

L'EAU POLAIRE ET APOLAIRE UN SOLVANT POUR LA VIE

Marie-Paule BASSEZ

Dépt Chimie, Université Robert Schuman, Strasbourg

**<http://www-iut-schuman.u-strasbg.fr/chemphys>
marie-paule.bassez@urs.u-strasbg.fr**

**9th International Symposium on Water
Cannes 26-28 juin 2007**

CHIMIE PREBIOTIQUE

Depuis 1953 (Stanley **Miller**) des mélanges gazeux: H_2O , CH_4 , NH_3 , H_2 , H_2O , CO_2 , N_2 , ont été soumis à différentes sources d'énergie: décharges électriques, U.V., gamma, T(1000°C), ondes de choc, rayons cosmiques, électrons, plasma ionisant...

→ **molécules biochimiques**: 17 des 20 acides aminés des protéines
les 2 sucres et les 5 bases des acides nucléiques ARN et ADN.

Atmosphère qui produit le plus grand nombre de molécules organiques:

H_2O , CH_4 , N_2 , avec très peu de H_2 et $N/C > 1$

Synthèse des **molécules prébiotiques fondamentales**:

cyanure d'hydrogène: HCN , formaldéhyde: $HCHO$, cyanoacétylène: HC_3N

La production d'acides aminés, d' HCN et d' $HCHO$ est à peu près identique à partir:
de CH_4 , de $H_2/CO > 1$ et de $H_2/CO_2 > 2$

Chimie prébiotique: HCN , $HCHO$, HC_3N dans l'eau

→ acides aminés, bases puriques et pyrimidiques des nucléotides et sucres
(Mason, *Chemical Evolution*, Oxford Clarendon Press, 1990)

Atmosphère terrestre primitive riche en méthane → molécules biologiques

MOLECULES EXTRATERRESTRES

- Géochimistes: **Atmosphère primitive riche en CO₂**
- Découverte de molécules dans les **nuages interstellaires** et dans les **météorites** → théorie d' **importation de molécules prébiotiques extraterrestres** .

D/H identique dans la comète de **Halley** et dans les **océans** terrestres.
Donc: de l'eau et des molécules simples auraient pu être apportées sur la Terre durant le bombardement cométaire.

- Toutefois: d'autres études sur **Halley** (~1995), **Hale-Bopp** et **Hyakutake** (~1998): D/H deux fois plus grand dans l'eau cométaire que dans l'eau terrestre.

Conclusion:

Bien que le bombardement cométaire ait joué un rôle important dans l'apport des molécules prébiotiques, peut on envisager une origine complémentaire?

EVENTS HYDROTHERMAUX

Depuis 1977 (découverte des événements hydrothermaux, océan pacifique):
Vie dans des conditions extrêmes de T et P.

Eau des systèmes hydrothermaux situés à 2000, 3500m:
T = 350°C, 450°C et P = 200, 350 bar ou atm (20, 35 MPa).

Eau supercritique: Tc= 374°C (~402°C eau salée) et Pc= 22,1 MPa

Molécules et éléments des systèmes hydrothermaux:

H₂O, CH₄, N₂, H₂, CO₂, H₂S, Fe, Zn, Cu...

