèdres, qui caractérisent la glace cristalline, sont déformés et comprimés (d).