

L'eau vue par le chimiste physicien

Autor(en): **Grün, Franz**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles**

Band (Jahr): **68 (1962-1964)**

Heft 316

PDF erstellt am: **18.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-275467>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

L'eau vue par le chimiste physicien

PAR

FRANZ GRÜN

Laboratoire de recherche de la Clinique ophtalmologique
de l'Université de Bâle

J'ai l'intention d'informer un lecteur non spécialisé sur quelques développements récents dans le domaine de la chimie physique de l'eau. Ce faisant, je vais essayer d'intégrer ce que j'ai à dire dans une description unifiée de la substance « eau » et résumer à titre d'introduction quelques faits concernant l'eau qui appartiennent à la chimie et à la physique pure et qui sont en partie connus depuis longtemps. Dans la conférence dont cet article est une version abrégée et modifiée, j'avais pris comme point de départ la question : « Qu'est-ce que l'eau ? » Ce qui suit doit être considéré comme une réponse à cette question, à savoir la réponse donnée par un homme de science en général et par un chimiste physicien en particulier.

La chimie de la substance « eau »¹ prend son origine dans le fameux mémoire « dans lequel on a pour objet de prouver que l'eau n'est point une substance simple, un élément proprement dit, mais qu'elle est susceptible de décomposition et de recomposition » (LAVOISIER, 1781). Aujourd'hui nous exprimons la découverte faite par LAVOISIER (ainsi que des découvertes apparentées dues à d'autres) en attribuant à l'eau la « formule » H_2O . D'après cette formule, l'eau est un hydrure d'oxygène comparable à d'autres hydrures tels que FH , NH_3 , CH_4 et SH_2 . C'est en même temps un oxyde, comparable à d'autres oxydes. En écrivant $H-OH$, on voit que l'eau est apparentée aux alcools, aux phénols, et ainsi de suite.

J'aimerais faire ici deux remarques d'ordre général concernant la méthode et les formules chimiques. La première se réfère au fait que la formule H_2O ne peut pas exprimer d'une manière directe et explicite

¹ Dès 1932, année de la découverte de 2H (WASHBURN et UREY, 1932), l'eau pure ordinaire est un *mélange* d'eaux pures isotopiques. Le mot « substance » ou « substance pure » devient ambigu. Ceci provient du fait qu'il n'y a pas de définition de cette notion au sens strict : nous « obtenons » une substance pure par certaines opérations, c'est par celles-ci qu'elle est définie.

toute la somme d'information sur l'eau que le chimiste a recueillie. Ceci s'applique aussi aux formules plus élaborées indiquant les valences secondaires, la stéréochimie, la polarité, formules qui sont avant tout des moyens mnémotechniques : en voyant la formule et en la comparant à des formules apparentées, le chimiste doit se souvenir des propriétés chimiques, des possibilités de réaction du composé qu'elle représente. Une seconde remarque concerne le fait que même si la formule chimique permet de deviner les propriétés *chimiques*, elle n'exprime nullement les *autres* propriétés de l'eau. Evidemment cette remarque est valable pour les formules de toutes les substances et exprime une seconde limitation intrinsèque de la méthode chimique. Elle est essentiellement due au fait que nous avons *une* formule pour *une* substance qui peut exister dans *plusieurs* états, avec des propriétés variant de l'un à l'autre. En termes directs : les formules se réfèrent à la molécule (au sens chimique) de la substance et non pas à la substance comme telle avec sa multitude de propriétés non constantes.

Ces deux remarques limitent d'une façon générale la portée de toutes les réponses que le chimiste peut donner à notre question de départ. Toutefois, en accord avec la tendance d'employer en chimie des méthodes physiques, le chimiste en vient à exprimer les résultats de ses expériences dans un langage partiellement emprunté aux physiciens. Ainsi notre première remarque s'applique surtout aux formules classiques, moins aux formules récentes. Ensuite il faut reconnaître — ceci concerne la seconde remarque — qu'on a essayé de généraliser les formules chimiques. Dans le cas de l'eau, on écrit parfois $(\text{H}_2\text{O})_n$ et on distingue de cette manière l'eau de l'ammoniaque qui s'écrit simplement NH_3 . On est allé plus loin, on a proposé entre autres une formule dans laquelle six molécules de H_2O se combinent pour former $(\text{H}_2\text{O})_6$, la « supermolécule » de l'eau liquide (UMSTÄTTER, 1948). Evidemment les formules de ce genre expriment dans une certaine mesure le fait que l'eau est un liquide très particulier. Pourtant elles doivent être rejetées : en écrivant de telles formules, on abuse du symbolisme de la chimie, on réintroduit clandestinement « les molécules des propriétés » des Anciens. De plus, vouloir exprimer des propriétés telles que celle « d'être liquide » avant d'avoir défini et étudié ces propriétés d'une manière scientifique ne se justifie pas.

