



Frédéric Elie on
ResearchGate

Changements d'état de l'eau

Frédéric Elie

novembre 2005

CopyrightFrance.com

La reproduction des articles, images ou graphiques de ce site, pour usage collectif, y compris dans le cadre des études scolaires et supérieures, est INTERDITE. Seuls sont autorisés les extraits, pour exemple ou illustration, à la seule condition de mentionner clairement l'auteur et la référence de l'article.

*« Si vous ne dites rien à votre brouillon, votre brouillon ne vous dira rien ! »
Jacques Breuneval, mathématicien, professeur à l'université Aix-Marseille I, 1980*

Abstract : Comme chacun sait l'eau peut se trouver à l'état liquide, gazeux (vapeur), ou solide (glace, neige). Ce constat est vrai pour toute la matière et on a vu dans un autre article du site quelques notions à ce sujet. Nous allons voir ici, avec des expériences extrêmement simples, comment s'effectuent les transformations d'un état à l'autre pour l'eau et (re)découvrir quelques propriétés intéressantes telles que :

- permanence de la température durant toute la phase de transition : liquide-vapeur (100°C aux conditions standard), liquide-solide (0°C aux conditions standard)
- comment parvenir à maintenir une température supérieure à 100°C lors de l'ébullition (principe de l'autocuiseur) ?
- comment parvenir à faire geler l'eau au-dessous de 0°C ? pourquoi sale-t-on les routes quand il gèle ?
- changement de densité de l'eau entre l'état liquide et l'état solide
- l'eau bouillie gèle-t-elle comme l'eau ordinaire ? pourquoi ? Cela a-t-il un lien avec la loi de cryométrie de Raoult ?
- phénomène du regel : un fil métallique est capable de traverser un morceau de glace sans le couper. Comment, pourquoi ? Une petite étude thermodynamique apporte ici quelque explication
- l'eau salée bout-elle dans les mêmes conditions que l'eau douce ? Lien avec l'ébulliométrie de Raoult.
- surfusion de l'eau : l'eau reste liquide au-dessous de 0°C mais c'est un état instable.

SOMMAIRE

- 1 - Manipulation n°1 : l'eau en ébullition
 - 2 - Manipulation n°2 : l'eau en solidification
 - 3 - Manipulation n°3 : dilatation de l'eau lors du gel
 - 4 - Manipulation n°4 : la glace qui flotte
 - 5 - Manipulation n°5 : expérience du regel (expérience de Tyndall)
 - 6 - Manipulation n°6 : effets du mélange eau-sel sur le point de fusion (cryométrie de Raoult) et le point d'ébullition (ébulliométrie de Raoult)
 - 7 - Manipulation n°7 : surfusion de l'eau
 - 8 - Retard à la vaporisation (eau surchauffée)
 - 9 - Retard à la condensation (vapeur sursaturante)
 - 10 - États métastables dans les transitions de phase et équation de Van der Waals
- Annexe A : Remarque sur l'apparition de la buée sur le col du flacon lors du chauffage de l'eau
Annexe B : Bulles et ébullition : notions d'ébullition nucléée, de caléfaction, de crise d'ébullition
Annexe C : Variation de la pression atmosphérique avec l'altitude
Annexe D : Notions de mélanges réfrigérants

1 - Manipulation n°1 : l'eau en ébullition

Rien de plus banal que cette manip, et pourtant !...

Mettre sur le feu un erlenmeyer (ou un ballon) en pyrex contenant de l'eau et y plonger un thermomètre (photo 1).

Au bout de quelques minutes on observe une formation de buée sur la face interne près du col du récipient : c'est de l'eau qui, portée à une température relativement élevée, s'est recondensée sur la paroi du col plus froide. Déjà des questions peuvent se poser : d'où vient cette eau ? pourquoi se condense-t-elle sur la paroi du flacon ? La réponse n'est pas si immédiate, elle s'appuie sur des considérations développées dans mon article référence A, et sera reprise en annexe A pour ne pas trop couper la manip n°1.



photo 1 : remarquer la formation de buée vers l'ouverture du flacon et des bulles sur la paroi interne au contact de l'eau

Pendant le chauffage des petites bulles se forment sur la paroi, côté interne, au contact de l'eau. Ce sont des bulles d'air qui étaient dissous dans l'eau et qui, sous l'action de la chaleur, cesse de l'être. Il y a dégazage de l'air. On montre en effet, dans l'article référence A, que la solubilité d'un soluté dans un solvant diminue lorsque la température augmente. Puis sous l'effet de la poussée d'Archimède ces bulles montent vers la surface et augmentent parce que la différence entre leur pression interne et la pression d'immersion diminue, d'où il suit que leurs diamètres augmentent conformément à la **loi de Laplace**. A la surface elles crèvent, en créant le bruit de l' « eau qui chante ».

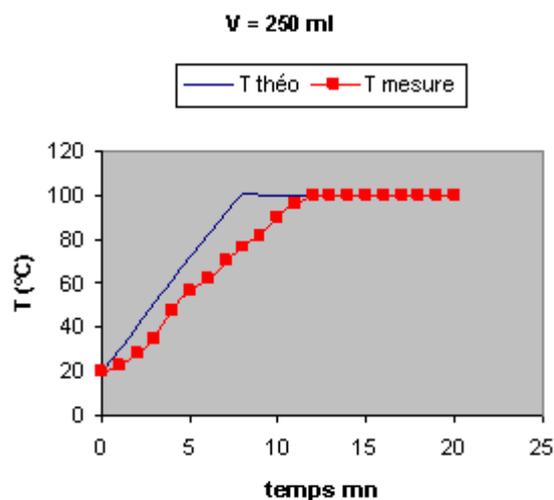
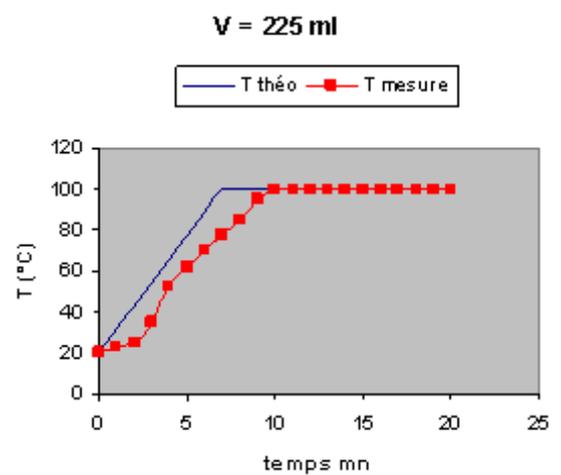
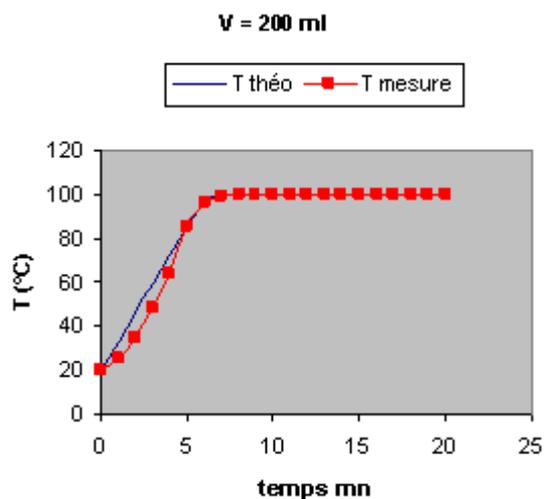
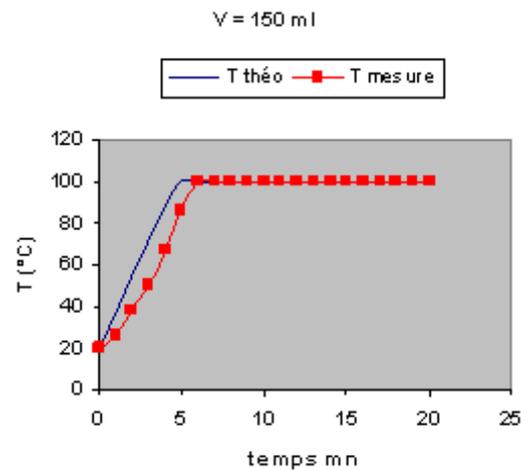
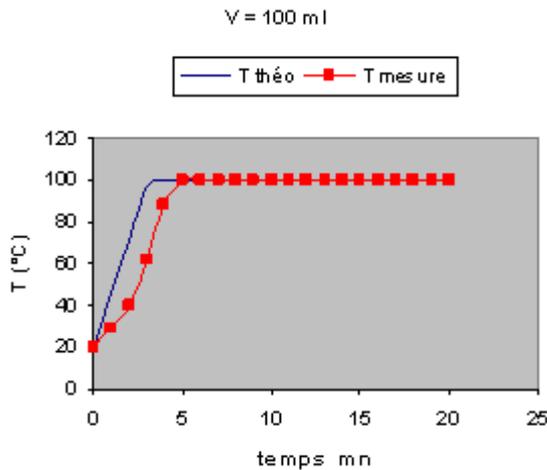
La température s'approchant de 100°C, les bulles renferment de la vapeur d'eau (eau sous forme gazeuse) dont la pression interne est égale à la pression de vapeur saturante à cette température, soit près de 1 atm. Au voisinage de la surface, la différence de pression entre l'extérieur et l'intérieur d'une bulle est donc presque nulle, ce qui entraîne, conformément à la loi de Laplace, une augmentation rapide de son diamètre jusqu'à l'infini (autrement dit la bulle crève à la surface). C'est la phase d'ébullition, caractérisée par le bouillonnement tumultueux de ces bulles de vapeur d'eau.

