

L'effet Mpemba ou Est-ce que l'eau chaude gèle plus vite que l'eau froide ?

Jacky Estublier

Directeur de recherche au CNRS
jackyestublier@gmail.com

Résumé. L'allégation suivant laquelle l'eau chaude gèle plus vite que l'eau froide a fait couler beaucoup d'encre, mais entre approximations, confusion de vocabulaire et difficultés de reproduction, le plus grand flou entoure toujours le phénomène, autant pour le grand public que pour les scientifiques. Nous analysons rapidement la littérature scientifique et nous montrons que, pour des températures positives, il n'y a pas d'effet Mpemba, en dehors de cas bien spécifiques. Par contre, lorsqu'il s'agit de l'apparition de glace, des phénomènes d'instabilité de la surfusion rendent les expériences discordantes et difficilement reproductibles. Pourtant plusieurs travaux donnent les clés de la compréhension du phénomène.

Mots-clés : Mpemba, liaison hydrogène, supersolidité, surfusion, molécule d'eau, propriétés de l'eau.

The Mpemba effect

or

Does hot water cool more quickly than cold water?

Abstract. For a long time, there has been an assertion that warm water freezes faster than cold water (so called Mpemba effect), but in spite of many investigations, and among them serious scientific studies, there is still no consensus. We review the scientific literature on the matter and try to understand why results are not consistent with each other. We show that, for positive temperature, the consensus says that there is no Mpemba effect, outside of very special conditions. But when it comes to the first apparition of ice, the super-cooling instability, and the unpredictable characteristics of nucleation agents lead to unstable and non-reproducible experiments. However, some papers give us the key to understanding these strange phenomena.

Keywords: Mpemba, H-bond, supercooling, supersolidity, water molecule, water properties.

1. Introduction

En 1963, en Tanzanie, Erasto Bartholomeo Mpemba, alors âgé de 13 ans, constate que, lors de la confection de crème glacée, il vaut mieux placer le mélange lait-sucre dans le congélateur lorsqu'il est encore chaud que de le laisser d'abord refroidir. En 1969 il écrit, avec son professeur, un article montrant que l'eau chaude gèle plus vite que l'eau froide (Mpemba & Osborne, 1969). Cet article produit la courbe suivante (figure 1) :

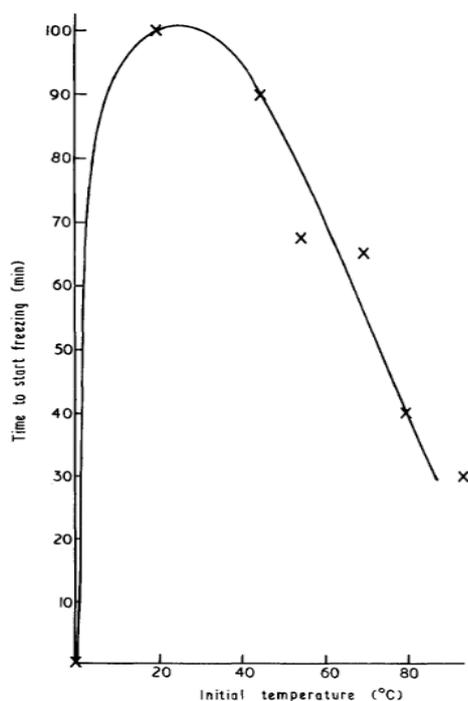


Figure 1. Courbe présentée dans l'article original de Mpemba et Osborne (1969).

D'après ce graphique, l'eau à 20 °C met 100 minutes pour atteindre 0 °C, alors que celle à 90 °C met 30 minutes, et plus l'eau est chaude, plus elle gèle vite.

Contre toute attente, cet article marque le début des travaux sur ce qui est maintenant appelé l'effet Mpemba. L'article original laisse entendre que cet effet est systématique et facile à reproduire. Nous avons donc voulu vérifier empiriquement.

2. Nos expériences

Pour expérimenter, nous avons simplement utilisé des verres de cuisine (200 mL) et de l'eau du robinet. Nous avons versé dans l'un des verres de l'eau chauffée avec une bouilloire (eau chaude) et dans l'autre la « même » eau à température ambiante (eau témoin). Nous avons placé dans chaque verre une sonde avec une ventouse à peu près au milieu de la hauteur et placé le tout dans un congélateur familial (-18 °C en moyenne) ; voir figure 2.



Figure 2. Dispositif et matériel utilisé pour les expériences.

Nous avons ensuite relevé la température de chaque verre toutes les cinq minutes. L'expérience a été répétée un certain nombre de fois en changeant la température du verre « chaud » de 10 °C à 90 °C.

Les courbes obtenues sont conformes (à la précision des mesures près) à celles établies par la thermodynamique, à savoir que le temps pour atteindre la température de 0 °C augmente avec la température initiale et que, dans les mêmes conditions, quelle que soit la température de départ, la vitesse de refroidissement est toujours la même.

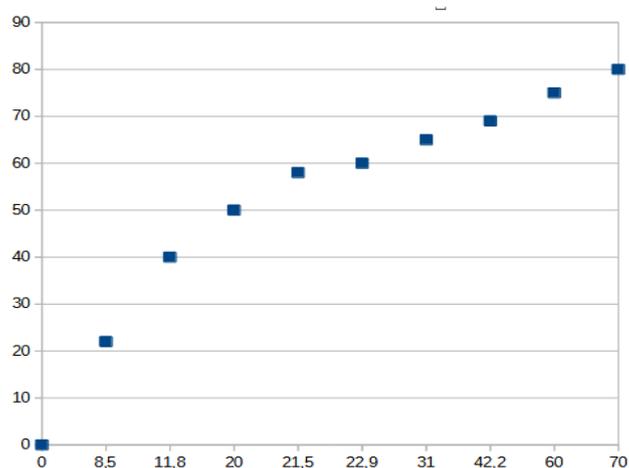


Figure 3. Résultats de nos expériences : chaque point représente une expérience avec 200 mL et un congélateur à -18 °C. En abscisse, la température de départ, en ordonnée, le temps mis pour parvenir à 0 °C. Par exemple, de l'eau à 20 °C met 50 minutes pour atteindre 0 °C.

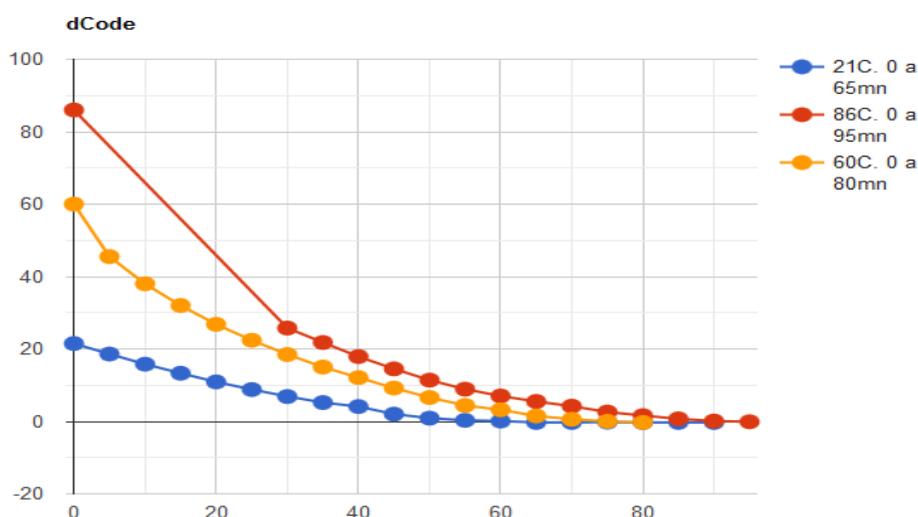


Figure 4. Trois expériences avec de l'eau initialement à 20 °C, 60 °C et 82 °C. L'effet Mpemba est mis en évidence si les courbes se croisent, ce qui n'est pas le cas ici.