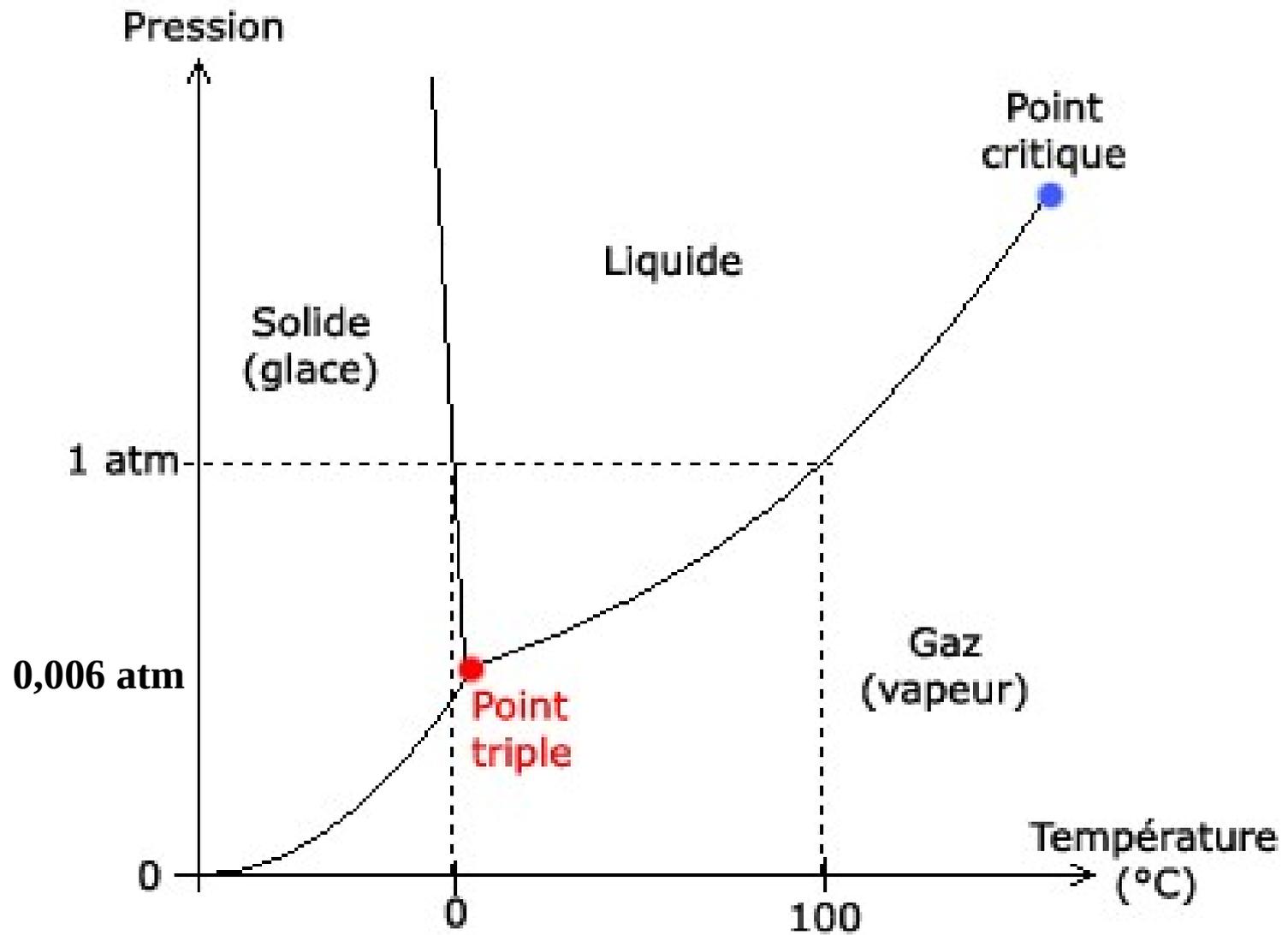