Voir en annexe B quelques notions sur le processus d'ébullition.

A noter que la formation des bulles, qu'elles soient d'air ou de vapeur d'eau, s'explique par des notions assez compliquées de physique : au départ il faut une impureté, ou une perturbation, appelées « germes » (voir plus loin paragraphe « états métastables dans les transitions de phase »).

La température de l'eau est-elle constante durant toute la phase d'ébullition ?

Pour répondre à cette question, faisons l'expérience suivante : au moyen d'un thermomètre plongé dans l'eau que l'on chauffe jusqu'à ébullition, relevons successivement la température ainsi que tant que dure l'ébullition. Faisons cette manipulation pour différentes valeurs de la quantité d'eau afin de voir si celle-ci a une influence sur la vitesse de montée de la température. J'ai utilisé, avec une même température initiale de 20°C, les volumes suivants : $V = 100$ ml, 150 ml, 200 ml, 225 ml, et 250 ml. Bien entendu la puissance thermique de la source de chaleur a été maintenue constante (environ $q = 180$ W). Les résultats obtenus sont les suivants :



Sur ces courbes les relevés sont comparés avec un modèle théorique très simplifié basé sur l'hypothèse que la quantité de chaleur fournie à l'eau provient intégralement, sans pertes, de la source thermique (les flammes du brûleur d'un réchaud) de puissance q supposée constante. Si m est la masse d'eau de chaleur spécifique $c = 4,18 \text{ J/g/K}$, cette quantité de chaleur Q est donnée par :

$$Q = m c (T - T_0)$$

Par conséquent le taux de variation de la quantité de chaleur est égal à la puissance thermique reçue :

$$\frac{dQ}{dt} = q = m c \frac{dT}{dt}$$

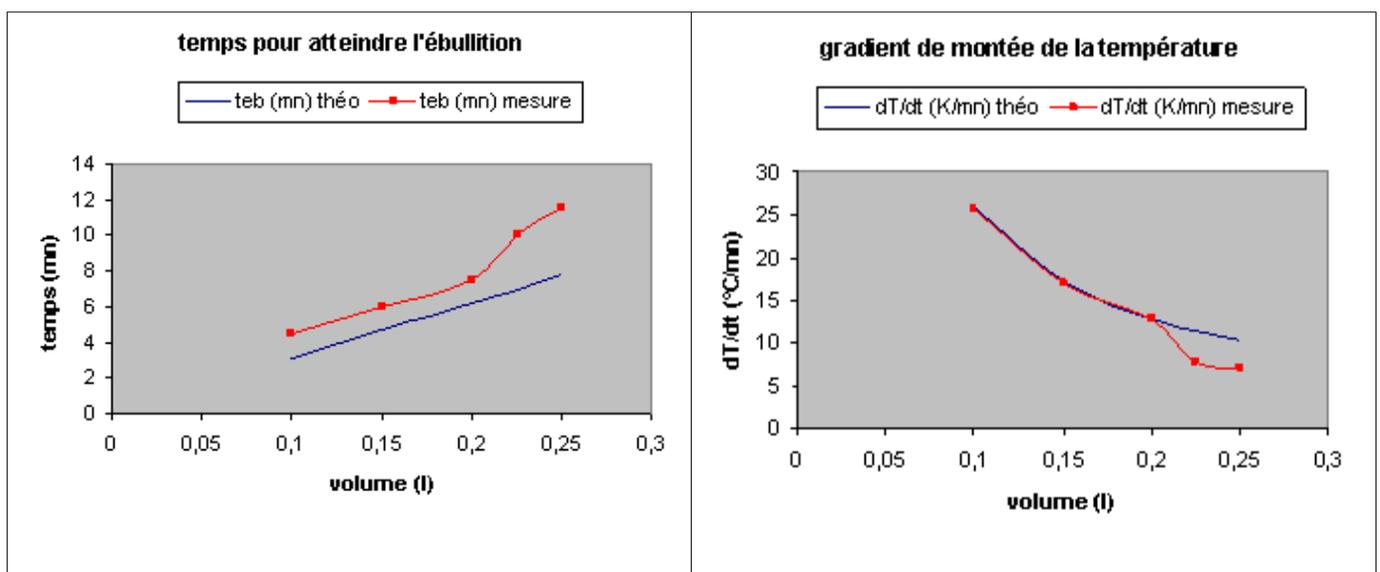
Avec $m = \rho V$ (ρ masse volumique de l'eau = 1000 g/l aux conditions normales), on obtient l'évolution de la température de l'eau en fonction du temps, paramétrée par le volume d'eau V :

$$T(t) = T_0 + \frac{q}{\rho c V} t$$

d'où il suit que le gradient de montée en température est inversement proportionnel au volume (branche d'hyperbole) et que le temps au bout duquel l'ébullition apparaît lui est directement proportionnel (droite) :

$$\frac{dT}{dt} = \frac{q}{\rho c V}, \quad t_{\text{ébullition}} = (100 - T_0) \frac{\rho c V}{q}$$

Les écarts entre le modèle et les relevés deviennent importants à partir de $V > 200 \text{ ml}$, l'ébullition est atteinte plus tardivement que dans le modèle. Cela tient sans doute aux effets convectifs dans le récipient, plus lents dans des volumes plus importants à brasser la chaleur et à uniformiser la température, ainsi qu'aux déperditions de chaleurs par conduction. D'après les relevés la progression n'est pas partout linéaire ; pour les volumes plus grands ce comportement apparaît plus tard, précédé d'une zone où la loi n'est pas linéaire. La comparaison est encore plus explicite pour le temps d'ébullition et le gradient de température dT/dt , comme le montrent les graphiques suivants :



L'accord est satisfaisant aux faibles volumes d'eau. A noter que ces courbes utilisent V comme variable, en fait il aurait fallu utiliser la masse (quasiment constante aux évaporations près) parce qu'au cours du chauffage la densité et le volume évoluent par dilatation thermique. Ces remarques étant faites, revenons à l'objet de l'expérience : dans tous les cas, tant que

l'ébullition a lieu (donc tant qu'il reste de l'eau liquide non transformée en vapeur) la température est constante et égale à 100°C.