Par précaution nous avons vérifié que les sondes étaient cohérentes entre elles : dans le même verre elles donnent la même température à 0,2 °C de différence maximum pour des températures allant de 0 °C à 40 °C. La température du congélateur varie un peu (de -15 °C à -18 °C) et le verre témoin permet de vérifier que les conditions dans le congélateur sont équivalentes. On ne considère que le temps nécessaire d'un échantillon d'eau pour atteindre la température de 0 °C.

Ces expériences ne peuvent prétendre à la qualité scientifique : la précision et la fiabilité du thermomètre sont inconnues, le congélateur est familial, et l'eau est celle du robinet, on n'en connaît pas la composition exacte ! Même en surestimant les incertitudes, imprécisions et erreurs potentielles, on n'observe pas un quelconque « effet Mpemba » (les courbes de la figure 4 ne se croisent jamais). Pour le moins, l'effet

Mpemba n'est pas systématique. Certes, ne pas reproduire un phénomène ne prouve pas qu'il n'existe pas mais on n'était pas bien loin de conclure qu'il s'agissait là d'une légende urbaine.

3. Les travaux sur l'effet Mpemba

Nous avons alors consulté la littérature sur l'effet Mpemba, ce qui nous a plongé dans la plus grande perplexité car certains articles confirment l'effet, quand d'autres concluent à son inexistence !

Il y a pourtant des articles de qualité dans des revues reconnues à comité de lecture qu'il n'est pas possible de rejeter d'un revers de main, d'autant que la plupart des expériences relatées dans ceux-ci sont bien plus précises et rigoureuses que les nôtres. Nous avons donc passé en revue la littérature accessible – il suffit pour cela de fournir le mot-clef « Mpemba » sur un moteur de recherche pour accéder à de nombreux articles, puis d'analyser les références. Nous n'avons retenu que les articles publiés dans des revues à comité de lecture, en ignorant ceux qui sont antérieurs à l'année 2000 et ceux publiés dans les journaux et revues de vulgarisation.

L'effet Mpemba supposant que « l'eau chaude gèle plus vite que l'eau froide » est mal défini. Il y a deux interprétations possibles :

1. Refroidissement de l'eau.

Soient θ_h et θ_c les températures de deux échantillons d'eau « identiques » avec $\theta_h > \theta_c > 0$ °C.

Si t_h est le temps mis par l'échantillon pour passer de θ_h à 0 °C, et t_w celui pour passer de θ_c à 0 °C dans les mêmes conditions, alors il y a effet Mpemba si $t_h < t_w$.

2. Congélation.

Si t'_h est le temps mis par le système initialement à θ_h pour voir apparaître les premiers cristaux de glace, et t'_w le temps mis par le système initialement à θ_c pour voir apparaître les premiers cristaux de glace, alors il y a effet Mpemba si $t'_h < t'_w$.

Les divers auteurs mentionnent comme causes possibles :

1. Évaporation ;
2. Gaz dissous ;
3. Convection ;
4. Surfusion ;
5. *H-bond*, la liaison hydrogène ;
6. Changement de phase ;
7. Les colloïdes, ou solutions colloïdales ;
8. Autres : solution, chaleur latente de condensation, conductivité...

1. Évaporation

Entre θ_h et θ_c l'eau chaude s'évapore ; arrivée à θ_c il y a moins d'eau à congeler, d'où un temps inférieur entre θ_c et 0 °C pour l'eau chaude. L'expérience montre que la différence de masse est faible dans les cas habituels, et à moins d'utiliser très peu d'eau très chaude dans un récipient largement ouvert, les divers auteurs considèrent que cet effet est insuffisant pour expliquer l'effet Mpemba.

2. Gaz dissous

L'eau chaude contenant moins de gaz dissous que l'eau froide, en chauffant de l'eau on expulse des gaz. L'eau chaude va donc dissoudre des gaz entre θ_h et θ_c , or le processus de dissolution est exothermique. Thomas (2007) fait l'hypothèse que les gaz dissous augmentent la viscosité de l'eau, ce qui freine la convection, hypothèse contredite par d'autres travaux. Dans l'article de Katz (2009), les mêmes arguments sont repris en concluant qu'il faudrait en faire la vérification.

3. Convection

Le gradient de température entre les parois du verre (froides) et le centre du verre (chaud) est plus important dans le verre chaud, induisant une convection plus forte et plus rapide. Cette convection est en place en atteignant la température θ_c alors qu'elle n'existe pas encore dans le verre d'eau froide. Cette convection pourrait rester supérieure dans le verre d'eau chaude, du moins jusqu'à 4 °C où la convection s'inverse. Certains auteurs y voient l'explication de l'effet Mpemba (Vynnycky & Maeno, 2012 ; Vynnycky & Mitchell, 2010), mais la plupart concluent que ce n'est pas suffisant pour expliquer le phénomène. Ainsi,

même l'article de Vynnycky et Mitchell (2010) qui explique l'effet par la convection et évaporation reconnaît dans sa conclusion que « L'effet Mpemba peut survenir par rapport à la solidification complète de l'échantillon, mais pas par rapport à la première apparition de glace¹ » – voir *surfusion* ci-dessous.

4. Surfusion

On parle de surfusion quand l'eau reste liquide à des températures inférieures au point de congélation (0 °C). Il ne peut pas y avoir création de glace sans un minimum de surfusion, mais dans certaines circonstances on peut atteindre des températures très basses, en théorie jusqu'à -48 °C pour de l'eau très pure (University of Utah, 2011), avant l'apparition du premier cristal de glace. Cet effet est crucial mais il est très instable et difficile à reproduire. Ainsi, Gholaminejad & Hosseini (2013) écrivent : « Finalement nous concluons que l'effet Mpemba, dans lequel l'eau initialement chaude gèle plus vite que l'eau initialement froide, est due à l'instabilité de la surfusion dans l'eau initialement chaude dans laquelle les agents de nucléation sont plus actifs² ». Les auteurs Brownridge (2011), Auerbach (1995), Gholaminejad & Hosseini (2013), Burrige & Hallstadius (2020) vont dans le même sens, et nous détaillerons ce phénomène plus loin.

5. H-bond, la liaison hydrogène

Le phénomène qui retient l'intérêt des chercheurs depuis peu est le *H-bond*, c'est-à-dire la liaison hydrogène, ou pont hydrogène.

En simplifiant : une molécule d'eau H₂O, constituée d'un atome d'oxygène (O⁻) relié par deux liaisons fortes à deux atomes d'hydrogène (H⁺), se comporte comme un aimant car les deux atomes d'hydrogènes (pôle positif) sont du même côté de l'atome d'oxygène (pôle négatif). Une liaison hydrogène (nommée liaison H) se forme alors entre l'atome d'oxygène d'une molécule d'eau et un des atomes d'hydrogène d'une autre molécule d'eau. La molécule d'eau peut donc former des liaisons hydrogène (4 liaisons hydrogène exactement dans la glace, et 3,5 liaisons hydrogène en moyenne dans l'eau) qui lui fournissent nombre de ses propriétés particulières.