Nous devons pour cela nous adresser au physicien. Pour pouvoir indiquer et localiser les problèmes spécifiques de l'eau, je vais caractériser brièvement la méthode physique en tant que méthode appliquée à la substance eau. Nous pouvons distinguer trois étapes dans l'activité du physicien : 1) Le physicien caractérise l'extérieur de la substance en question, il en donne une description macroscopique ou phénoménologique, et cela pour l'eau en repos et pour l'eau qui coule. Ainsi il arrive entre autres à des données quantitatives sur ce qu'on appelle les

anomalies de l'eau. 2) Le physicien s'occupe de la description moléculaire ou microscopique. En ce qui concerne l'eau, on connaît avec précision et détails la structure de la molécule H_2O (au sens physique cette fois-ci) et ses propriétés. Un problème subsiste au sujet des forces intermoléculaires, en particulier de la fameuse liaison hydrogène¹. 3) Le physicien s'efforce d'unir ces deux descriptions. S'il réussit, il a compris les propriétés, tout au moins les propriétés physiques de la substance et il peut donner une réponse concluante à notre question initiale. Malheureusement cette synthèse est toujours difficile, elle l'est particulièrement dans le cas des liquides et l'eau présente, comme nous allons le voir, des difficultés additionnelles. On peut d'ailleurs localiser ces difficultés : Nous connaissons les éléments « micro », à savoir les molécules ; nous avons une technique pour passer du « micro » au « macro », à savoir la thermodynamique statistique. Ce que nous ne connaissons pas, c'est la structure des liquides. Il y a deux possibilités extrêmes : ou l'on considère que les liquides sont plus près des gaz, ou qu'ils sont plus près des cristaux, le problème étant de les situer exactement et de préciser le sens de « proximité » dans ce contexte.

Or, pour étudier les structures à l'échelle moléculaire, nous possédons la méthode de diffraction des rayons X. Elle s'est avérée un moyen très puissant pour élucider les structures comme celles des cristaux. Dans beaucoup de cas elle nous permet de « voir » ces structures, avec la résolution étonnante de moins d'un Å et surtout sans qu'il faille avoir recours à d'autres expériences. Pour les liquides, la situation est différente : comme nous pouvons nous y attendre, les diagrammes de diffraction montrent que les liquides n'ont pas de régularité sur de grandes distances (*long range order*). Une des conséquences en est que la méthode des rayons X devient bien moins efficace. Elle reste cependant utile et nous nous servirons plus tard de ses résultats. On a essayé de tourner cette difficulté et on a simplement « inventé » des structures en proposant successivement différents *modèles de l'état liquide*. Citons entre autres *cybotaxis*, *lattice theory*, *cell theory*, *free volume and hole theory*, modèles qui permettent d'appliquer la méthode de la thermodynamique statistique et d'autres méthodes théoriques. On a obtenu ainsi des valeurs acceptables pour quelques propriétés de liquides à molécules simples ; mais tous ces modèles ont été sévèrement critiqués (voir HILDEBRAND, 1959). Cette critique s'applique moins au nouveau modèle — *the polyhedral hole theory* — proposé par BERNAL (1959). Il semble que cette théorie soit la première à représenter d'une manière rationnelle l'essentiel de l'état liquide, à savoir un arrangement de molécules qui est à la fois dense, irrégulier et stable. Nous repro-

¹ Voir PAOLONI (1959) et les comptes rendus d'un congrès consacré à la liaison hydrogène, notamment l'article de PAULING (1959).

duisons, sans la commenter, une illustration tirée de la publication de BERNAL (fig. 1).

Malheureusement, ce modèle, intéressant et satisfaisant en principe, ne nous aide guère dans le cas de l'eau qui n'est pas un liquide quelconque, ni un liquide abstrait comme celui que considère BERNAL.