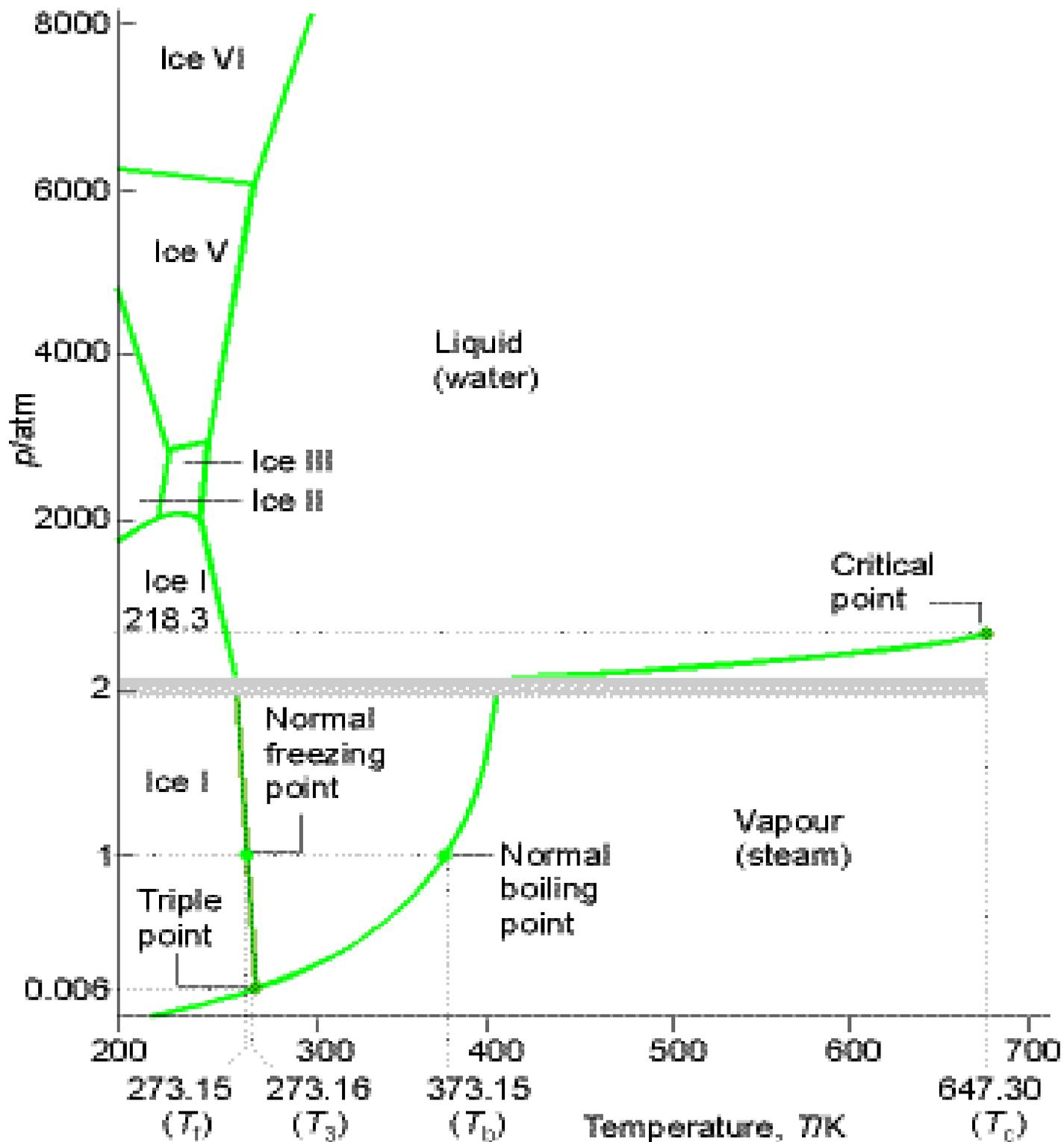