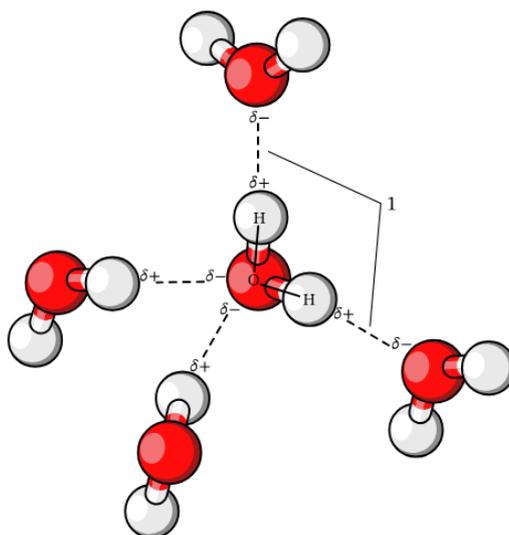


Figure 5. La liaison hydrogène.

Selon Zhang *et al.* (2014 et 2017), quand on augmente la température, la liaison forte s'allonge et la liaison hydrogène se réduit, et inversement quand on réduit la température. C'est ce phénomène qui expliquerait nombre des propriétés étonnantes de la molécule d'eau, dont l'effet Mpemba. Malheureusement, les conditions des expériences menées par ces auteurs sont si particulières qu'il est difficile de conclure. Voir l'annexe 1 pour plus de détails.

1. « The Mpemba effect might occur with respect to the complete solidification of the sample, but not with respect to the first appearance of ice » (cette traduction et les suivantes sont de l'auteur).

2. « Finally, it is concluded that the Mpemba effect, in which initially hot water freezes faster than initially cold water, is due to the supercooling instability in initially hot water in which nucleation agents are more active. »

Selon Ilias (2017), quand on augmente la température certaines liaisons H disparaissent (l'entropie augmente), puis quand l'eau est refroidie rapidement, ces liaisons n'ont pas le temps de se reformer. À même température, l'entropie est supérieure dans l'eau ex-chaude, ce qui augmente les collisions et la vitesse de refroidissement. Pas suffisamment toutefois, selon Ilias (2017), pour produire un effet Mpemba.

Plusieurs questions se posent en analysant ces articles.

1. Selon Ilias (2017), les liaisons H sont rompues lors de l'échauffement et pas entièrement restaurées en revenant à la température θ_c . Or, ces liaisons dans l'eau n'ont une durée de vie que de 10^{-12} secondes et ne cessent de se former constamment (Jaspar, 2001). On ne voit alors pas pourquoi leur nombre ne retrouve pas sa valeur initiale en revenant à la température θ_c .
2. Selon Zhang *et al.* (2014 et 2017), les liaisons H ne sont pas rompues mais leur dimension est modifiée par la température. On ne voit dans ce cas pas pourquoi leur dimension ne retrouve pas sa valeur initiale en revenant à la température θ_c .

Il est largement admis que la liaison hydrogène est à l'origine des caractéristiques étonnantes de l'eau : chaleur spécifique élevée, température de fusion élevée, phase solide (glace) moins dense que la phase liquide, lubrification superficielle de la glace, stabilité thermique et viscosité de la surface de la glace, etc. L'effet est intrigant mais son apport à l'effet Mpemba n'est pas convaincant en l'état.

De nombreux articles récents invoquent le *H-bond* (Jin & Goddard, 2015) ; et certains grands médias ont accepté cette hypothèse (Griffith, 2013).

6. Changement de phase

De nombreux articles ne cherchent pas à démontrer l'existence de l'effet Mpemba mais à lui trouver une explication théorique, en considérant acquise la réalité de l'effet. C'est le cas des articles de cette section.

Des recherches théoriques ont évalué la possibilité d'anomalies autour du changement de phase en s'appuyant sur des théories complexes, comme Lu & Raz (2017) dans leur article « Nonequilibrium thermodynamics of the Markovian Mpemba effect and its inverse ». Toutefois, après une dizaine de pages de calculs ils concluent que « trouver explicitement la cause de l'effet Mpemba dans l'eau qui gèle reste un problème ouvert fort intéressant [*i.e.* non résolu]³ ».

Dans la même veine, certains ont effectué des simulations sur la densité d'états dans l'eau en surfusion, tels Jin & Goddard (2015), qui concluent : « Ainsi, l'explication de l'effet Mpemba est que l'eau chaude possède une population plus importante de noyaux de glace hexagonaux [*« water hexagon ice nuclei »*] que la glace, alors que pour l'eau froide, cette population d'hexagones est plus faible que celle de la glace (à cause du supplément de liens hydrogène dans l'eau de différents "*hexamers*" dans l'eau froide⁴). »

C'est une explication par la surfusion, que nous analysons plus en détail plus loin.

7. Solutions colloïdales

Les colloïdes, ou solutions colloïdales, sont des mélanges liquides homogènes qui contiennent, en suspension, des particules microscopiques. L'eau, avec ses impuretés, est une solution colloïdale.

L'effet Mpemba est invoqué dans nombre de colloïdes et des études récentes (Biswas *et al.*, 2023 ; Kumar & Bechhoefer, 2020 ; Schwarzendahl & Löwen, 2022), à l'aide de champs magnétiques « fortement asymétriques » ont montré que le refroidissement des impuretés pouvait exhiber des comportements « anormaux » avec entre autres l'effet Mpemba et son contraire (une particule froide se réchauffe plus vite qu'une particule chaude).

Ces travaux, de qualité, concernent le refroidissement des impuretés, pas de l'eau, et ne nous concernent pas directement ici. Voir l'annexe 2 pour des détails.

8. Autres

Nous passons sous silence les autres explications possibles : impuretés dissoutes, chaleur latente de condensation, conductivité, etc., pour lesquelles nous n'avons pas trouvé d'articles de qualité (ce qui ne veut pas dire qu'il n'en existe pas).

3. « Finding the explicit cause of the Mpemba effect in freezing water is still an interesting open problem. »

4. « Thus, the explanation of the Mpemba effect is that warm water has a higher population of the water hexagon ice nuclei than that in ice, whereas for cooler water this hexagon population is below that of ice (due to increased hydrogen bonding between waters in different hexamers in low temperature water). »

4. Synthèse

Avant de donner la synthèse de nos lectures, nous pouvons noter que :

- Certains articles s'intéressent à l'aspect refroidissement, d'autres à l'aspect congélation. Il est alors difficile de comparer les résultats si on n'étudie pas le même phénomène.
- Rares sont les articles donnant précisément les conditions dans lesquelles les auteurs ont réussi à produire l'effet Mpemba, ce qui ne facilite pas sa reproduction. Ces conditions, quand elles sont mentionnées, sont toutes différentes. Enfin, les diverses courbes publiées mentionnent rarement les intervalles d'erreur.
- La plupart des articles prétendent avoir reproduit Mpemba et en cherchent la raison. N'oublions pas qu'il est beaucoup plus difficile de publier un article disant que rien n'a été trouvé, qu'un article décrivant un effet intrigant ou proposant une explication originale. Il en existe toutefois, comme ceux de Burridge & Linde (2016), Brownridge (2011) et Hsu (2008) – restons donc prudents.
- Seules deux méta-analyses sont disponibles, et elles concluent toutes deux à l'inexistence de l'effet. Ainsi, Burridge & Linde (2016) passent en revue trente-six articles et effectuent nombre d'expériences : « Nous concluons, assez tristement, qu'il n'y a pas de preuve en faveur d'observations significatives de l'effet Mpemba⁵ ». De même dans Brownridge (2011), les auteurs concluent que « chauffer l'eau ne la fait pas geler plus vite⁶ » – nous analyserons cette étude plus loin.