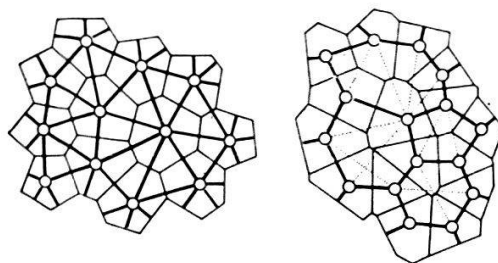
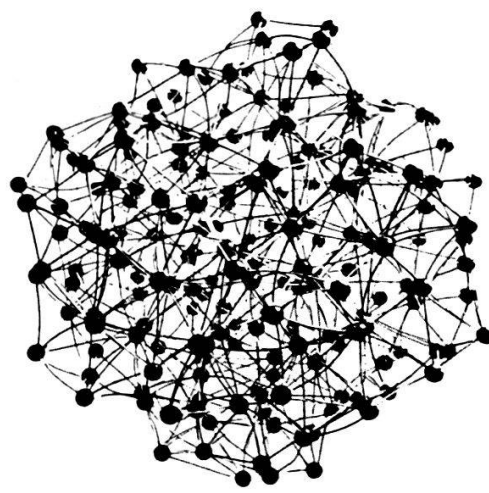


Fig. 1. — *Polyhedral hole theory.*

Les deux photos, en haut, montrent — dans deux dimensions — les « polyèdres » qui enferment les molécules ; la photo, en bas, montre l'arrangement des molécules dans trois dimensions.



Dans ce qui précède, nous avons donné quelques indications sur les liquides en général et nous avons précisé nos connaissances sur l'eau, telles que nous les fournit l'étude pour ainsi dire directe de cette substance. Nous allons parler maintenant des connaissances additionnelles — précisément les nouveaux développements mentionnés dans l'introduction — que l'on a obtenues par le détour de l'étude non de l'eau pure, mais d'ensembles formés d'eau et d'autres substances. Mais auparavant, nous devons résumer deux groupes de faits concernant ces systèmes.

Le premier concerne les propriétés des solutions, c'est-à-dire des mélanges d'eau avec d'autres substances dans des proportions arbitraires. Nous avons les fameuses lois des solutions diluées, qui peuvent être condensées dans l'équation du potentiel chimique μ en fonction de la molarité m du soluté :

$$\mu = \mu^0 + RT \log m.$$

De cette formule dérivent les lois qui régissent les « effets osmotiques », à savoir la pression osmotique, l'abaissement du point de fusion : tous ces effets sont proportionnels à la molarité de la solution

étudiée. La formule est universelle, elle est valable pour le benzène comme pour l'eau. Par conséquent bien que fondamentale, elle ne peut pas enrichir nos connaissances sur l'eau.

Il peut paraître paradoxal que le solvant n'apparaisse pas dans les formules qui régissent les solutions. Toutefois les propriétés du solvant — celles qui nous intéressent — font leur apparition dès qu'on effectue des mesures assez précises. On trouve alors des lois empiriques — la précision nécessaire dépend de la dilution (ou concentration) des solutions étudiées — qui en partie peuvent être exprimées par des formules (en se basant par exemple sur la théorie de DEBYE-HÜCKEL) dans lesquelles le solvant est représenté par sa constante diélectrique. Un second paradoxe apparent est le suivant : on s'attend intuitivement que les molécules du solvant attirent les molécules du soluté. Cependant les lois des solutions ne contiennent nullement l'expression d'une interaction entre solvant et soluté. Or, l'intuition est fautive : la dissolution et l'existence des solutions ne sont pas nécessairement dues à une force d'attraction entre les molécules du solvant et du soluté, mais avant tout à une tendance naturelle des substances à se mélanger. La dissolution est essentiellement un effet « entropique ». D'autre part l'interaction et l'attraction sont présentes dans les solutions : ce sont elles entre autres qui déterminent la solubilité¹. Souvent ces forces et les effets énergétiques qui en dépendent sont très considérables. Ces forces n'apparaissent pas dans la description des effets osmotiques. Elles apparaissent dès qu'on fait une étude plus complète des propriétés des solutions et nous en reparlerons plus bas.