Diagramme de phase simplifié de l'eau

Diagramme de phase de l'eau

$P_c = 218,3 \text{ atm} = 22,1 \text{ MPa}$
 $T_c = 647,30 \text{ K} = 374,15 \text{ }^\circ\text{C}$
 $\sim 402^\circ\text{C}$ (eau salée)



EAU SUPERCRITIQUE

Constante diélectrique ϵ et viscosité η ↓ considérablement

Masse volumique $\rho = 1/3 \rho$ ambiante

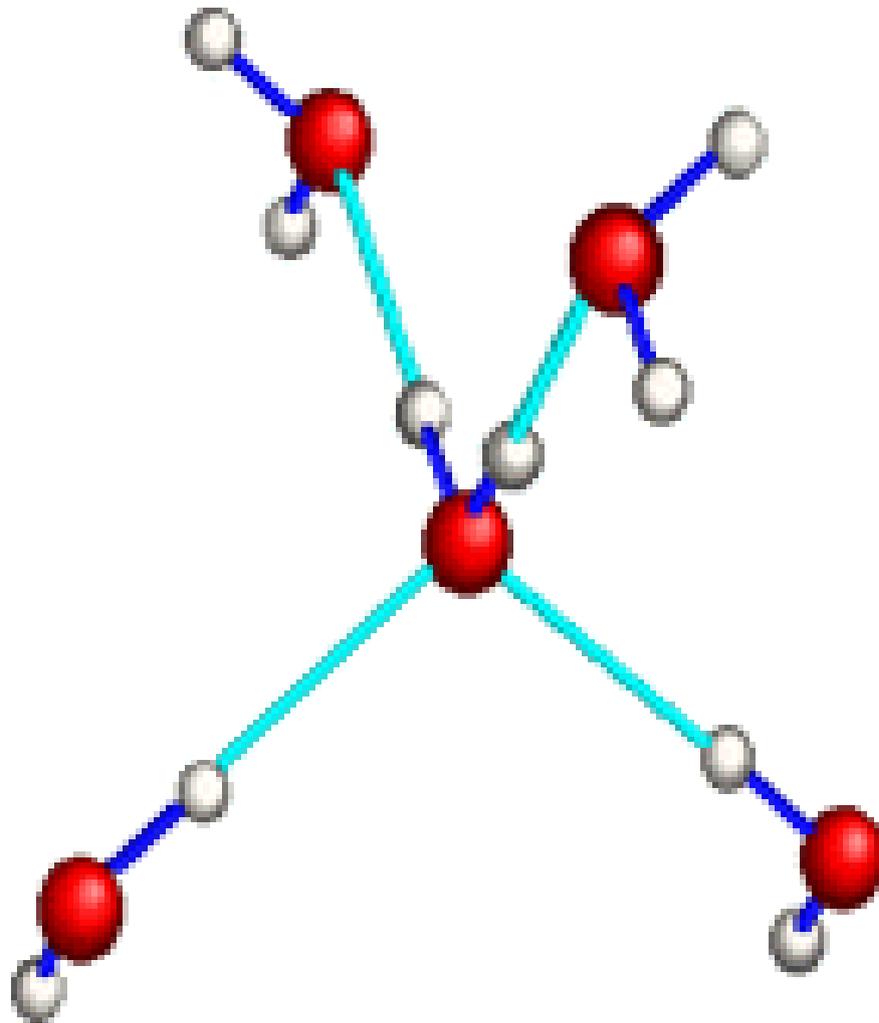
Hydratation ionique ↓, [Ohtaki 1997] [Okada 1997]

la solubilité des composés ioniques et polaires ↓

la solubilité des composés apolaires ↑

Diffraction de neutrons [Soper 1997] [Botti 1998]

la structure tétraédrique est perdue, « only a small numbers of bonds persits, possibly due to the présence of **dimers** ».