Parmi ceux qui affirment avoir reproduit l'effet Mpemba, nous retiendrons l'analyse de Bregović (2015) qui écrit :

« Un examen attentif de l'effet Mpemba nous permet de définir une seule condition nécessaire pour que l'effet survienne : quand l'eau initialement chaude (à la température θ_h) atteint la température de l'eau initialement froide (θ_c) ses propriétés doivent être changées de façon que la vitesse de refroidissement ultérieure (de θ_c à 0 °C) augmente ou que la température de gel (surfusion) soit significativement abaissée. Cette différence peut survenir pendant le réchauffement de l'échantillon jusqu'à θ_h ou pendant son refroidissement de θ_h à θ_c . Si cette condition n'est pas satisfaite, la loi de Newton sans parler du bon sens, nous dit que l'effet Mpemba n'est pas possible⁷. »

On s'attend donc à ce que les auteurs qui affirment avoir reproduit l'effet Mpemba, décrivent quelles sont les propriétés qui ont été changées par le réchauffement/refroidissement. Ce n'est presque jamais le cas.

Pour illustrer les analyses précédentes, nous reproduisons quelques figures des différents articles mentionnés. Les articles théoriques de Lu & Raz (2017), Jin & Goddard (2015), ou les simulation de Vynnycky & Maeno (2012), Vynnycky & Mitchell (2010) ne cherchent pas à reproduire l'effet, les figures correspondantes ne sont pas données.

D'après Burridge & Linden (2016), il n'y a pas d'effet Mpemba, sauf dans l'article original... dont les données sont douteuses. Les figures qu'ils produisent sont conformes à la thermodynamique et ne sont pas reproduites ici.

5. « We conclude, somewhat sadly, that there is no evidence to support meaningful observations of the Mpemba effect. »

6. « Heating water does not cause it to freeze faster ».

7. « A careful consideration of the Mpemba effect allows us to define one single necessary condition for the effect to occur: As the initially warmer water (at temperature θ_h) reaches the temperature of the initially colder water (θ_c) it's properties must be changed in the way that the rate of further cooling (from θ_c to freezing) is increased or the temperature of freezing (supercooling) is significantly lowered. This differentiation may occur during the process of heating the sample to θ_h or cooling it from θ_h to θ_c . If this is not achieved, Newton's law of cooling and not to mention common sense, tell us Mpemba effect is not possible. »

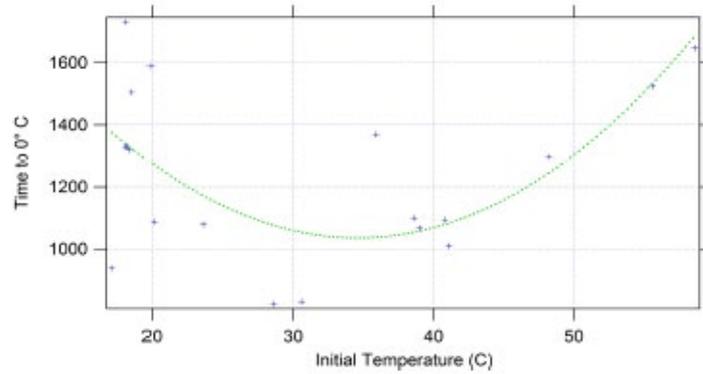


Figure 6. Temps pris par chaque échantillon pour atteindre 0 °C en fonction de la température initiale de l'eau (d'après Vynnycky & Maeno, 2012). La dispersion des points étant importante, cette courbe est spéculative.

Cette courbe, produite par Vynnycky & Maeno (2012), est étonnante car le point (0, 0) faisant nécessairement partie du graphique, on imagine mal la courbe ente 0 °C et 10 °C.

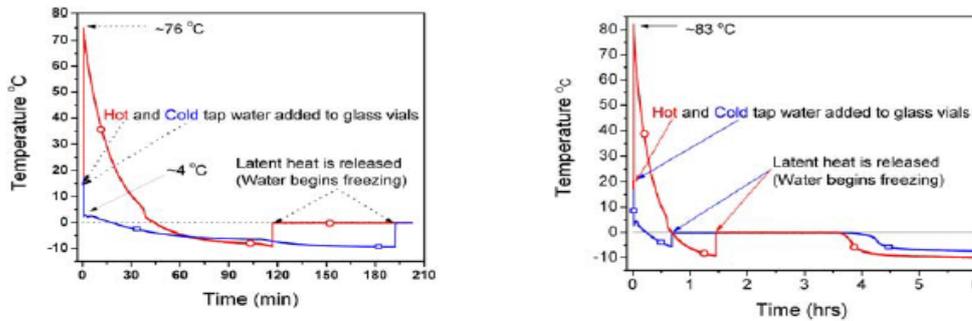


Figure 7. Deux expériences montrant un effet Mpemba extrême où l'eau très chaude gèle avant l'eau très froide (d'après Brownridge, 2011).

D'après Brownridge (2011), dans les deux figures, les conditions sont identiques avec des échantillons différents de la « même » eau. Les deux figures montrent que des comportements complètement opposés peuvent être obtenus avec la « même » eau. Nous discutons plus loin cet article.

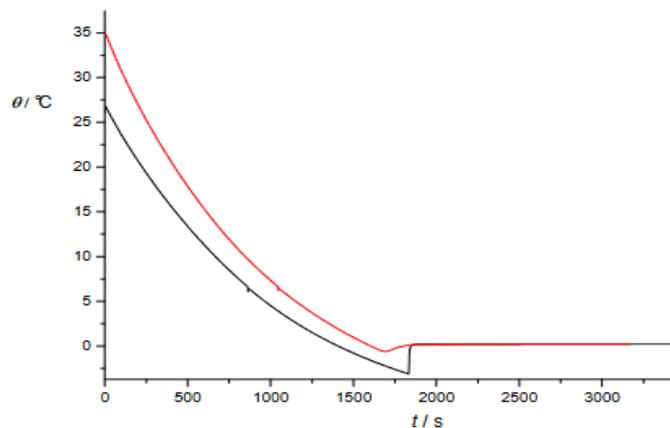


Figure 8. Refroidissement et gel d'eau déionisée ($V = 30 \text{ mL}$) à 25 °C et 35 °C dans un gobelet mixé (d'après Bregović, 2015). Pas d'effet Mpemba dans cette expérience.

Bregović (2015) effectue ses expériences dans une glacière et, comme d'autres, note la difficulté de reproduction. Il finit par se ranger aux conclusions de Brownridge (2011) en invoquant la surfusion comme probable cause principale.

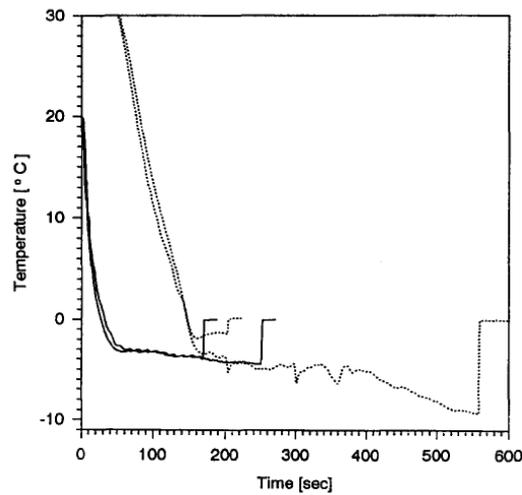


Figure 9. Résultats extrêmes d'une série de mesures avec de l'eau chaude (traits pleins) et froide (pointillés) [d'après Auerbach, 1995].