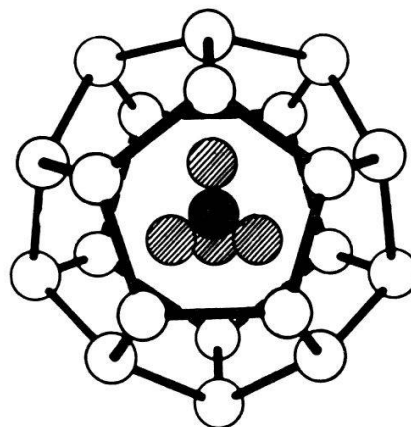
Le second groupe de faits concerne non pas des mélanges, mais des combinaisons d'eau et d'autres substances dans des proportions « constantes et multiples ». On peut distinguer parmi ces hydrates, qui sont des substances solides et cristallisées, des composés dans lesquels l'eau est liée par des liaisons plus ou moins covalentes (par exemple quelques composés de Werner) ; dans d'autres composés (par exemple dans les hydrates des composés hydroxylés tels que le glucose) nous avons des liaisons hydrogène ; dans d'autres encore (mentionnons $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) on parle de liaisons van der Waals et finalement il y a des hydrates tels que $\text{Xe} \cdot 5 \frac{3}{4} \text{H}_2\text{O}$, où il n'existe aucune liaison chimique au sens ordinaire. Il faut d'ailleurs remarquer qu'en principe et en pratique la distinction entre les différentes catégories de liaisons n'est pas nette (voir à ce sujet HARTMANN, 1958). Ces derniers composés, qui dans la suite nous intéressent particulièrement, doivent leur stabilité à la tendance qu'ont les molécules d'eau à former des réseaux réguliers à trois dimensions. Dans notre cas la formation de ce réseau s'observe en présence d'atomes de xénon, et

¹ C'est peut-être ici le lieu de mentionner la propriété particulière de l'eau — et d'autres solvants — de dissocier quelques solutés que nous appelons électrolytes et parmi ceux-ci l'eau elle-même.

la structure de ce réseau est telle que les atomes de xénon trouvent leurs places dans les cavités de ce réseau. On parle de « clathrates » (du mot latin, emprunté du grec, *clatri*, cage pour animaux), parce que les atomes étrangers sont « enfermés » (voir fig. 2) dans ces cavités.

Fig. 2.
*Une molécule étrangère
enfermée par des molécules d'eau.*

(Reproduit de GLEW et MOELWYN-HUGHES, 1953.
Dans cette figure il s'agit d'une molécule de CH_3Cl ,
la structure de l'hydrate de Xe est pareille.)



Il s'agit maintenant d'appliquer ce que nous venons d'apprendre sur les hydrates solides aux solutions aqueuses et à l'eau elle-même. Voyons d'abord les solutions aqueuses de substances bien solubles ou hydrophiles. Puisque la majorité de ces substances peuvent former des hydrates solides, on s'attend qu'elles donnent en solution des molécules ou, si ce sont des sels, des ions hydratés. Par différentes méthodes, on l'a confirmé et on a déterminé — non sans difficulté — le nombre de molécules d'eau qui sont liées à une molécule du soluté (voir par exemple l'article de BELL, 1958). Ainsi nous pouvons dire que nous connaissons la structure de ces solutions, tout au moins dans le voisinage immédiat d'une molécule ou d'un ion du soluté. Passons aux solutions aqueuses des substances hydrophobes, telles que les hydrocarbures ou les gaz rares. Leur seule existence pose un problème — une substance qui « craint l'eau » ne devrait pas être soluble — et le problème de la structure se présente de nouveau. L'étude thermodynamique de ces solutions est la voie la plus sûre pour aborder ces problèmes¹. Pour une solution de méthane dans de l'eau on a obtenu comme enthalpie standard de dissolution ΔH° et comme entropie correspondante ΔS° les valeurs

$$\Delta H^\circ = -3,19 \text{ kcal/mole}, \quad \Delta S^\circ = -31,8 \text{ cal/mole degré.}$$

Pour les discuter, nous les comparons aux valeurs correspondantes d'une solution de CH_4 dans du benzène, à savoir

$$\Delta H^\circ = -0,36 \text{ kcal/mole}, \quad \Delta S^\circ = -13,5 \text{ cal/mole degré.}$$

¹ Nous suivons dans ceci l'article d'IVES (1963).