Interprétation : l'apport de chaleur à l'eau a créé au-dessus de sa surface une zone saturée en vapeur d'eau où la pression de vapeur saturante est pratiquement égale à la pression atmosphérique. Tant que $T < 100^\circ\text{C}$ toute eau supplémentaire dans cette zone va se condenser (de préférence sur les parois plus froides ce qui explique la buée). L'origine de cette vapeur saturée est due aux bulles apparues dans le liquide et pleines de vapeur d'eau qui viennent crever à la surface. Dès que $T = 100^\circ\text{C}$ toute eau supplémentaire va se vaporiser (phase d'ébullition) et à cette température il y a coexistence des phases liquide et vapeur en équilibre aussi longtemps qu'il reste de l'eau en phase liquide. L'ébullition continuera alors à cette température fixée. La théorie des équilibres entre phases (voir référence A) prévoit que, à une pression donnée P de la phase gazeuse correspond une température unique T_s pour laquelle l'équilibre entre phases a lieu, et que la transformation d'une phase à l'autre s'accompagne d'une quantité de chaleur caractéristique qui ne dépend que de la température (**chaleur latente de changement de phase** L). Pour la transition liquide \rightarrow vapeur (ébullition) de l'eau la chaleur latente est donnée par la **formule de Regnault** (obtenue à partir de l'**équation de Clapeyron**):

$$L_v(J/g) = 2540 - 2,93\theta(^{\circ}\text{C})$$

et la relation entre la tension de vapeur P_v et la température T est donnée par la **formule de Dupré** :

$$\ln P_v(T) = A - \frac{B}{T} - C \ln T$$

avec : $A = 57,01$, $B = 7230$, $C = 6,34$, la pression étant en atm et la température en K. Signalons aussi la **formule de Combes** donnant la tension de vapeur (en atm) :

$$P_v(atm) = \frac{(1,300172 + 0,0187457\theta(^{\circ}\text{C}))^{6,0077}}{1000}$$

Ainsi la vaporisation de 1g d'eau à 100°C nécessite la fourniture d'une quantité de chaleur de 2247 J/g.

Si L_v est exprimée en calories/g, la loi de Regnault s'écrit aussi sous la forme usuelle (puisque 1 cal = 4,187 J) :

$$L_v(cal/g) = 606,5 - 0,695\theta(^{\circ}\text{C})$$

La chaleur latente de vaporisation résulte de deux contributions :

- énergie nécessaire pour augmenter le volume (par unité de masse) du liquide jusqu'à celui de la vapeur, soit de 1 litre/kg (liquide) à 1700 litre/kg (volume massique de la vapeur !)
- énergie pour rompre les attractions moléculaires (**forces de Van der Waals**, voir référence B), qui représente 93% de L .

La relation croissante entre la pression et la température pour l'équilibre entre phases liquide et vapeur explique pourquoi la température d'ébullition est moindre pour une pression atmosphérique inférieure à la pression atmosphérique standard, comme par exemple en altitude (montagnes...) (voir annexe C).

Réciproquement, pour une température donnée T de la phase vapeur il existe une pression unique $P_s(T)$ de vapeur saturante pour laquelle il y a coexistence des phases vapeur et liquide en équilibre. Si la pression ambiante est $P < P_s$ tout apport supplémentaire d'eau dans la phase

vapeur conduit à sa vaporisation. A l'inverse, si $P > P_s$ il y a condensation de toute eau supplémentaire, de préférence sur les surfaces froides (généralement plus conductrices de la chaleur que l'air).

Si l'on parvient à augmenter la pression au-delà de sa valeur saturante, la température d'ébullition peut aussi augmenter jusqu'à la valeur correspondant à cette nouvelle pression. On obtient cette situation, par exemple, en fermant le récipient au commencement de l'ébullition (voir photo 2) : on constate alors que la température dépasse de quelques degrés celle de l'ébullition en atmosphère ouverte (j'ai obtenu 102°C).



photo 2 : un bouchon (pipette en plastique) ferme le ballon contenant de l'eau en ébullition, on constate une augmentation de la température au-delà de 100°C

Le processus a été le suivant : l'apport de chaleur par la source chauffante a fait augmenter la température et, la phase gazeuse étant fermée par le bouchon, la pression y est montée conformément à la **loi de Gay-Lussac** (à volume constant la pression est proportionnelle à la température) jusqu'à atteindre la valeur de pression saturante correspondant à la température obtenue (ici 102°C). Bien entendu, il ne faut pas prolonger cette expérience car la surpression peut faire éclater le ballon ! Lorsqu'on retire le bouchon un jet de vapeur sort du récipient à cause de cette surpression.

C'est le principe de l'autocuiseur : il permet d'obtenir une cuisson des aliments au-dessus de 100°C sans perte de leurs liquides constitutifs.

Remarque :

Lorsque comme précédemment on fait augmenter la température au-dessus de la température normale d'ébullition, la chaleur latente de vaporisation diminue conformément à la loi de Regnault et correspond à la nouvelle température $T > 100^\circ\text{C}$. Cette évolution doit être prise en compte dans le calcul de la quantité de chaleur reçue par le fluide. Ainsi, la quantité de chaleur Q nécessaire pour faire passer une masse m d'eau liquide d'une température T_0 à la température d'ébullition T est égale à la somme de la quantité de chaleur Q' échangée par variation de température et de la chaleur latente de vaporisation $mL(T)$:

$$Q = Q' + mL \text{ avec } Q' = mc(T - T_0)$$

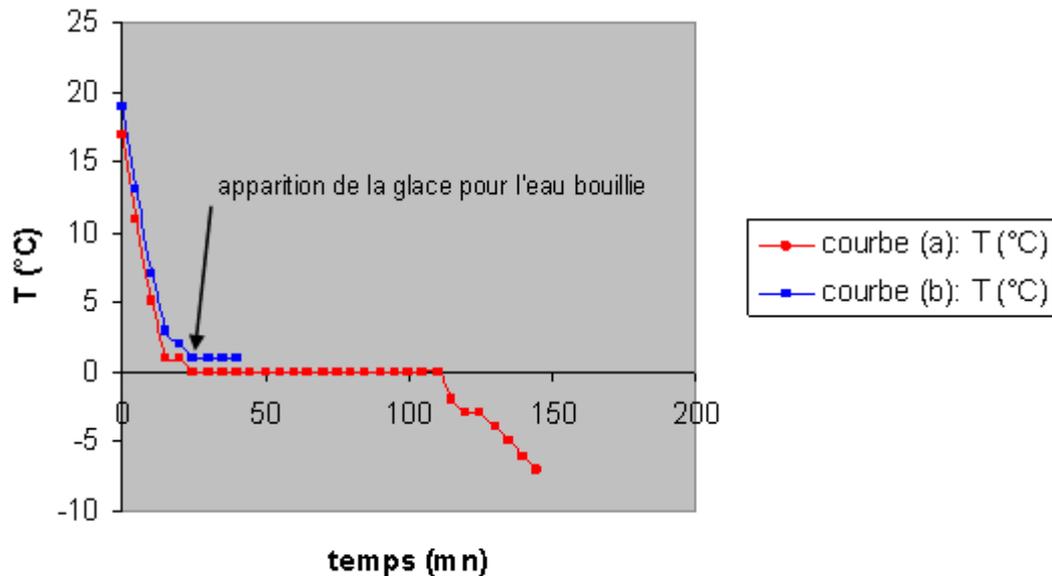
2 - Manipulation n°2 : l'eau en solidification

On s'intéresse maintenant à la transformation de l'eau liquide en glace.

Pour cela, j'ai placé dans un congélateur (température ambiante $T = -20^{\circ}\text{C}$) un récipient en verre contenant 50 cl d'eau de température initiale 17°C , et j'ai relevé régulièrement la température de l'eau tout en observant l'évolution de son aspect.

On obtient les résultats suivants sur la courbe (a) (la courbe (b) sera commentée plus loin) :

solidification de l'eau: (a) non bouillie, (b): bouillie



Constat (courbe (a)) : la solidification de l'eau en glace apparaît à la température de 0°C et celle-ci se maintient aussi longtemps qu'il existe un mélange eau liquide-glace, c'est-à-dire tant que toute l'eau liquide ne s'est pas transformée en glace. Puis, une fois qu'il ne reste plus d'eau sous forme liquide, la température de la glace continue de diminuer jusqu'à s'équilibrer avec celle du congélateur.

Le même constat peut être fait en remplaçant le congélateur par un mélange réfrigérant (voir annexe D) obtenu avec de la glace pilée et du sel en grains (4 volumes de glace pour 1 volume de sel) : voir photo 3. Le mélange réfrigérant est placé dans un récipient en verre, puis un introduit dans ce mélange un tube à essai contenant de l'eau liquide à la température initiale 17°C . Le mélange est à une température de -20°C ! Comme précédemment, l'eau du tube à essai se transforme en glace et le thermomètre indique 0°C (et non pas -20°C). Cette température de 0°C se maintient aussi longtemps que dure le processus de transformation, même si le tube est à la température de -20°C . Puis, une fois qu'il est terminé, la température descend rapidement au-dessous de 0°C .



photo 3 : mélange réfrigérant obtenu en mélangeant 4 volumes de glace pilée avec 1 volume de sel de table

De même que la température la plus haute de l'eau liquide est 100°C aux conditions normales, la température la plus basse de l'eau liquide est 0°C.

