

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

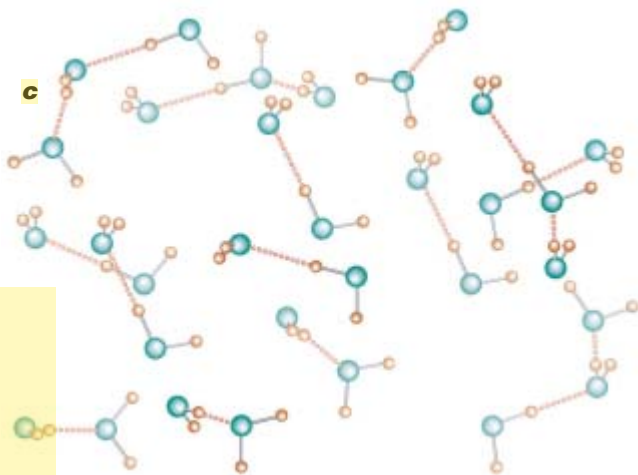
4°C . Malgré son intérêt, le modèle de Röntgen a été abandonné, parce qu'il fut contredit par l'expérience.

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.

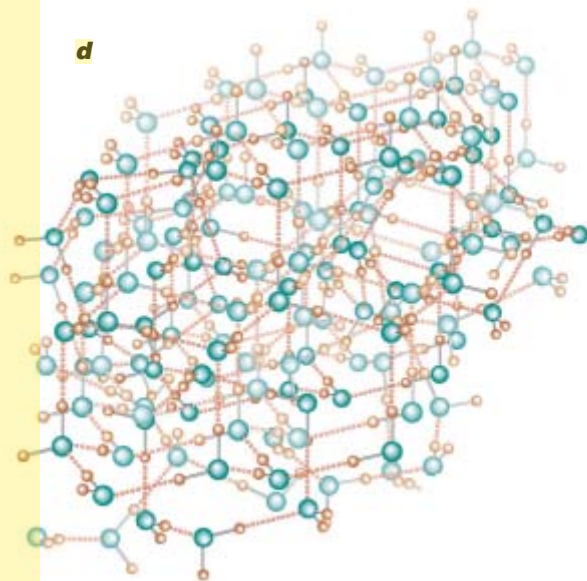
Pourtant O. Mishima et E. Stanley ont relancé le modèle du mélange, en se limitant entre -40°C et -135°C . Selon eux, le modèle n'est pas valable à température ambiante, mais il pourrait s'appliquer aux états liquides métastables de l'eau au-dessous de -40°C . Les deux formes de glace vitreuse (à haute 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).