Les valeurs négatives de l'entropie reflètent la « perte de liberté » subie par les molécules de CH_4 lors de leur dissolution dans le solvant, indiquant l'acquisition d'un certain degré — encore inconnu — d'ordre par la solution. En ce qui concerne les valeurs négatives de l'enthalpie (en d'autres termes le dégagement de chaleur lors de la dissolution) on pourrait être tenté de les interpréter, s'inspirant de cas similaires dans d'autres domaines, comme l'expression de l'interaction entre soluté et solvant. Ceci se justifie pour le système $\text{CH}_4/\text{C}_6\text{H}_6$ et en partie pour le système $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$, mais n'explique certainement pas que la valeur absolue de ΔH° du système aqueux soit presque dix fois plus grande que celle du système benzénique. Il n'est pas probable en effet que l'interaction soit plus grande entre les molécules CH_4 et H_2O qu'entre les molécules CH_4 et C_6H_6 . Il faut chercher une autre interprétation des valeurs de l'enthalpie. On a alors été amené — en considérant les effets thermiques considérables associés au passage de l'eau liquide à la glace solide et cristallisée — à penser que ces valeurs indiquent un changement prononcé de la structure de l'eau sous l'influence du soluté. On a concrétisé cela en disant que sous l'influence du méthane dissous les molécules H_2O s'arrangent autour des molécules CH_4 d'une manière régulière, formant ainsi de petits « icebergs » dont la structure serait comparable à celle que montre la figure 2. C'était l'état de choses il y a vingt ans, quand FRANK et EVANS (1945) ont proposé cette explication du paradoxe des solutions aqueuses de substances hydrophobes. Dans un sens, leur explication a été étayée d'une manière directe par la découverte d'un grand nombre de nouveaux hydrates et par l'élucidation de leur structure. L'explication donnée par ces auteurs est en principe encore valable ; toutefois, on s'exprime aujourd'hui d'une manière plus réticente et on déduit simplement des effets thermiques et d'autres observations que la structure de l'eau ou l'état d'ordre dans l'eau est fortement influencé par la présence de substances dissoutes. On ne se prononce donc pas a priori sur le caractère de cet ordre — à savoir s'il est statique ou dynamique — et on ne dit même pas si l'ordre s'accroît ou s'il décroît lors de l'introduction d'un soluté dans l'eau. Cette formule est assez générale pour être valable sans exception et en fait elle est à la base de toutes les recherches récentes dans ce domaine.

Voici quelques résultats spécifiques, acquis tout d'abord dans le domaine des solutions et valables pour l'eau elle-même. Pour les obtenir, on se base sur les principes que nous venons de formuler et on emploie une multitude de méthodes, à savoir la diffraction des rayons X, l'étude thermodynamique, l'étude des propriétés mécaniques et en particulier la détermination de la viscosité, l'étude spectroscopique et des études théoriques, on fait appel à la mécanique quantique et à la thermodynamique statistique. Parmi les systèmes étudiés, nous citons les exemples

suivants, renvoyant le lecteur pour plus de détails aux publications indiquées :

1. Les solutions des substances hydrophobes, dont nous avons déjà parlé.

2. Les solutions d'électrolytes. Sous l'influence des ions dissous, il peut y avoir augmentation ou diminution du degré d'ordre dans l'eau. Cela dépend d'une manière compliquée de la grandeur, de la charge électrique et d'autres propriétés des ions dissous (*structure-making* et *structure-breaking ions*, voir BRADY, 1960).

3. Les solutions de protéines. On parle de nouveau d'« icebergs » ou — plutôt — d'une couche ou pellicule de glace autour des molécules dissoutes. Cela entraîne comme conséquence l'existence de deux espèces d'eau, de l'eau libre et de l'eau fixe, et surtout suggère la possibilité d'influencer cette couche par des substances additionnelles (KLOTZ, 1958). Toutefois, dans la plupart des cas, on préfère aujourd'hui renoncer à cette couche de glace et expliquer les phénomènes par l'interaction des résidus aliphatiques des acides aminés de la protéine (NÉMETHY et SCHERAGA, 1962).

Revenons finalement à l'eau pure. Son étude sera plus difficile que celle des solutions : dans le cas de ces dernières, il s'agissait de comprendre la déviation de leurs propriétés de celles de l'eau qui nous servait de substance de repère. Maintenant, il s'agit de comprendre d'une manière absolue, pour ainsi dire, les propriétés de l'eau. A cette difficulté s'ajoutent les problèmes spécifiques de l'eau, bien connus, que nous caractérisons ici par deux difficultés principales. Difficulté numéro 1 : La molécule d'eau, avec sa géométrie prononcée, son moment électrique, sa tendance à former des liaisons hydrogène, est idéale pour donner des arrangements réguliers, c'est-à-dire de la glace solide. Le problème qui a été résolu en principe par le modèle de BERNAL (1959) se pose d'une manière particulièrement pressante : comment expliquer l'existence et la stabilité de l'eau liquide ? Difficulté numéro 2 : D'après les études aux rayons X, les distances caractéristiques¹ dans la glace sont 2,75 Å et 4,5 Å et dans l'eau 2,9 Å et 4,9 Å. D'après ces valeurs l'arrangement de molécules H₂O s'élargit si l'on passe de la glace à l'eau. D'autre part le nombre moyen de molécules voisines d'une molécule particulière croît de 4 (glace) à 4,4 (eau à 15°C) et à 4,9 (à 85°C) — très peu d'ailleurs en comparaison de la valeur 11 pour les liquides ordinaires. Ces valeurs indiquent, en accord avec les valeurs de la densité de la glace et de l'eau, que l'arrangement des molécules devient plus dense lors de la fusion de la glace.