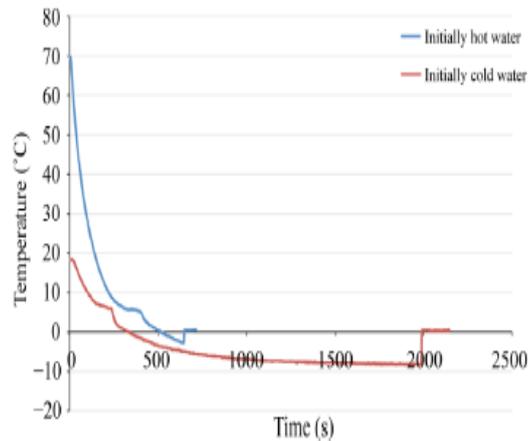


Figure 10. L'expérience montre un effet Mpemba pour les premiers cristaux de glace (d'après Gholaminejad & Hosseini, 2013).

Auerbach (1995) [figure 9] montre les résultats extrêmes d'une série d'expériences identiques. On note la grande variation dans les résultats, et que l'effet Mpemba ne se manifeste, parfois, que pour les premiers cristaux de glace.

Dans Gholaminejad & Hosseini (2013) [figure 10], il n'y a pas d'effet Mpemba à 0 °C.

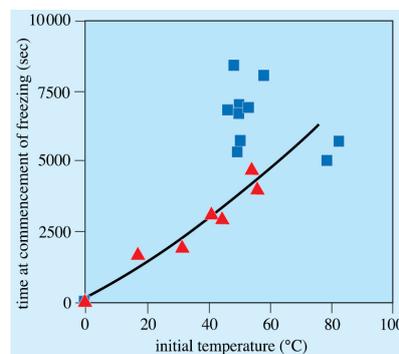


Figure 11. Triangles rouges : récipients nus recouverts d'un film alimentaire. Carrés bleus : récipients isolés et ouverts (d'après Ibekwe & Cullerne, 2016).

D'après Ibekwe & Cullerne (2016), c'est le fait que le récipient soit ouvert ou pas qui expliquerait les différences ; l'évaporation serait un facteur explicatif.

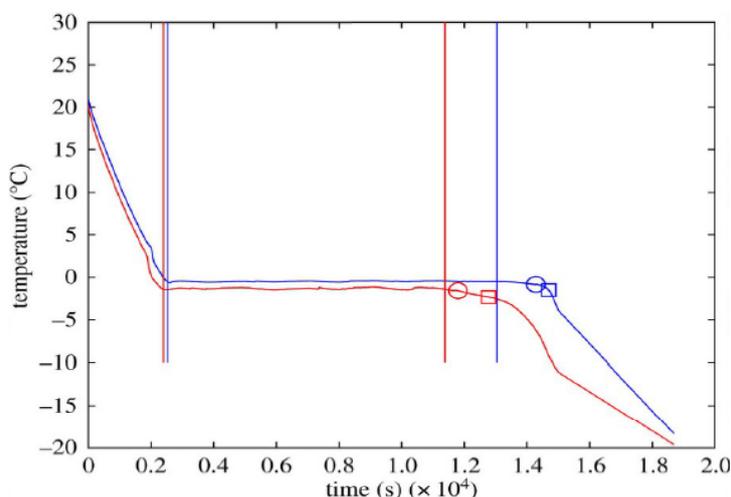


Figure 12. En bleu le contenant « lisse », en rouge le « rugueux ». Les carrés et les cercles marquent le point de gel complet selon différentes méthodes (Burrige & Hallstadius, 2020).

D'après Burrige & Hallstadius (2020), quand le contenant a une surface interne rugueuse il n'y a pas d'effet Mpemba ; c'est bien la rugosité qui crée des sites de nucléation empêchant la surfusion.

Quelles observations tirer de ces courbes ?

1. Seuls les papiers de Mpemba & Osborne (1969) et d'Ibekwe & Cullerne (2016) proposent des courbes qui se croisent au-dessus de 0 °C, montrant ainsi un effet Mpemba. Malheureusement ces courbes sont tellement différentes qu'on croirait étudier des phénomènes différents. Ce n'est pas bon signe ! Le papier de Bregović (2015) met franchement en doute la réalité des données reportées par Mpemba (1969), et chez Zhan *et al.* (2017) ainsi que chez Ibekwe & Cullerne (2016) les conditions d'expérience sont si particulières qu'il est difficile de conclure.
2. Les papiers qui se penchent sur les phénomènes de surfusion produisent des courbes dans lesquelles – souvent – l'eau ex-froide subit une surfusion plus importante et plus longue que l'eau ex-chaude, de telle façon que, une fois parvenue à 0 °C, l'eau ex-chaude peut geler complètement avant l'eau ex-froide (Vynnycky & Maeno, 2012 ; Brownridge, 2011 ; Auerbach, 1995 ; Gholaminejad & Hosseini, 2013 ; Zhang *et al.*, 2014). Les auteurs, souvent implicitement, admettent ne pas maîtriser les expériences, ni comprendre le phénomène, et encore moins pouvoir en fournir une explication précise et convaincante.

Au vu de ce qui précède, il y a de quoi être confus et il est difficile de se faire une idée claire de la situation. Heureusement, la publication de Brownridge (2011), au travers de très nombreuses expériences bien contrôlées, nous offre la clef du phénomène. Nous reprenons la principale conclusion : pour des échantillons d'eau différents, « quand toutes les conditions sauf la température initiale sont égales, l'eau chaude n'atteint pas 0 °C avant l'eau froide ».

On rejoint la grande majorité des études. Exit donc l'effet Mpemba pour les températures ≥ 0 °C, du moins quand on élimine l'évaporation et la convection, ce qui est le cas des conditions des expériences de Brownridge (*ibid.*)⁸.

Pour le temps de congélation complète, les choses sont plus subtiles. Dans des conditions identiques, la durée entre le moment où un échantillon atteint 0 °C et le moment où cet échantillon est complètement gelé ne dépend que d'un paramètre : la température à laquelle se forme le premier noyau de glace, que nous appellerons θ_g . Pour un échantillon d'eau donné, θ_g est constant et donc les cycles successifs gel/dégel ont

8. Dans Brownridge (2011), 1 ml d'eau est enfermé dans une éprouvette en pyrex scellée à la chaleur, le tout est placé dans une chambre à vide. Chauffage et refroidissement sont réalisés par radiation. Il n'y a donc aucune perturbation de l'échantillon

toujours les mêmes durées, quelle que soit la température initiale.

- Pour un échantillon d'eau donné, chauffer ne change pas le temps de gel. Plus l'eau est chaude plus il faut de temps pour atteindre 0 °C, et finalement pour geler complètement à partir d'un état de surfusion⁹.

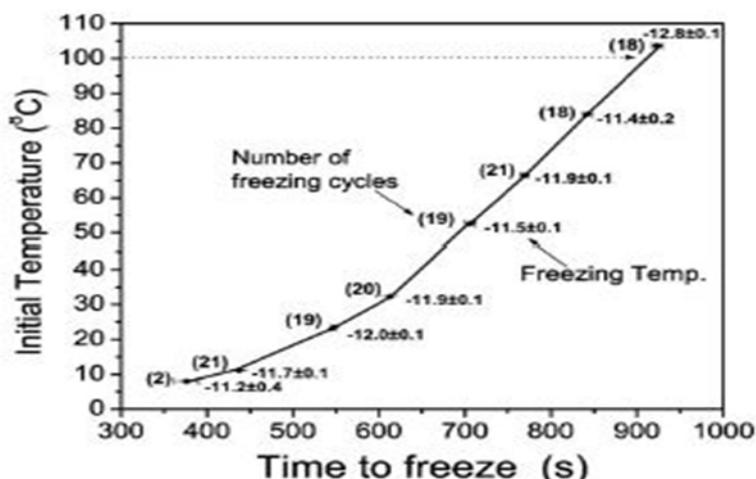


Figure 13. Les cycles de gel/dégel ne changent pas la courbe de refroidissement (d'après Brownridge, 2011).