Les interprétations sont semblables à celles de la transition eau liquide-vapeur et s'appuient également sur la thermodynamique des équilibres entre phases. La solidification de l'eau en glace (congélation) s'accompagne d'une chaleur latente de transition liquide → solide qui ne dépend que de la température. Pour $T = 0^\circ\text{C}$ elle vaut $L = -352 \text{ J/g}$. C'est une quantité négative parce que la congélation est un processus exothermique (la chaleur est cédée au milieu). Pour la fusion de la glace, qui est le processus inverse de la congélation, la chaleur latente a même valeur absolue mais est opposée à celle de la congélation : $L (\text{fusion}) = 352 \text{ J/g}$: il faut fournir de la chaleur pour faire fondre la glace.

Sur le graphique précédent le temps de congélation de 50 cl d'eau bouillie a également été relevé (courbe bleue). J'ai en effet cherché à savoir si l'eau bouillie à une température initiale 17°C gèle de la même façon que l'eau ordinaire. J'ai observé que les premières glaces apparaissent au bout de 20 mn environ, comme pour l'eau non bouillie, mais que, par contre la température était de 1°C au lieu de 0°C. Ensuite, lorsque la congélation se poursuit la température reste à 1°C, elle ne descend pas à 0°C, c'est du moins ce que j'ai constaté sur les 15 premières minutes du processus de congélation. Ceci porterait à conclure que l'eau bouillie gèle à une température très légèrement supérieure à celle de l'eau non bouillie.

L'explication de ce phénomène peut se trouver dans le fait que dans l'eau bouillie il y a beaucoup moins d'air dissous que dans l'eau non bouillie (1 litre d'eau ordinaire contient 19 cm³ d'air dissous à 10°C et 17 cm³ à 20°C). Or, comme l'exprime la loi de cryométrie de Raoult, une solution constituée d'un solvant (ici l'eau) et d'un soluté très dilué (ici l'air) se solidifie à une température plus faible que celle pour le solvant seul. L'écart entre ces deux températures de solidification est directement proportionnel à la fraction molaire du soluté :

$$T' - T = - \frac{RT^2}{LM} x$$

où T température de congélation du solvant pur (ici l'eau bouillie, donc ne contenant pas d'air), T' température de congélation de l'eau contenant de l'air dissous (eau ordinaire, non bouillie, donc $T'=0^\circ\text{C}$), L chaleur latente de solidification du solvant (l'eau), M masse molaire du solvant (l'eau) et x fraction molaire du soluté (air dissous). Voir référence A pour la théorie.

3 - Manipulation n°3 : dilatation de l'eau lors du gel

La densité de l'eau liquide varie avec la température. Elle est maximale (1 kg/litre) précisément à 3,98°C, elle croît de 0,9999 kg/l à 1,0000 kg/l quand la température s'élève de 0°C à 3,98°C et, pour des températures supérieures à 3,98°C elle diminue lorsque la température augmente : l'eau se dilate lorsqu'elle est chauffée. Par exemple à 15°C la densité est 0,9990 kg/l et 0,9955 kg/l à 30°C. Mais juste au-dessous de 0°C, la densité tombe brutalement à 0,917 kg/l (ce qui fait que la glace étant moins dense que l'eau liquide, elle flotte). Ceci s'accompagne d'une augmentation relative du volume de l'ordre de 10% entre l'eau liquide et la glace. Ce phénomène est responsable par exemple de l'éclatement des roches sous l'effet du gel de l'eau qui avait infiltré leurs fissures : la pression engendrée par la dilatation de la glace dans les roches peut atteindre 2200 bars ! Tout le monde a d'ailleurs constaté qu'une bouteille pleine d'eau placée dans le congélateur finit par se briser.

Une expérience très simple permet de mettre en évidence et de quantifier l'augmentation du volume d'eau lors du gel. Plus exactement, j'ai procédé de façon inverse : j'ai laissé fondre un glaçon et j'ai noté que le volume de l'eau liquide était plus petit que celui du glaçon. Voici comment procéder :

Dans une éprouvette graduée verser 25 cl de pétrole désaromatisé (moins dense que l'eau) et y plonger quelques petits morceaux de glace. Le niveau devient 40 cl, il y a donc 15 cl de glace qu'on laisse fondre. Lorsque l'eau est devenue complètement liquide (elle reste au fond de l'éprouvette) on constate que le niveau n'est plus que 38,5 cl, le volume a donc diminué de 1,5 cl et le volume final d'eau est donc 13,5 cl. La variation de volume relative par rapport au volume de l'eau liquide est d'environ $(15-13,5)/13,5 = 11\%$ aux imprécisions de lecture près, donc bien de l'ordre de 10% (voir photos 4).

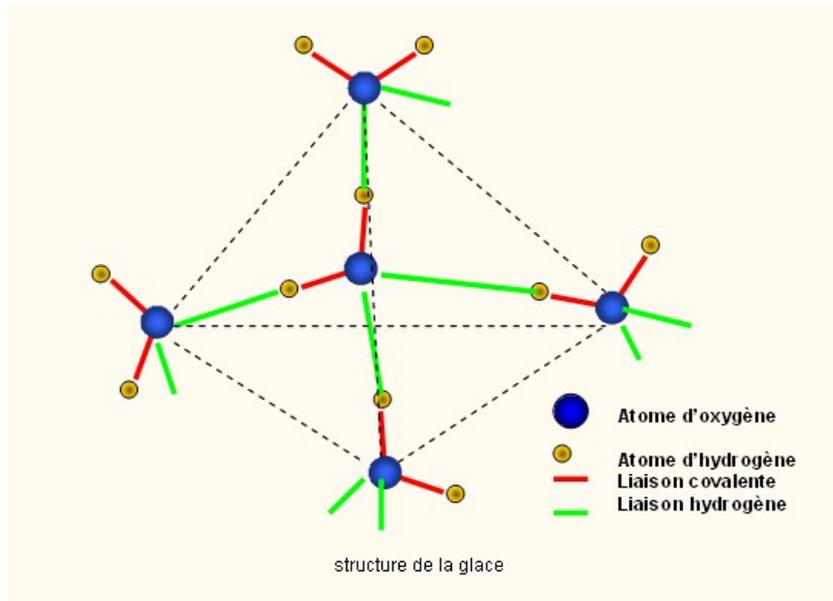


*photo 4 : évaluation de la dilatation de l'eau lors de sa congélation
(ou réciproquement de la contraction de l'eau lors de la fusion de la glace)*

Cette « anomalie de la densité de l'eau » trouve son origine dans sa structure moléculaire et les liaisons inter-moléculaires. La forme de la molécule d'eau est un V d'angle au sommet 109°28', l'oxygène central étant relié aux deux atomes d'hydrogène aux extrémités par liaison covalente. A l'état solide (glace) cette forme ne permet pas des assemblages moléculaires de manière

compacte, comme dans la plupart des structures cristallines.

En effet, les molécules d'eau s'associent par liaisons hydrogène : pour chaque molécule, l'oxygène possède deux doublets électroniques libres, lui permettant deux liaisons hydrogène. Les deux atomes d'hydrogène de la molécule peuvent également avoir deux liaisons hydrogène. La molécule d'eau peut donc être reliée à quatre autres molécules par liaisons hydrogène : la structure de la glace est par conséquent tétraédrique (voir figure). Comme les liaisons hydrogène sont plus longues que les liaisons covalentes, elles donnent à la glace une structure peu compacte (comparer la liaison covalente O-H de longueur $0,97\text{\AA}$ avec la distance entre deux atomes d'oxygène de molécules voisines $2,7\text{\AA}$). A l'intérieur des mailles ainsi constituées l'espace est inoccupé. Ces volumes morts sont responsables du volume relativement élevé de la glace.



Lorsque la température de fusion est atteinte, l'agitation moléculaire augmente et fait rompre une partie des liaisons (cette rupture demande une énergie ou enthalpie dissociative de 20 à 42 kcal/mol environ) : les molécules sont moins contraintes de s'aligner, les espaces vides peuvent maintenant être occupés et comme la concentration moléculaire augmente, la densité augmente aussi. A $3,98^{\circ}\text{C}$ tous les espaces vides sont remplis : la densité est maximale. Au-delà de cette température, l'agitation thermique des molécules apporte une énergie supérieure à l'énergie de liaison, les molécules s'éloignent les unes des autres et le volume augmente.