¹ Ces valeurs sont les distances du premier et du second maximum de la densité de distribution des centres des molécules d'eau autour d'une molécule particulière.

On s'est beaucoup occupé de cette seconde difficulté et on a proposé au cours des années une multitude de structures. A titre d'exemple, nous allons discuter celle qu'a indiquée PAULING (1959) (fig. 3).

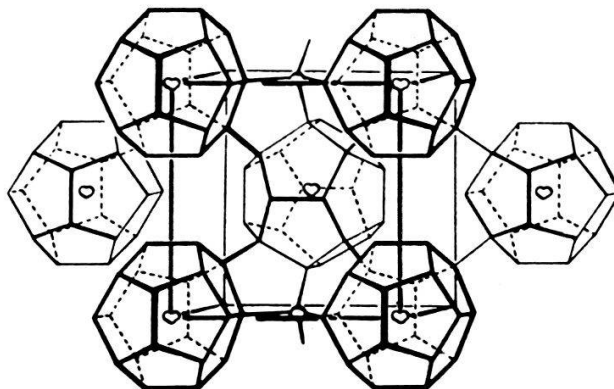


Fig. 3. — *Structure de l'eau*
d'après PAULING (1959).

Nous avons un réseau de dodécaèdres (comparables aux dodécaèdres de la figure 2) qui sont formés par des molécules d'eau et au centre desquels il peut encore y avoir des molécules d'eau ; le schéma prévoit en outre qu'il peut y avoir des molécules d'eau entre les dodécaèdres. Le réseau lui-même s'élargit quand la température s'élève, mais malgré cela la densité du tout peut augmenter si l'intérieur des dodécaèdres et l'espace entre ces derniers sont de plus en plus occupés par des molécules additionnelles, provenant de dodécaèdres « supprimés »¹. On a ainsi une réponse à la seconde difficulté : nous avons deux espèces de molécules H_2O , les unes responsables de l'élargissement de la structure, les autres de l'augmentation de sa densité avec une température croissante. Le modèle a été étudié en détail et il est apparu que les valeurs qu'on peut calculer pour certaines propriétés, la densité par exemple, sont en bon accord avec les valeurs mesurées. Pour d'autres propriétés ce n'est pas le cas, et l'objection en a été faite au modèle de PAULING, car on ne se contente pas aujourd'hui d'un accord partiel. On reproche avant tout à ce modèle — comme à tous les modèles du genre — de ne pas tenir compte de la première difficulté. Tout d'abord on n'a pas pris cela trop au sérieux. On peut supposer que la structure de la figure 3 est « irrégularisée » d'une manière ou d'une autre, ou encore — ce qui revient à peu près au même — dire que la structure représentée est virtuelle plutôt que réalisée exactement. Toutefois on constate aujourd'hui une tendance croissante à renoncer à ces artifices et à abandonner les modèles qui s'inspirent des clathrates.

Pour donner une idée de ces développements très récents, nous allons encore parler brièvement des *flickering clusters*, d'un modèle qui, comparé aux clathrates, est vraiment situé à l'autre bout de la série des

¹ On a discuté assez soigneusement le problème des liaisons — liaison hydrogène avant tout — qui stabilisent cet arrangement.

modèles concevables. Proposé par FRANK et WEN (1957), il a été étudié dans trois publications par NÉMETHY et SCHERAGA (1962). La figure 4 en donne une représentation symbolique à deux dimensions.