La même expérience effectuée avec de l'eau du robinet, douce, dure, très dure ou de l'eau distillée donne les mêmes courbes de refroidissement une fois que l'échantillon a atteint l'équilibre thermique avec le conteneur en cuivre¹⁰.

En revanche, divers échantillons de la même eau, pris à la même source, au même moment, et refroidis dans les mêmes conditions montrent des θ_g différents (entre -6 °C et -17 °C pour l'eau du robinet dans Brownridge, 2011), ce qui induit d'importantes différences sur le temps de congélation complet. Dès que deux échantillons d'eau ont des θ_g différents, l'effet Mpemba peut apparaître si l'eau chaude a le θ_g le plus élevé. Si le θ_g d'un échantillon A est au moins 5,5 °C plus élevé que θ_g d'un échantillon B, l'effet Mpemba apparaît systématiquement quelles que soient les températures de A et de B (A gèle avant B dans tous les cas de figure). De plus, si la température du congélateur est comprise entre $\theta_g(A)$ et $\theta_g(B)$ (-10 °C par exemple), l'échantillon A gèle sans problème alors que l'échantillon B ne gèlera jamais.

9. « Heating this sample of water did not reduce the time of freezing. The hotter the water, the longer it took to cool to 0°C and ultimately freeze from a supercooled state. »

10. « We saw no difference between soft water, hard water, very hard water, or de-ionized distilled water. They all cooled at the same rate once they were in thermal equilibrium. »

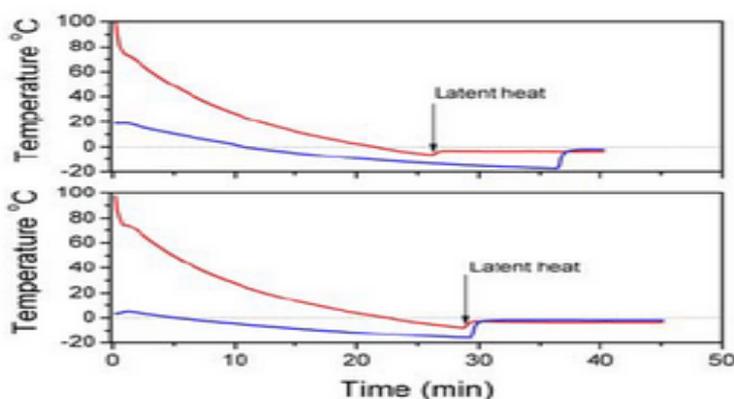


Fig. 21. Cooling curves of 10 ml hot and cold water samples flame-sealed in Pyrex test tubes. The onset of the release of the latent heat of fusion is the signal that the water is frozen according to the definition of freezing used in this paper.

Figure 14. Cas extrêmes dans lesquels l'eau chaude à 100 °C gèle avant l'eau froide à 0 °C (d'après Brownridge, 2011).

Prenons par exemple pour A de l'eau du robinet et pour B de l'eau distillée déionisée. Dans ce cas, quelle que soit la température initiale de A et de B, l'échantillon A gèle avant B, comme illustré dans ces figures, où on voit l'effet Mpemba se produire même dans le cas extrême où l'eau froide est à 0 °C et l'eau chaude à 100 °C (figure 14).

En pratique θ_g dépend des impuretés inoffensives et microscopiques contenues dans l'eau (leur nature, leur forme, leur taille, etc.) autour desquelles vont se former les premiers cristaux de glace. Chaque impureté détermine un θ_g différent. Le θ_g d'un échantillon est le θ_g le plus élevé de toutes les impuretés contenues dans cet échantillon. On comprend pourquoi θ_g est variable, difficile à prédire et assez incontrôlable.

Dans la figure 12, les auteurs se sont contentés de changer la rugosité des parois du contenant (en grattant l'intérieur avec du papier de verre). Les micro-aspérités du contenant agissant comme les impuretés du liquide, ils observent l'effet Mpemba entre la « même » eau dans un contenant lisse et un autre rugueux.

Le θ_g d'un échantillon d'eau est constant, malgré plusieurs séquences de gel/dégel, comme montré par Brownridge (2011) sur la figure 16, mais ce θ_g peut être modifié par certaines manipulations de l'échantillon, comme le changer de contenant (Brownridge & Hallstadius 2020), le secouer violemment ou le faire bouillir longuement. Par exemple, secouer violemment l'échantillon en général ne change rien, mais parfois θ_g est différent de façon imprévisible¹¹. Les auteurs ne donnent pas d'explication, faute de pouvoir le prouver, mais on peut imaginer que certaines impuretés ont pu être brisées ou au contraire s'agglomérer changeant ainsi le θ_g . Il en est de même de l'ébullition qui peut changer, dans un sens ou dans l'autre le θ_g de l'échantillon.

5. Conclusion

Nous avons là l'exemple d'un phénomène simple pour lequel l'intuition nous dit qu'il relève très probablement de la légende mais dont l'analyse plus détaillée laisse perplexe. Plus intrigant, un survol de la littérature scientifique dans laquelle on trouve un peu tout et son contraire ajoute à la confusion. Cette confusion et la variabilité des conclusions viennent du fait que tous les auteurs mentionnent la difficulté à

11. « It is unknown why shaking will sometime cause a change in the ice nucleation temperature. »

obtenir une bonne reproductibilité et la difficulté d'en comprendre la raison, en citant des « processus micro-physiques incontrôlables comme source des dites variations¹² ».

Dans un deuxième temps toutefois, après décantation et relecture attentive de la littérature, on voit se dessiner une compréhension du phénomène, et nous pouvons tirer les conclusions suivantes.

1. L'effet Mpemba, dans des *conditions normales*, n'existe pas pour des températures ≥ 0 °C. Les conditions normales sont celles où l'évaporation et la convection ne jouent pas un rôle disproportionné.
2. Pour la congélation complète, c'est le phénomène de surfusion qui est prépondérant. La surfusion ne dépend que de la plus haute température à laquelle apparaît le premier cristal de glace, soit θ_g , et θ_g dépend essentiellement des impuretés contenues dans l'eau, pas de la température initiale.

Pour la congélation, comme mentionné plus haut, si deux échantillons d'eau ont des θ_g différents, l'effet Mpemba peut apparaître si l'eau chaude a le θ_g le plus élevé. Si le θ_g d'un échantillon A est au moins 5,5 °C plus élevé que θ_g d'un échantillon B, l'effet Mpemba apparaît systématiquement quelles que soient les températures de A et de B. La confusion vient du fait que ce θ_g en dehors de l'eau distillée et dégazée est difficilement prévisible et contrôlable.

Il n'existe pas d'effet Mpemba, dans des conditions normales, mais il est vrai que, pour un ensemble d'échantillons d'eau « identiques », certains vont geler beaucoup plus vite que d'autres, sans raison apparente. Ces échantillons « rapides », s'ils sont préalablement réchauffés, mettront plus de temps à geler, mais gèleront tout de même avant d'autres échantillons, pour des raisons liées aux impuretés qu'ils contiennent, et non à leur température initiale.