Remarque 1 : l'anomalie de densité de l'eau a un impact important sur l'écologie de notre planète. En effet, lorsque la température de l'eau, dans les zones froides de la planète, diminue vers $3,98^{\circ}\text{C}$ la densité de l'eau augmente, ce qui entraîne que les couches d'eau au voisinage de la surface, plus denses, s'enfoncent.

A partir de $3,98^{\circ}\text{C}$ et au-dessous la densité de l'eau décroît certes très légèrement mais c'est suffisant pour que les couches près de la surface restent au-dessus et, plus exposées au froid, se mettent à geler. La couche de glace ayant une capacité thermique moindre que l'eau liquide (glace : $c = 2 \text{ J/g/K}$ maximum et eau liquide : $c = 4,187 \text{ J/g/K}$), elle constitue une barrière au refroidissement, protégeant ainsi les couches d'eau inférieures et tout ce qui y vit des effets du froid. Si l'eau avait été la plus dense à 0°C , ce seraient les couches inférieures qui seraient les plus froides, rendant impossible la vie dans les zones les plus froides de la Terre.

Remarque 2 : lorsque l'eau est à l'état liquide, les molécules sont reliées entre elles par liaison hydrogène. Du moins en première approximation. En réalité, elles sont reliées par groupes, appelés « clusters » et les groupes sont reliés entre eux ou par l'intermédiaire de molécules d'eau indépendantes. La taille des clusters dépend de la température de l'eau liquide : entre 0°C et $3,98^{\circ}\text{C}$ les clusters rassemblent 90 molécules d'eau chacun, à 70°C il n'y a plus que 25

molécules d'eau par cluster. Les molécules constituant les clusters sont sans cesse en train de s'associer et de se dissocier.

Si les clusters n'existaient pas dans l'eau, celle-ci serait à l'état gazeux aux conditions normales ! En effet, sans eux, la température d'ébullition de l'eau serait de -20°C et celle de congélation de -100°C . Grâce aux clusters les températures de transition de phase sont bien plus élevées, ce qui permet d'avoir de l'eau liquide sur la Terre. Les clusters ont pour effet de nécessiter une plus grande énergie pour vaincre les liaisons intermoléculaires, ceci peut expliquer en partie la valeur relativement élevée des chaleurs latentes de changement de phase pour l'eau (bien supérieures aux quantités de chaleur nécessaire pour la faire simplement passer d'une température à une autre).

La structure de l'eau (sa cristallographie à l'état solide, la forme des clusters à l'état liquide, les conséquences sur les propriétés et les nombreuses « anomalies » de l'eau) est en fait extrêmement complexe : pour commencer à s'initier sur ce sujet fort passionnant, consulter par exemple l'article en référence C.

4 - Manipulation n°4 : la glace qui flotte

C'est une expérience très classique : on fait flotter un glaçon dans un verre d'eau de telle façon que le niveau d'eau arrive au ras du bord, et on laisse fondre le glaçon. L'eau débordera-t-elle quand le glaçon aura fondu ?

Réponse : non, le niveau d'eau reste le même après fusion de la glace (voir photos 5).

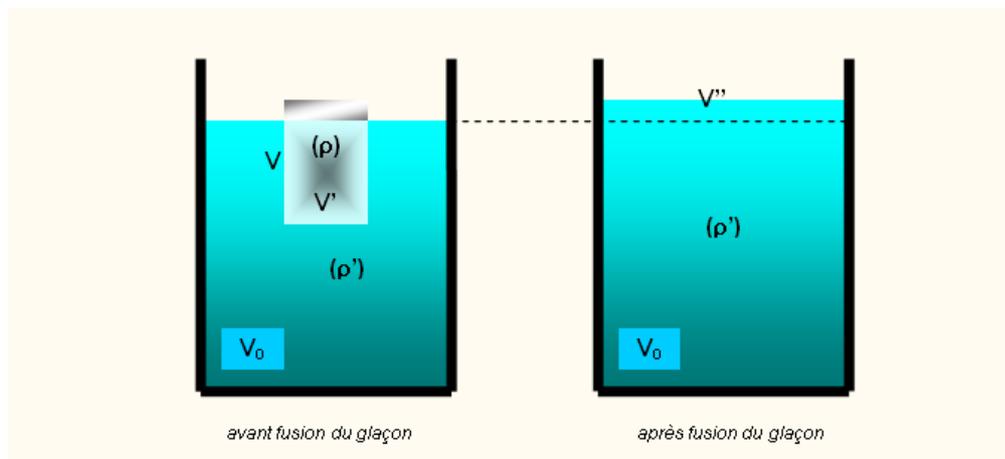


*photos 5 : à gauche la glace flotte et le niveau d'eau est à ras bord
à droite, après fusion complète du glaçon le niveau est resté le même (l'eau n'a pas coulé)*

Explication : c'est une conséquence immédiate du **théorème d'Archimède**, compte tenu du fait que le glaçon en fondant donne le même liquide que celui sur lequel il flotte (l'explication ne conviendrait pas s'il s'agissait d'un autre matériau). Détaillons cela.

D'après le théorème d'Archimède, le fluide exerce sur le flotteur une poussée verticale, vers le haut, égale au poids du fluide déplacé. L'équilibre est réalisé lorsque le poids du flotteur est égal et opposé à la poussée d'Archimède. Seule une partie de la glace (10% environ) émerge à la surface, le restant correspond au volume du liquide déplacé. A l'équilibre, le poids de ce volume est égal au poids du glaçon. Celui-ci ne changera pas à l'issue de la fusion. Comme le glaçon fondu est de l'eau de même nature que l'eau du verre, le volume du liquide déplacé est égal au volume de l'eau provenant du glaçon fondu : par conséquent le niveau ne bougera pas.

Preuve quantitative :



Désignons les masses volumiques par ρ pour la glace et ρ' pour l'eau liquide. Avant de mettre le glaçon le volume de l'eau est V_0 , le volume du glaçon est V . Après avoir mis le glaçon dans le verre le volume total de liquide est $V_t = V_0 + V'$, où V' est le volume du liquide déplacé par le glaçon. Le poids du glaçon est $P = \rho Vg$ et celui du volume déplacé (la poussée) est $A = \rho' V'g$. A l'équilibre $P = A$ donc :

$$V' = \frac{\rho}{\rho'} V$$

(remarque : la masse volumique de la glace étant 0,917 kg/l et celle de l'eau liquide 1 kg/l, le pourcentage en volume de la partie émergée du glaçon est $1 - \rho/\rho' = 8,1\%$: elle est moins importante que pour les icebergs parce que l'eau de mer sur laquelle ils flottent a une densité plus grande que 1).

La masse totale (eau + glace) avant fusion se conserve après fusion : si V'' est le volume d'eau liquide supplémentaire (donc de masse volumique ρ') apporté par la fusion de la glace, on doit avoir

$$\rho' V_0 + \rho V = \rho' V_0 + \rho' V''$$

avant fusion après fusion

d'où :

$$V'' = \frac{\rho}{\rho'} V$$

Mais d'après la relation plus haut qui donne V' on déduit : $V'' = V'$. En conclusion : le volume de la glace fondue est égal au volume du liquide déplacé. On en déduit que le volume total de liquide reste inchangé :

$$V_t = V_0 + V' = V_0 + V''$$

avant après

5 - Manipulation n°5 : expérience du regel (expérience de Tyndall)

D'après le **principe de modération de Henry Le Chatelier** (1850-1936), un système en équilibre qui est le siège d'une contrainte extérieure, réagit à cette contrainte dans le sens qui s'oppose aux modifications qu'induisent ces contraintes.

Ce principe, que l'on ne démontrera pas ici, peut être vu comme une généralisation de la loi de l'action et de la réaction en mécanique, ou encore du principe d'inertie (tout corps dans un référentiel en mouvement tend à conserver sa position de repos qu'il avait précédemment). En chimie, le principe de Le Chatelier conduit à la loi de déplacement des équilibres des réactions chimiques.