Il n'est plus question de réseau régulier ; nous avons des groupements de molécules « organisées » : les *clusters*, et des molécules qui ne le sont pas, le tout en mouvement ; la durée de vie des *clusters* est de l'ordre de 10^{-11} - 10^{-10} s. Les propriétés des *clusters* (ils sont caractérisés notamment par leur formation et leur dissolution presque instantanées et les liaisons hydrogène y jouent un rôle essentiel) de même que l'équilibre entre *clusters* et molécules isolées peuvent être étudiés d'une façon assez rigoureuse par les méthodes théoriques ; ainsi les *clusters* peuvent être considérés comme une version améliorée des supermolécules $(\text{H}_2\text{O})_n$. En ce qui concerne les problèmes de l'eau liquide — c'est pour les résoudre qu'on l'a inventé — le modèle est assez satisfaisant. Pour ce modèle en effet, parce qu'il ne possède aucune régularité, la première difficulté n'existe pas. En ce qui concerne la seconde, le calcul des densités en fonction de la température donne le résultat que le modèle montre effectivement les propriétés typiques de l'eau. Et c'est là un résultat particulièrement satisfaisant, parce qu'on y arrive sans employer des hypothèses *ad hoc*. En outre, les valeurs calculées pour d'autres propriétés sont en bon accord avec les valeurs mesurées. Toutefois il y a dans l'eau des phénomènes, par exemple une discontinuité d'ordre supérieur à 35° , que le modèle n'explique pas encore.

Cela nous fait quitter les problèmes de l'eau en équilibre pour parler très brièvement de l'eau dans laquelle existent non seulement le mouvement thermique toujours présent, mais encore des mouvements systématiques. En particulier, nous voulons considérer le mouvement intérieur qui se manifeste sous forme de conductibilité électrique. Cette conductibilité est due à la présence des ions H^+ et OH^- , produits de la dissociation électrolytique. Depuis longtemps on a remarqué que la conductibilité de l'eau correspond à des mobilités de ces ions qui sont extrêmement grandes et qui doivent être expliquées par un nouveau mécanisme de transport. Il était facile d'appeler ce mécanisme « mouvement par bonds » ; mais il a fallu un travail très considérable et les

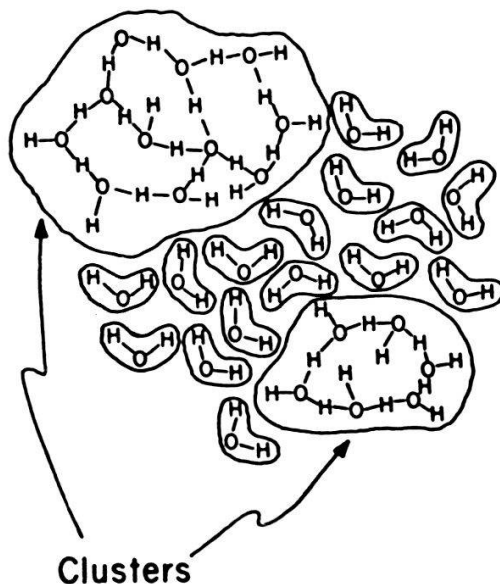


Fig. 4. — *Flickering clusters* (d'après NÉMETHY et SCHERAGA (1962)).

développements modernes dans le domaine des semi-conducteurs pour arriver à une sorte de théorie. Aujourd'hui, on peut dire qu'il s'agit d'un phénomène apparenté à un mécanisme de transport qu'on peut appeler « conductibilité protonique » par analogie avec la « conductibilité électronique » ou métallique. Ce mécanisme fonctionne dans une certaine mesure dans la glace et moins bien dans l'eau. Il est dû au fait que l'échantillon auquel nous avons affaire contient des *clusters* de molécules d'eau liées par des ponts hydrogène. Le proton se meut dans le champ périodique créé par les électrons de ces liaisons. On trouvera des détails dans un article de EIGEN (1963), qui contient également des indications sur l'importance biologique de la conductibilité protonique.

Pour conclure, confrontons ce qui précède avec le titre de notre exposé et le plan que nous en avons donné dans l'introduction. Nous constatons qu'il y a effectivement quelque chose de physico-chimique dans notre exposé, à savoir la méthode un peu paradoxale d'étudier une substance en faisant varier sa nature chimique : c'est en considérant l'eau comme une solution d'eau dans de l'eau et en comparant cette « solution » à d'autres solutions aqueuses que nous avons été amenés à nous poser de nouvelles questions théoriques et à réaliser de nouvelles expériences qui nous ont livré une, ou plutôt deux réponses à notre question initiale. Ces réponses contiennent des descriptions unifiées d'un grand nombre de propriétés, y compris les anomalies de l'eau. Ceci peut être considéré comme un résultat satisfaisant, si l'on ne perd pas de vue que ces descriptions sont toujours incomplètes et évidemment devraient être remplacées par une seule. De plus, il me semble que nous pouvons être satisfaits d'autre chose encore : nous venons de découvrir un nouvel objet scientifique, à savoir la substance « eau liquide ». En prenant au sérieux l'un et l'autre mot dans cette expression, nous avons pu constater qu'effectivement l'eau liquide a une organisation spécifique au niveau moléculaire, et qu'elle est aussi organisée à un niveau supérieur à celui des molécules. Nos méthodes ne sont pas, ou pas encore, très efficaces pour étudier cette dernière organisation et peut-être la structure à étudier est-elle de toute manière moins prononcée que la structure moléculaire. Il me semble pourtant que l'on peut dire, et c'est cela que j'appelle la découverte, que l'eau liquide est proprement un individu ou un objet scientifique précis et comme tel accessible à une étude rationnelle.