Il n'empêche que tous les articles ou presque, même les plus théoriques, concèdent que tout n'est pas clair. On ne comprend pas complètement le comportement de l'eau, et il y a fort à parier que nous verrons apparaître d'autres articles de qualité qui mentionneront Mpemba, mais qui en réalité continueront à élucider les propriétés de la molécule d'eau.

Erasto Bartholomeo Mpemba a publié son article alors qu'il était lycéen et il a occupé toute sa vie des postes dans les eaux et forêts en Tanzani ; il est décédé en 2023. Un effet improbable pour une carrière improbable.

Références

- Auerbach, D. (1995). Supercooling and the Mpemba effect: When hot water freezes quicker than cold. *American Journal of Physics*, 63, 882-885. <https://doi.org/10.1119/1.18059>
- Bacon, F. (2000) [1620]. *Novum Organum Scientiarum* (L. Jardine & M. Silverthorne, trad.). Dans *Francis Bacon: The New Organon*. Cambridge University Press. https://constitution.org/2-Authors/bacon/nov_org.htm
- Biswas, A., Rajesh, R. & Pal, A. (2023). Mpemba effect in a Langevin system: Population statistics, metastability, and other exact results. *The Journal of Chemical Physics*, 159(4), 044120. <https://doi.org/10.1063/5.0155855>
- Bregović, N. (2015). *Mpemba effect from a viewpoint of an experimental physical chemist*. <http://www.rsc.org/learn-chemistry/resource/res00001018/the-mpemba-effect?cmpid=CMP00007615>
- Brownridge, J. D. (2011). When does hot water freeze faster than cold water? A search for Mpemba effect. *American Journal of Physics*, 79(1), 78-86.
- Burridge, H. C. & Linden, P. F. (2016). Questioning the Mpemba effect: Hot water does not cool more quickly than cold. *Scientific Reports*, 6, 37665. <https://doi.org/10.1038/srep37665>
- Burridge, H. C. & Hallstadius, O. (2020). Observing the Mpemba effect with minimal bias and the value of the Mpemba effect to scientific outreach and engagement. *Proceedings of the Royal Society A*, 476(2242), 20190829. <https://doi.org/10.1098/rspa.2019.0829>
- Deeson, E. (1971). Cooler-lower down. *Physics Education*, 6(6), 389-390.
- Gholaminejad, A. & Hosseini, R. (2013). A study of water supercooling. *Journal of Electronics Cooling and Thermal Control*, 3(1), 1-6.

12. Vynnycky et ses coauteurs notent que « different cooling curves were obtained for samples with identical initial temperatures and that they had difficulty in repeatedly reproducing any observations of the Mpemba effect » et évoquent des « uncontrollable micro-physical processes as the cause of such variations ».

- Griffith, S. (2013). Mystery of why hot water freezes faster than cold is solved – and it's all down to the strange behaviour of atom bonds. *Daily Mail*. <https://www.dailymail.co.uk/sciencetech/article-2483383>
- Hsu, P. (2008). *A study of the Mpemba effect and water solidification*. Mémoire de master, National Taiwan University of Science and Technology.
- Ibekwe, R. T. & Cullerne, J. P. (2016). Investigating the Mpemba effect: When hot water freezes faster than cold water. *Physics Education*, 51(2), 023002.
- Ilias, J. (2017). Explanation for the Mpemba effect. *Journal of Modern Physics*, 8, 2013-2020.
- Jaspar, E. (2001). La molécule d'eau : Les liaisons dans les molécules biologiques. Université d'Angers. <http://biochimej.univ-angers.fr/Page2/COURS/3CoursdeBiochSTRUCT/1EAU/1H2O.htm>
- Jin, J. & Goddard, W. A. (2015). Mechanisms underlying the Mpemba effect in water from molecular dynamics simulations. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(5), 2622-2629. <https://doi.org/10.1021/jp5117823>
- Katz, J. I. (2009). When hot water freezes before cold. *American Journal of Physics*, 77(1), 27-29.
- Kumar, A. & Bechhoefer, J. (2020). Exponentially faster cooling in a colloidal system. *Nature*, 584, 64-68. <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2653-0>
- Lu, Z. & Raz, O. (2017). Nonequilibrium thermodynamics of the Markovian Mpemba effect and its inverse. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 114(20), 5083-5088. <https://doi.org/10.1073/pnas.1701264114>
- Mpemba, E. B. & Osborne, D. G. (1969). Cool? *Physics Education*, 4(3), 172-175.
- Schwarzendahl, F. J. & Löwen, H. (2022). Anomalous cooling and overcooling of active colloids. *Physical Review Letters*, 129, 138002. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.129.138002>
- Thomas, J. H. (2007). *The Mpemba effect: Studying the effects of initial temperature, evaporation, and dissolved gasses on the freezing of water*. Mémoire de licence, The College of Wooster.
- University of Utah. (2011). Supercool: Water doesn't have to freeze until -48 °C (-55 °F). *ScienceDaily*. <https://www.sciencedaily.com/releases/2011/11/111123133123.htm>
- Venuti, A. & De Pauli, G. (2017). *Chaud ? Froid ? Non, Mpemba*. Mémoire, lycée Saint-Exupéry.
- Vynnycky, M. & Maeno, N. (2012). Axisymmetric natural convection-driven evaporation of hot water and the Mpemba effect. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 55(7-8), 1876-1884.
- Vynnycky, M. & Mitchell, S. L. (2010). Evaporative cooling and the Mpemba effect. *Heat and Mass Transfer*, 46(8-9), 881-890. <https://doi.org/10.1007/s00231-010-0651-5>
- Zhang, X., Ai, B., Li, Q. *et al.* (2014). Hydrogen-bond memory and water-skin supersolidity resolving the Mpemba paradox. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(42), 22995-23002.
- Zhang, X., Li, Q. *et al.* (2017). Supersolid skin mechanics of water and ice. *Procedia IUTAM*, 24, 210-217.

Annexes

Annexe 1. La liaison hydrogène

Pour une molécule d'eau, l'atome d'oxygène étant plus électronégatif que les deux atomes d'hydrogène, celui-ci attirera plus les électrons engagés dans les liaisons covalentes vers lui que les atomes d'hydrogène à ses côtés. Ceci fait que l'atome d'oxygène possédera alors deux charges négatives partielles, tandis que chaque atome d'hydrogène possédera une charge partielle positive. La molécule est alors polarisée à cause de cette différence de charge, car les barycentres de ses charges partielles ne sont pas confondus (auquel cas elle serait apolaire)¹³.

Nous discutons ci-dessous un travail publié dans deux articles de Zhang *et al.* (2014 et 2017).

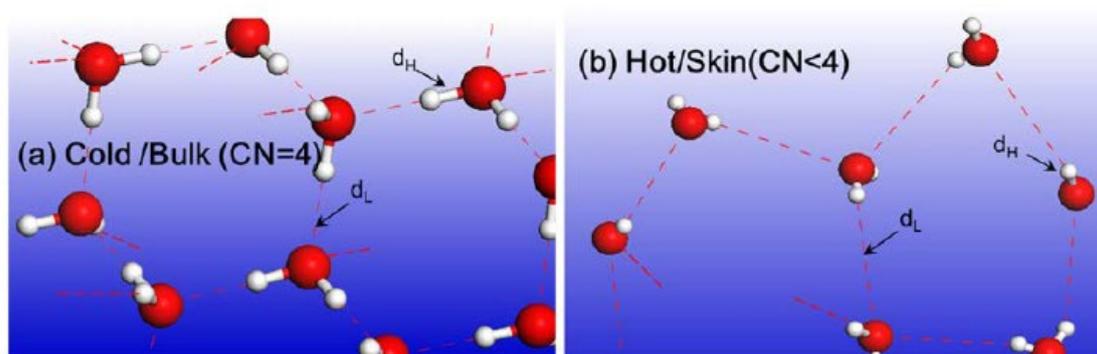


Figure 15. Illustration de l'évolution des liaisons fortes et liaisons hydrogènes selon la température (d'après Zhang *et al.*, 2014).