Structure tétraédrique de l'eau

Dimères de l'eau

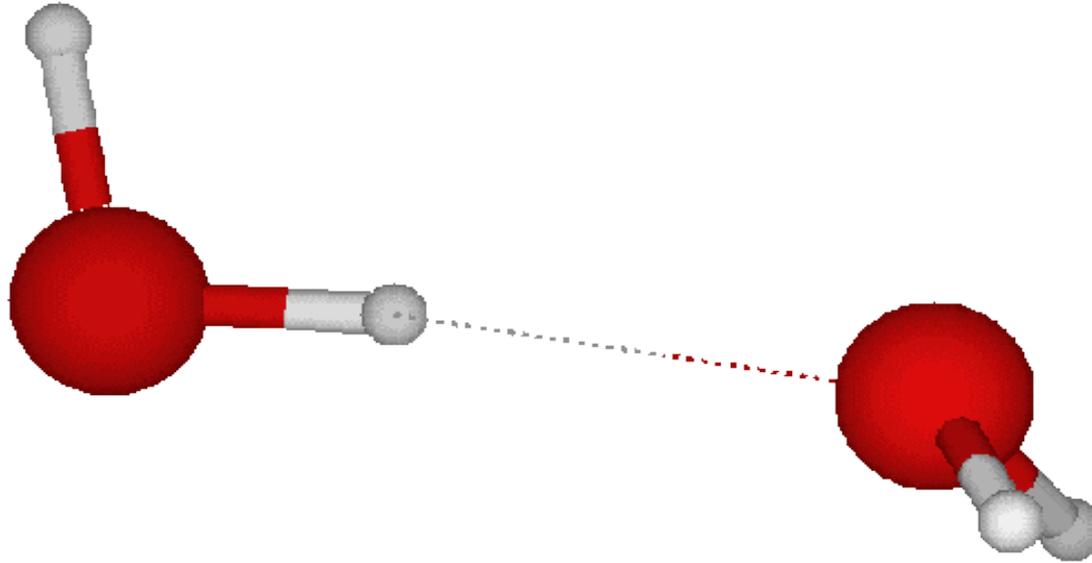


Figure 1 Dimère polaire à la distance d'équilibre O-O de 2.91 Å

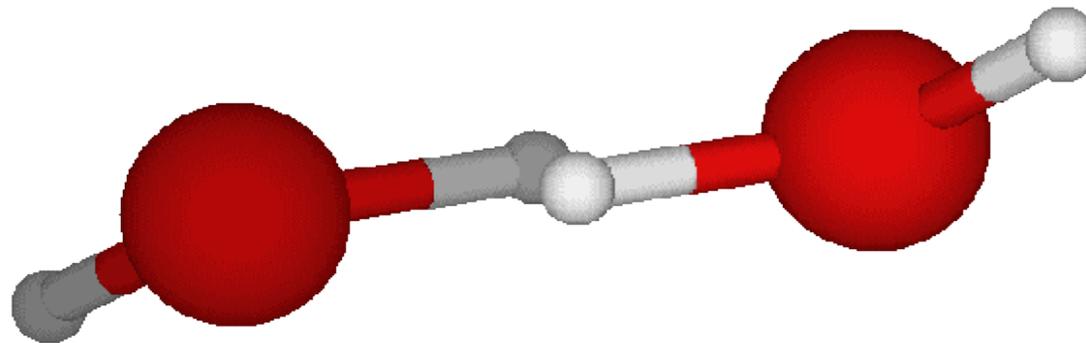


Figure 2 Dimère apolaire à la distance d'équilibre O-O de 2.80 Å

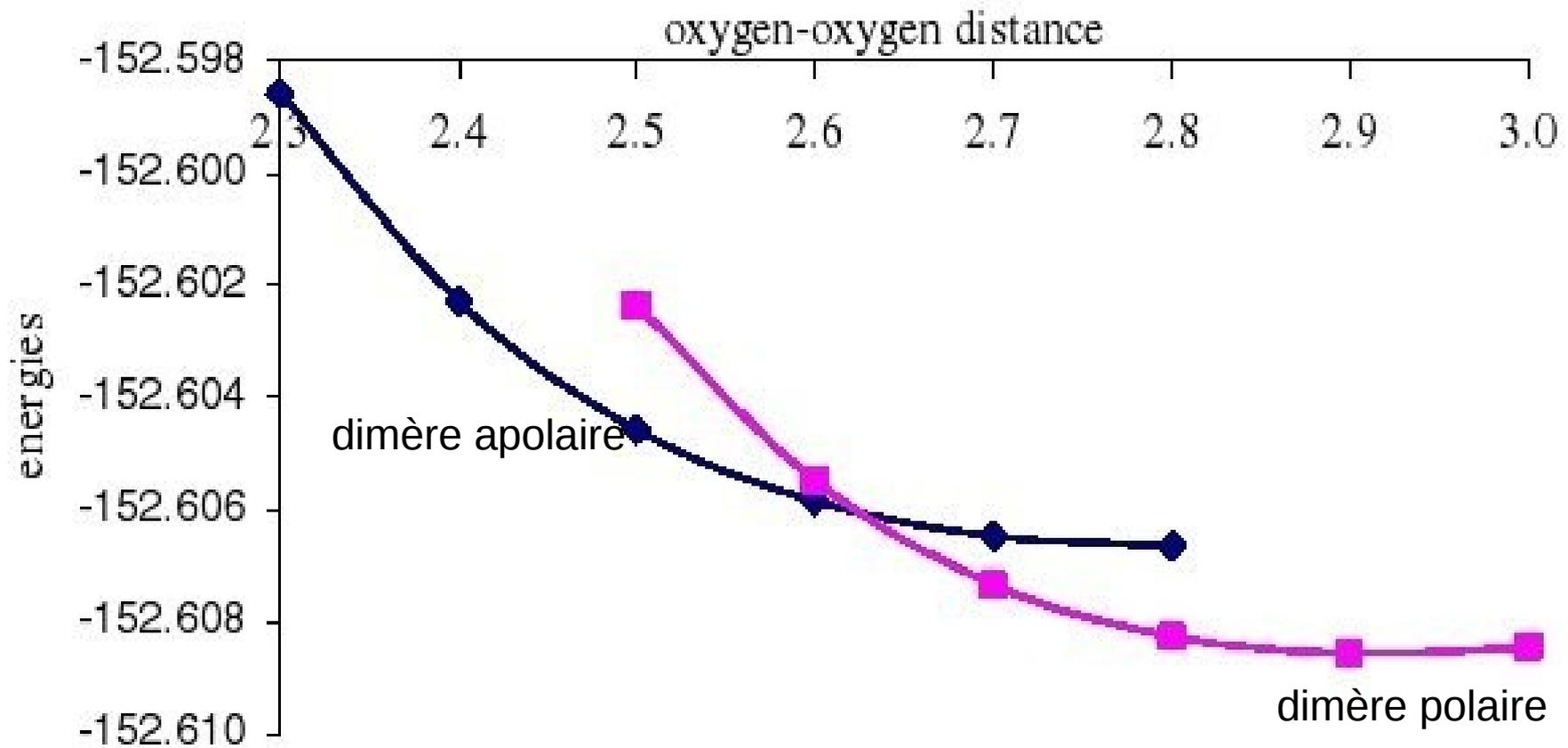
CALCULS D'ENERGIE

Programme **GAMESS** [Schmidt 1993]. Niveau **Möller-Plesset** (MP2): la corrélation électronique est calculée avec une perturbation du second ordre de la fonction Hartree Fock (HF). Base de fonctions gaussiennes **6-311G^{***}** [Frisch1984]; 74 fonctions gaussiennes (type-d sur O et type-p sur H).

Calculs effectués à l'IUT de Université Robert Schuman, Strasbourg et à l'Ecole Nationale Supérieure des Techniques Avancées de Paris[F. Muguet 2003].

- Optimisation d'énergie sans contrainte: → **géométrie linéaire avec plan de symétrie**
minimum d'énergie pour O-O = 2,91Å
d(O-O) exp (gaz) = 2,98Å (spectroscopie micro-onde [Dyke 1977]).
- Calculs d'énergie avec contrainte de distance O-O entre 2,30 et 3,00Å et avec ou sans contrainte de symétrie:
→ **Pour dO-O < 2,63Å** (0,28Å en dessous de dO-O du dimère polaire en son minimum d'énergie)

le dimère apolaire est énergétiquement favorisé.



Energies (en hartrees) des dimères polaire et apolaire de l'eau en fonction de la distance oxygène-oxygène (en angström).

M.P. BASSEZ, Is high pressure water the cradle of life?
 J. Phys.: Condens. Matter 15, L353-L361 (2003).

STRUCTURE DE L'EAU SUPERCRITIQUE ET DE L'EAU SOUS PRESSION

L'**effet de la pression** provoquerait une diminution de $d(\text{O-O}) / d(\text{O-O})$ d'équilibre du dimère polaire et l'apparition de dimères apolaires.

Ces géométries de moment dipolaire nul ($\mu = 0$) pourraient contribuer aux propriétés physico-chimiques de l'eau supercritique:

constante diélectrique ↓
solubilité des composés ioniques et polaires ↓

Les calculs ont été effectués en considérant l'effet de P pas de T.

L'**eau sous pression** serait un **milieu de concentration** des molécules apolaires.