En thermodynamique, dans le cas de la glace près de son point de fusion, ce principe implique qu'une contrainte mécanique (une pression exercée sur la glace) va engendrer de la part de la glace une diminution de volume (la glace fondra) qui permettra de réduire la contrainte. Cela est

vrai pour la glace parce que, comme on l'a vu, le volume diminue lors de la fusion (ou il augmente lors de la congélation). Il s'ensuit qu'au point de fusion, pour la glace, la température de fusion T diminue lorsque la pression P augmente : la glace fond plus facilement aux fortes pressions (ou contraintes). On peut s'en rendre compte par la chaleur latente de fusion L donnée par l'**équation de Clapeyron** :

$$L = T(u_l - u_s) \frac{dP}{dT}$$

où u_l et u_s sont les volumes massiques de l'eau liquide et de la glace au voisinage du point de fusion. L'accroissement du volume lors de la congélation entraîne $u_l - u_s < 0$, et par conséquent $dP/dT < 0$ (puisque L est positive) : T diminue quand P augmente, pour l'eau près de son point de fusion. Remarquons que, pour la plupart des matériaux, c'est la situation opposée qui est observée.

Cette propriété qu'a la glace de fondre sous l'effet d'une contrainte supérieure à sa pression du point de fusion explique pourquoi la glace fond sous l'action d'un patin : la lame du patin peut se déplacer sur la glace grâce au mince film d'eau liquide résultant de cette fusion, c'est ce qui rend le patinage possible. Il est absolument impossible de patiner sur une surface lisse comme un miroir !

D'autres matériaux ont leur densité qui diminue (ou le volume qui augmente) à la solidification, comme l'eau : l'argent, le bismuth, la fonte de fer. Retenons que pour ces corps une augmentation de pression favorise la fusion (la fusion se réalise à une température plus basse). Pour les autres (la grande majorité), c'est-à-dire ceux qui diminuent de volume à la solidification, une augmentation de pression fait monter le point de fusion (la fusion se réalise à une température plus élevée, ils restent à l'état solide à des températures plus élevées).

Une expérience très classique pour observer la fusion de la glace sous contrainte consiste à appliquer un fil lié à une masse pesante sur un morceau de glace sorti du congélateur (c'est l'**expérience de Tyndall**). Au cours du temps, le fil s'enfonce dans la glace mais, chose remarquable, l'eau se congèle de nouveau au-dessus de lui. A la fin, le fil a traversé la glace sans le couper ! c'est l'expérience du regel.

Alors que l'on s'explique comme plus haut le fait que le fil pénètre dans la glace, le fait que l'eau gèle de nouveau dans le sillon laissé par le fil met en jeu d'autres phénomènes. Les effets de conduction thermique doivent être considérés : si le fil est bon conducteur de chaleur sa température s'équilibre avec celle du bloc de glace très froid. Il s'ensuit que l'étroite rigole d'eau liquide située au-dessus du fil se retrouve entourée sur les côtés et au-dessous de surfaces très froides au contact desquelles sa température va diminuer et redescendre au point de congélation.

Si l'explication précédente est bonne, les paramètres qui conditionnent le processus doivent être :

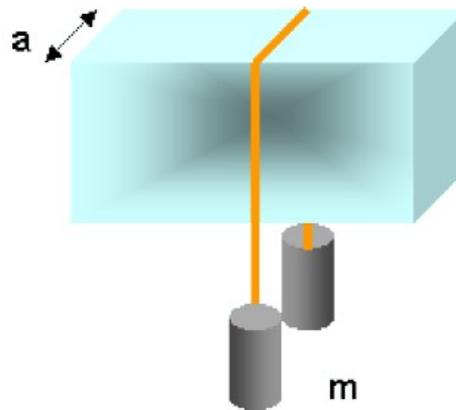
- la pression exercée, donc le poids attaché au fil
- la température du bloc de glace
- la chaleur latente de fusion de la glace
- la conductivité thermique du fil
- les surfaces d'échange de la chaleur, donc les dimensions du fil

La vitesse d'enfoncement du fil dans la glace dépend de ces paramètres. J'ai essayé d'établir cette relation quantitative (annexe E) et de comparer sa prédiction avec l'expérience décrite ci-après.

Pour un morceau de glace, à la température T , qui a la forme d'un parallélépipède rectangle de largeur a , un fil de conductivité thermique λ , de diamètre D , et appuyant sur toute la largeur de la glace, auquel est attachée une masse m , la vitesse d'enfoncement du fil serait :

$$v = \frac{\lambda(u_s - u_l) T m g}{L^2 \rho D^2 a}$$

où L est la chaleur latente de fusion à la température T , ρ la masse volumique de la glace, u_s et u_l les volumes massiques de l'eau congelée et de l'eau liquide.



J'ai réalisé l'expérience en utilisant le montage représenté photo 6 : le bloc de glace était posé sur une poutre plus étroite que lui (afin d'assurer un contact aussi régulier que possible entre le fil et le glaçon), le fil, choisi en cuivre, était attaché au-dessous de la poutre à un bidon de 5 litres d'eau ($m = 5$ kg) équipé d'un index de fortune pointant sur une règle graduée disposée verticalement. Le glaçon sortait d'un congélateur à la température $T = -20^\circ\text{C}$. Diamètre du fil de cuivre : $D = 1,5$ mm, largeur du glaçon $a = 70$ mm, conductivité du cuivre $\lambda = 390$ W/m/K. Les volumes massiques sont : $u_l = 1/1000$ m³/kg et $u_s = 1/917$ m³/kg (inverses des masses volumiques), masse volumique du glaçon $\rho = 917$ kg/m³. La chaleur latente de fusion de la glace est $L = 3,52 \cdot 10^5$ J/kg (84 cal/g) à 0°C mais probablement plus élevée à -20°C (je n'ai pas trouvé de données, une expérience pourra être faite dans un autre article...). Avec ces données la formule précédente donne comme vitesse : $v = 1,5$ mm/mn. La photo 7 montre le regel de la glace au-dessus du fil de cuivre.



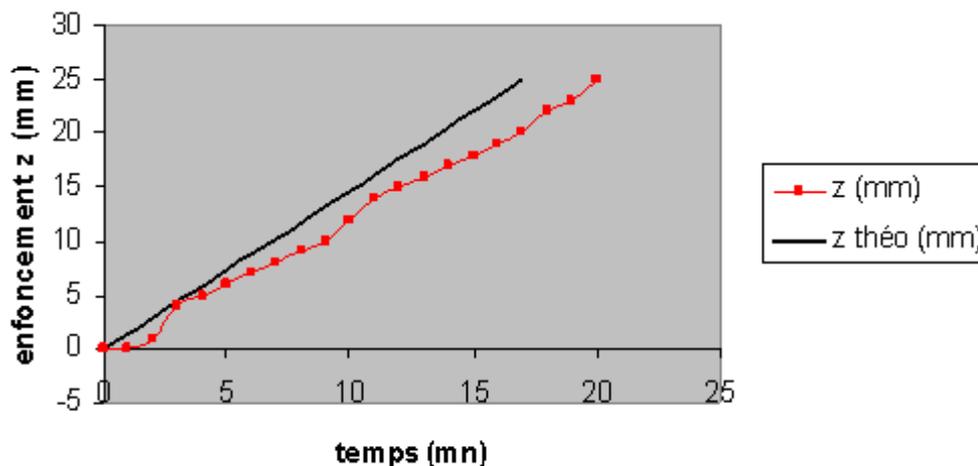
photo 6 : expérience du regel, un montage artisanal qui donne satisfaction !



photo 7 : constat du regel à la traversée du glaçon par le fil de cuivre

Le déplacement de l'index, et donc l'évolution de l'enfoncement du fil, a été relevé au cours du temps (environ un relevé par minute) et a conduit à la courbe suivante donnant $z = f(t)$ où z est la distance parcourue par le fil dans le glaçon (le fil a la côte $z = 0$ à l'instant $t = 0$).

enfoncement du fil de cuivre dans la glace



La comparaison avec la courbe théorique montre un assez bon accord, compte tenu des inévitables erreurs de lecture, de la déformation du fil de cuivre dans le glaçon (il prend la forme d'un arc de cercle peu prononcé), du fait qu'au cours de l'expérience la surface de la glace commençait à fondre au contact de l'atmosphère ambiante (19°C), ou que la contrainte exercée sur la glace n'est pas toujours uniforme ni constante. La pente moyenne de la courbe donne une vitesse d'enfoncement d'environ $1,25 \text{ mm/mn}$, à comparer avec les $1,5 \text{ mm/mn}$ du modèle.