Remerciements

Les illustrations de cet article sont empruntées à d'autres publications. Nous remercions leurs auteurs ainsi que les éditeurs de *Nature* (fig. 1), la Faraday Society (fig. 2), les éditions Pergamon (fig. 3) et l'Office of Publications de l'American Institute of Physics (fig. 4) d'en avoir aimablement autorisé la reproduction.

BIBLIOGRAPHIE

- BELL, R. P. 1958. — Über die Hydratation von Ionen in wässrigen Lösungen. *Endeavour* 17, 31-35.
- BERNAL, J. D. 1959. — A Geometrical Approach to the Structure of Liquids. *Nature* 183, 141-147.
- BRADY, G. W. 1960. — Structure in Ionic Solutions. IV. *J. Chemical Physics* 33, 1079-1082.
- EIGEN, M. 1963. — Wasserstoffbrückensysteme als Medien chemischen Stofftransportes. *Natw.* 50, 426-437.
- FRANK, H. S. et (en partie) EVANS, M. J. 1945. — Free Volume and Entropy in Condensed Systems. *J. Chemical Physics* 13, I 478-492, II 493-507, III 507-532.
- FRANK, H. S. et WEN, W.-Y. 1957. — Structural Aspects of Ion-Solvent Interaction in Aqueous Solutions. A Suggested Picture of Water Structure. *Discussions Faraday Society* 24, 133-140.
- GLEW D. N. et MOELWYN-HUGHES E. A. 1953. — Chemical Statics of the Methy Halides in Water. *Discussions Faraday Society* 15, 150-161.
- HARTMANN, H. et SCHLÄFER, H. L. 1958. — Zur Frage der Bindungsverhältnisse bei Komplexverbindungen. *Angew. Chemie* 70, 155-163.
- HILDEBRAND, J. H. 1959. — Liquid Structure, dans Growth and Perfection of Crystals. John Wiley and Sons, New York et Chapman and Hall, London.
- IVES, D. J. G. 1963. — Some Reflections on Water. Dillon's University Bookshop, London.
- KLOTZ, I. M. 1958. — Protein Hydration and Behavior. *Science* 128, 815-822.
- LAVOISIER, A. L. 1781. — (Le titre du mémoire est indiqué dans notre texte.) *Mémoires de l'Académie des Sciences*, 468-494 (voir également 269-283).
- NÉMETHY, G. et SCHERAGA, H. A. 1962. — Structure of Water and Hydrophobic Bonding in Proteins, I-III. *J. Chemical Physics* 36, I 3382-3400, II 3401-3417 ; III *J. Physical Chemistry* 66, 1773-1789.
- PAOLONI, L. 1959. — Nature of the Hydrogen Bond. *J. Chemical Physics* 30, 1045-1058.
- PAULING, L. 1959. — The Structure of Water, dans Hydrogen Bonding, édité par D. Hadzi, Pergamon Press, London, p. 1.
- UMSTÄTTER, H. 1948. — Strukturmechanik. Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig, p. 161.
- WASHBURN, E. W. et UREY, H. C. 1932. — Concentration of the ^2H Isotope of Hydrogen by the fractionate Electrolysis of Water. *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* 18, 496-498.

Œuvres non mentionnées dans le texte :

1. DORSEY, N. E. 1940. — Properties of Ordinary Water-Substance. New York. Un volume de 673 pages contenant des données physiques.
2. 1958. — A Discussion on the Physics of Water and Ice, *Proc. Roy. Soc. London* 247 A, 421-538. Contient des contributions d'une vingtaine de chercheurs très compétents. Voir également le compte rendu de la discussion dans *Nature* 181, 380-382.
3. 1960. — Fast Fundamental Transfer Processes in Aqueous Biomolecular Systems. MIT, Cambridge, Mass. Une vingtaine de leçons données dans un séminaire organisé par le professeur F. O. SCHMITT du MIT.

Manuscrit reçu le 8 octobre 1964.