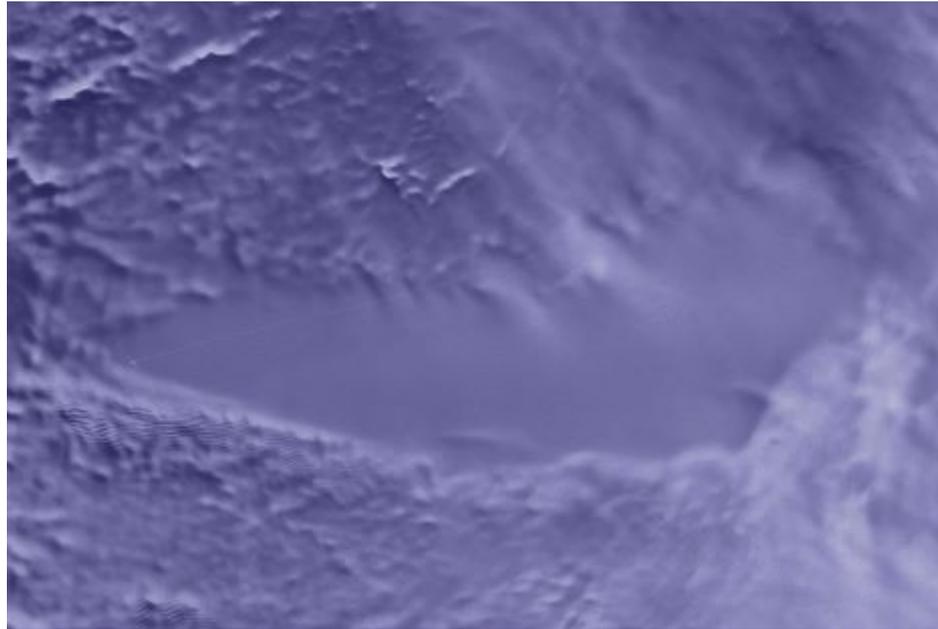
H_2O , CH_4 , N_2 , H_2 , CO_2 , H_2S sont des molécules de moment dipolaire nul.

H_2S est apolaire dans l'état supercritique ($T_c=99^\circ\text{C}$, $P_c=9\text{MPa}$)

Une chimie prébiotique sous pression pourrait être déclenchée par le milieu apolaire que représente l'eau sous pression.

LAC VOSTOK

sous **3700 m** de glace dans l'Antarctique

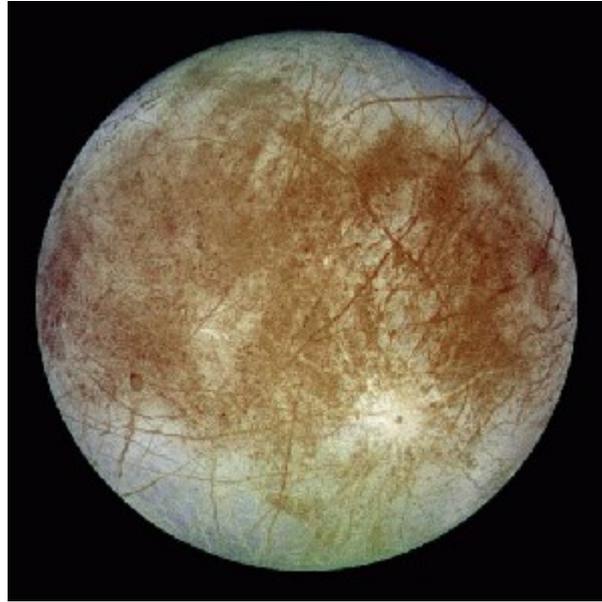


« empreinte » du lac Vostok
NASA/Goddard Space Flight Center

<http://www.earthinstitute.columbia.edu/news/vostok/vostok.swf>

EUROPE

Satellite de Jupiter



Craquelures observées par la sonde Galileo (1995-1997)
La croûte glacée serait en mouvement sous l'effet d'eau liquide interne
Jet Propulsion laboratory

L'analyse spectroscopique indique que la surface du satellite est glacée.
Épaisseur probable de la glace: **5 à 10 km**
Dessous, un océan d'eau liquide et salée.