6 - Manipulation 6 : effets du mélange eau-sel sur le point de fusion (cryométrie de Raoult) et le point d'ébullition (ébulliométrie de Raoult)

Nous avons vu en référence A et ci-dessus, pour le gel d'une eau bouillie, l'effet sur les points de transition de phase de l'ajout d'un soluté dans un solvant. Voici deux expériences qui permettent d'illustrer :

- l'abaissement du point de fusion (la solution se solidifie à une température plus basse que pour le solvant pur) : c'est l'**effet cryoscopique de Raoult** ;

- l'augmentation du point de condensation (la solution bout à une température plus élevée que pour le solvant pur) : c'est l'**effet ébullioscopique de Raoult**.

Deux béchers contiennent la même quantité d'eau (275 ml) dans laquelle je verse une faible quantité de sel (le soluté) qui coule (masse volumique du sel 2,16 kg/l) et qui se dissout dans l'eau : masse du sel 21,6 g. La dissolution a lieu parce que le mélange est au-dessous du seuil de solubilité du sel dans l'eau : on rappelle que celle-ci est de 380 g de NaCl/litre d'eau ; avec la quantité de sel et le volume d'eau employés on a une valeur bien plus petite : $21,6/0,275 = 78,5$ g sel/litre d'eau.

Le premier bécher est disposé dans un congélateur et on relève sa température jusqu'à l'apparition de la congélation de la solution : on trouve que la congélation commence à -2°C au lieu de 0°C pour l'eau seule. Le deuxième bécher est chauffé jusqu'à ébullition : celle-ci survient à un peu moins de 101°C au lieu de 100°C pour l'eau seule. Le sel dissous dans l'eau a donc modifié les points de transition liquide \rightarrow solide et liquide \rightarrow vapeur.

Vérifions si ces valeurs correspondent à celles prévues par les lois cryométriques et ébulliométriques de Raoult :

- pour la cryoscopie : abaissement du point de fusion T :

$$T_F - T_{FA} = - \frac{R T_{FA}^2}{L_{FA} M_A} x_B$$

- pour l'ébullioscopie : augmentation du point de vaporisation T :

$$T_v - T_{vA} = \frac{R T_{vA}^2}{L_{vA} M_A} x_B$$

où x_B est la fraction molaire du soluté B (ici le sel dissous), T_{FA} la température de congélation du solvant A (ici l'eau), T_{vA} celle de sa vaporisation, L_{FA} la chaleur latente de fusion du solvant en phase solide (donc ici la glace), L_{vA} la chaleur latente de vaporisation du solvant (eau liquide), M_A la masse molaire de l'eau. T_F et T_v sont les températures de congélation et de vaporisation de la solution sel + eau. Les calculs sont effectués avec les données suivantes :

- $T_{FA} = 0^{\circ}\text{C}$, $T_{vA} = 100^{\circ}\text{C}$
- $M_A = 18$ g/mol (masse molaire de l'eau)
- $L_{FA} = 3,52 \cdot 10^5$ J/kg, $L_{vA} = 2,247 \cdot 10^6$ J/kg
- Masse molaire du sel $M_B = 75$ g/mol
- Masse de sel $m_B = 21,6$ g, masse de l'eau $m_A = 275$ g
- $x_B = n_B / (n_B + n_A)$ où n nombres de moles, $n = m/M$ (M masses molaires), donc $x_B = 0,0184$

On trouve les valeurs théoriques : $T_F - T_{FA} = -1,9^{\circ}\text{C}$ et $T_v - T_{vA} = 0,5^{\circ}\text{C}$, à comparer avec les valeurs que j'ai observées, respectivement -2°C et presque $+1^{\circ}\text{C}$: les ordres de grandeurs sont donc conformes à la théorie, compte tenu des erreurs de lecture de la température.

Ainsi l'ajout du sel dans l'eau va faire que celle-ci va bouillir à une température un peu supérieure à 100°C , et si l'on cherche à faire cuire des patates plongées dans cette eau salée, celles-ci vont pouvoir être plus cuites.

Ajouter du sel à l'eau va lui permettre de rester liquide à des températures inférieures à 0°C. C'est pourquoi, si les prévisions météo annoncent du gel, on mettra du sel sur la route humide pour que celle-ci ne devienne pas glissante jusqu'à des températures suffisamment basses. Si, sur la route, il y a déjà un mélange d'eau liquide et de glace, le sel se dissoudra dans la phase liquide, retardant ainsi sa solidification.

7 - Manipulation 7 : surfusion de l'eau

On a vu qu'un solide porté à son point de fusion se met toujours à fondre. Mais le liquide correspondant ne va pas se solidifier si on le redescend à cette température. Il peut même subsister jusqu'à des températures assez éloignées de la température de fusion (ou de congélation). On dit qu'il est en surfusion. Ce phénomène peut arriver aux trois conditions suivantes :

- le liquide ne contient pas de gaz dissous ;
- le liquide n'est au contact d'aucune impureté (ou « germe ») qui aurait pour effet de créer des noyaux de solidification : il doit être contenu dans un récipient aux parois lisses et très propres ;
- le liquide est refroidi avec précaution : lentement et sans perturbation (vibrations, etc.).

La surfusion est un état instable : la moindre perturbation ramène le liquide aux conditions d'équilibre à la température considérée. Cette perturbation peut être apportée par une secousse ou l'ajout de la substance sous forme solide (cristaux).

Dans une expérience classique, la surfusion s'observe très bien avec du phosphore : celui-ci est chauffé au bain-marie sous une lame d'eau jusqu'à sa fusion (température normale de fusion 44°C), puis le phosphore liquide est laissé lentement se refroidir. Quand sa température redescend à 44°C il ne se solidifie pas, il reste à l'état surfondu tandis qu'il continue de refroidir. Finalement sa solidification a lieu vers 35°C. Si, au cours de la surfusion, on touche le liquide avec une baguette qui comporte des particules de phosphore blanc solide (microcristaux), le liquide surfondu se solidifie en masse rapidement.

Au lieu du phosphore, j'ai tenté l'expérience avec de l'eau bouillie (pas d'air dissous) que j'ai laissée lentement refroidir dans un tube à essai placé dans un récipient contenant un mélange réfrigérant de glace et de sel (photo 8). La quantité d'eau utilisée est $M = 6$ g. La température est descendue au-dessous de 0°C et à $T = -5$ °C l'eau était encore liquide. J'ai sorti alors le tube à essai et je l'ai agité : des suspensions de glace se sont immédiatement formées dans le liquide, lui donnant un aspect blanchâtre (photo 9), la température remonte alors à 0°C.

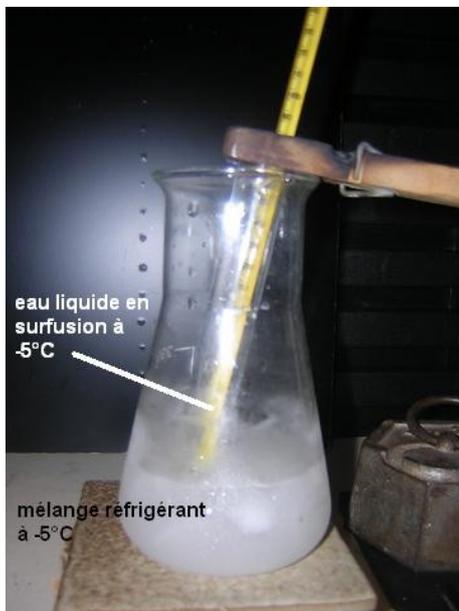


photo 8

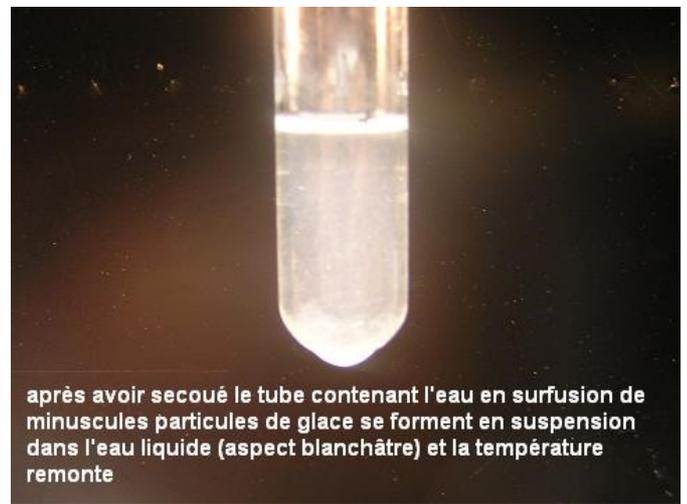


photo 9

On peut déterminer la masse de solide formé pour un liquide de masse M en surfusion amené à la température $T < T_f$ (température de fusion). Lors de la perturbation le changement d'état est rapide, il est donc adiabatique (pas de chaleur échangée avec l'extérieur), mais pas isentropique (car il n'est pas quasi-statique). L'énergie de la substance reste donc invariante pendant le processus : il s'ensuit que la quantité de chaleur Q dépensée pour amener le liquide de la température T à son point de fusion est fournie par la chaleur de solidification de la masse m solidifiée. On a donc :

$$Q + mL_s = 0$$

or la quantité de chaleur reçue par le liquide est :

$$Q = M c (T_f - T)$$

où c est la capacité thermique massique du liquide ($c = 4,187 \text{ J/g} = 4187 \text{ J/kg}$ pour l'eau). D'où la masse solidifiée formée :

$$m = - \frac{M c (T_f - T)}{L_s} = \frac{M c (T_f - T)}{L_f}$$

puisque $L_s = -L_f < 0$.