Sur ces figures issues de Zhang *et al.* (2014), d_H représente la liaison forte de la molécule d'eau et d_L la liaison hydrogène entre deux molécules d'eau. Selon Zhang *et al.* (2014 et 2017), quand on augmente la température, la liaison forte (d_H) s'allonge et la liaison faible (d_L) se réduit, et inversement quand on réduit la température. Le même effet se retrouve entre la surface (*skin*) et le fond du récipient (*bulk*), ce qui produit la « supersolidité » de la peau et influe sur le coefficient de diffusivité thermique. D'après Zhang *et al.* (2014 et 2017), c'est l'effet conjoint de la température et de la supersolidité de la peau (*skin supersolidity*) qui explique l'effet Mpemba, mais aussi la lubrification superficielle de la glace, la stabilité thermique et la viscosité de la surface de la glace.

Ces articles se basent sur des modèles et ont été expérimentés dans les conditions très particulières expliquées ci-dessous :

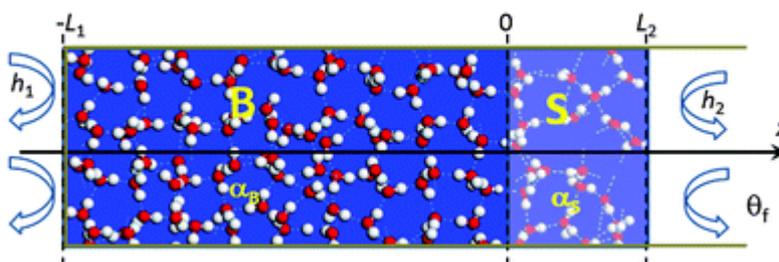


Figure 16. Les conditions de l'expérience de Zhang *et al.* (2014). Le tube est horizontal et mesure 1 cm. À droite se trouve la peau (*skin S*), à gauche le *bulk B*. α_S et α_B dénotent la diffusivité thermique.

L'expérience se déroule dans un tube adiabatique horizontal de 1 cm de longueur divisé en deux verticalement (*bulk* 9 mm et *skin* 0 à 1 mm) et également divisé horizontalement avec dans la partie basse une diffusivité thermique différente (α_S et α_B). La peau (*skin*) est la surface et la fine épaisseur en dessous ; dans leur expérience, la peau est verticale, ce qui est rarement le cas en pratique ! L'effet est observé pour

13. Page Wikipédia de la liaison hydrogène, consultée en novembre 2024. https://fr.wikipedia.org/wiki/Liaison_hydrog%C3%A8ne

des valeurs particulières d'épaisseur de peau, et un rapport $\alpha S / \alpha B > 1,48$. Dans ces conditions très particulières, on voit apparaître un effet Mpemba comme la figure suivante le montre.

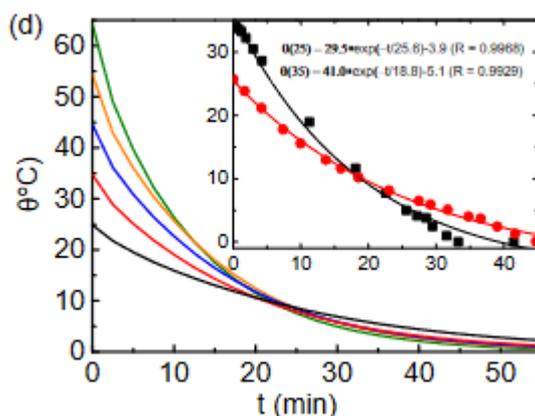


Figure 17. Dans Zhang *et al.* (2017), les courbes de température simulées (en couleur) et mesurées (en incrusté).

Les auteurs attribuent cet effet à une mémoire de la liaison hydrogène qui stocke de l'énergie lors du réchauffement. Les conditions de ces expériences sont tellement particulières qu'il est difficile d'extrapoler ces travaux à des conditions plus habituelles.

Annexe 2. Solutions colloïdales

Récemment, l'effet Mpemba, et son inverse, a été observé sur des particules colloïdales soumises à une trempe (dans le sens de trempe des métallurgistes, *i.e.* à refroidissement très rapide) lorsque la particule colloïdale est soumise à un double puits de potentiel.

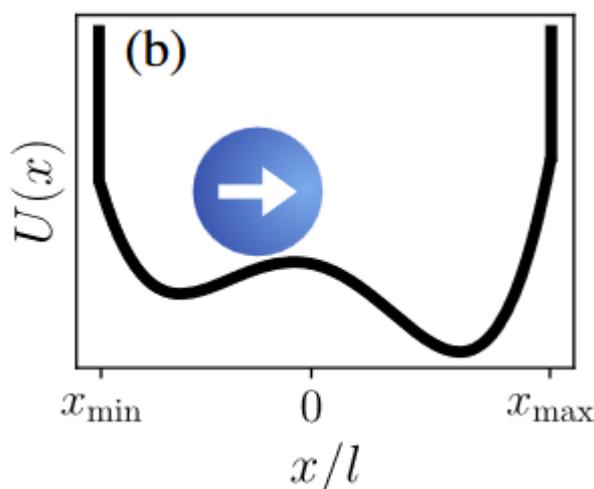


Figure 18. Murs de potentiel asymétrique $U(x)$ en fonction de l'espace dans lequel une particule colloïdale se déplace (cercle bleu). D'après Schwarzendahl (2022).

Il s'agit ici du refroidissement de la particule, pas du liquide. Ainsi, Kumar & Bechhoefer (2020) observent une particule unique de verre ($1 \mu\text{m}$) « trempé » dans un bain d'eau « froide » le tout sous l'influence d'un « paysage énergétique » asymétrique et de « pinces optiques » qui contrôlent le « chemin » que va prendre la bille pour atteindre la température du bain froid. Selon le chemin, avant d'atteindre l'état stable, la bille peut passer par un état métastable ce qui ralentit son refroidissement.

Ce phénomène s'observe dans un « paysage énergétique » fortement asymétrique (l'état métastable doit être plus énergétique que l'état stable, et avec des temps de refroidissement de l'ordre de la microseconde ou milliseconde ! Mais à l'échelle du nanomètre, pour une particule unique, la température n'a plus

vraiment de sens (ils utilisent des températures entre 1 °C et 1000 °C) et l'état du système doit être décrit par plusieurs paramètres, avec plusieurs chemins de refroidissement possibles. Cette étude a été reprise avec plusieurs puits de potentiel et des résultats similaires (Biswas *et al.*, 2023 ; Schwarzendahl & Löwen, 2022). Ces études, très sérieuses, montrent que des phénomènes de relaxation thermique atypiques sont présents dans de nombreux systèmes colloïdaux.

Toutefois, à plus grande échelle et si le refroidissement est plus lent, même dans les conditions des expériences ci-dessus, il n'y a qu'un chemin possible et il n'y a pas d'effet Mpemba. De plus, dans un verre d'eau, il n'y a pas de « paysage énergétique fortement asymétrique », ce qui ne permet pas d'expliquer l'effet Mpemba en pratique.