Avec les données de l'expérience ($M = 6 \text{ g}$, $T_f - T = 5^\circ\text{C}$, $L_f = 3,52 \cdot 10^5 \text{ J/kg}$) on trouve :

$m = 0,35 \text{ g}$, c'est en ordre de grandeur ($0,5 \text{ g}$), ce que j'ai obtenu après avoir filtré le mélange liquide-suspension et récupéré les grains de glace.

Si tout le liquide se transformait en glace on aurait $m = M$: dans ce cas il aurait fallu que l'eau soit amenée à une température suffisamment basse à l'état surfondu :

$$T = T_f - \frac{L_f}{c}$$

égale, avec les données de l'expérience, à $T = -84^\circ\text{C}$! A ma connaissance l'eau surfondu n'atteint pas des températures aussi basses.

8 - Retard à la vaporisation (eau surchauffée)

C'est un phénomène analogue à celui de la surfusion, mais pour la transition liquide → vapeur : avec les mêmes précautions que celles pour la surfusion (liquide dégazé, récipient lisse et propre, absence de perturbations) un liquide peut être amené à une température supérieure à son point de vaporisation. On dit qu'il y a retard à la vaporisation (ou à l'ébullition) et que le liquide est surchauffé. Comme pour la surfusion, un liquide surchauffé est dans un état instable : un apport minime d'énergie déclenche le retour du liquide à son état d'équilibre (où la phase liquide et la phase vapeur coexistent en équilibre), et il se met à bouillir immédiatement et parfois violemment.

Des expériences permettent de le mettre en évidence :

- Voici une expérience assez **dangereuse** avec l'eau : dans un four microondes on dispose de l'eau pure et dégazée contenue dans un récipient en verre très propre, et on le laisse chauffer au-delà de 100°C ; puis on sort le récipient sans le secouer et on s'aperçoit que l'eau ne bout pas encore. On ajoute alors une poudre (sucre par exemple) et l'ébullition se déclenche avec une force telle que le liquide déborde au risque de brûler la main (il faut donc utiliser des gants de protection contre la chaleur). De tels accidents peuvent arriver dans une cuisine pour des substances liquides (essentiellement des mélanges hétérogènes : lait, sauces, soupes, etc) pour lesquels l'ébullition s'effectue non pas à une température rigoureusement précise mais sur une gamme relativement étendue.

- Le sulfure de carbone, qui bout ordinairement à 45°C, peut être à l'état liquide jusqu'à 55°C. L'ébullition est alors provoquée par des bulles d'air insufflées dans le liquide au moyen d'un tube très fin.

- Des gouttes d'eau très petites dispersées dans de l'huile donnent un mélange liquide qui peut être porté jusqu'à 175°C par chauffage. L'introduction d'un bout de métal ramène le liquide à l'ébullition, laquelle est très violente. Si une source de chaleur est présente (flamme) la vapeur peut s'enflammer. Cette situation peut se rencontrer également en cuisine lorsque de l'huile est chauffée, avec un feu nu, en présence d'un peu d'eau (provenant par exemple des aliments que l'on cuit) et lorsque, avec un ustensile métallique on la touche : avec la présence du feu nu de la cuisinière, un véritable nuage enflammé peut s'élever au-dessus du récipient ! danger donc...

- Une application du retard à la vaporisation est à la base du principe de la **chambre à bulles**, inventée en 1952, et destinée à visualiser la trajectoire des particules subatomiques. Le liquide employé est de l'hydrogène sous pression élevée (7 atm) à la température de 26,5 K que l'on a détendu à sa pression de vaporisation correspondant à cette température, à savoir 4,5 atm, et où il reste dans l'état de retard à la vaporisation, donc instable. Le passage d'une particule chargée provoque sur sa trajectoire la vaporisation du liquide sous formes de très petites bulles.

9 - Retard à la condensation (vapeur sursaturante)

On sait que la pression de vapeur saturante augmente avec la température du gaz. En refroidissant le gaz par une détente adiabatique (sans échange de chaleur avec l'extérieur), la pression de vapeur saturante diminue, et par conséquent la fraction molaire de l'eau dans la phase gazeuse aussi (explication en annexe F) : l'eau en excès dans la vapeur se condense, d'où apparition d'un brouillard dans le récipient. C'est la situation normale, lorsque le gaz comporte des impuretés microscopiques (poussières, parois rugueuses ou pas impeccablement propres...) qui servent de germes de condensation.

Si l'on parvenait à débarrasser l'air de ces impuretés on pourrait éviter la condensation partielle de la vapeur d'eau, comme ce fut le cas analogue pour l'eau liquide lors des retards à la

vaporisation ou la congélation. Lorsque l'air saturée en vapeur d'eau ne se condense plus aux conditions d'équilibre de températures et de pression ambiantes, on dit que la vapeur est sursaturante. Comme pour les autres types de retard aux transitions de phase, il s'agit d'un état instable : l'introduction de la moindre perturbation provoque le retour à l'équilibre de coexistence des phases.

Pour débarrasser l'air de ses impuretés et obtenir une vapeur sursaturante à la suite d'une détente adiabatique, une méthode classique consiste en ceci :

- Un récipient fermé et étanche contient de la vapeur saturante au-dessus d'un fond d'eau liquide.
- À la température ambiante $T = 20^{\circ}\text{C}$ la pression partielle de la vapeur d'eau saturante est $P_v = 0,023 \text{ atm}$.
- L'air humide est à la pression atmosphérique : on ne peut donc pas réaliser une détente adiabatique en ouvrant le robinet qui ferme le récipient. Il faut donc mettre cet air en surpression tout en gardant la température égale à la température ambiante. Pour cela, il suffit de le comprimer à l'aide d'une poire en caoutchouc branchée au récipient : la pression dépasse 1 atm, mais la température augmente aussi à volume fixé. Il faut donc la laisser redescendre à la valeur T .
- L'air humide étant à la température ambiante $T = 20^{\circ}\text{C}$ mais à la pression P supérieure à 1 atm, on peut réaliser une détente adiabatique en ouvrant et refermant très rapidement le robinet. La température diminue et corrélativement la pression finale P' aussi : $P' < P$. La vapeur se condense alors partiellement (voir annexe F) et forme un brouillard dont les gouttelettes finissent par entraîner les impuretés de l'air dans le fond liquide.
- Pour enlever complètement les impuretés de l'air il faut procéder à plusieurs compressions et détentes successives de cette manière. Tant qu'il reste des germes, la vapeur continue de se condenser lors des détentes.
- Jusqu'au moment où, l'air étant complètement propre, la condensation ne provoque plus l'apparition de brouillard alors que l'air est saturé d'humidité. On a atteint la sursaturation de l'air. On la supprime en introduisant de la fumée (issue d'une combustion par exemple).

Ceci explique pourquoi les fumées, de quelque origine qu'elles soient (usines, échappements, cheminées, feux...) ou les embruns marins, favorisent la formation de brouillards près du sol, et à l'inverse, pourquoi une atmosphère nettoyée de ces particules en diminue l'apparition (zones ventilées, air filtré, etc).

La sursaturation de l'air est à la base du principe de la **chambre de Wilson**, inventée en 1912, utilisée pour matérialiser la trajectoire d'une particule chargée (comme la chambre à bulles vue plus haut). En traversant la chambre contenant de l'air humide sursaturé, une particule chargée ionise le gaz sur sa trajectoire et les ions agissent comme des noyaux de condensation.

10 - États métastables dans les transitions de phase et équation de Van der Waals

On a vu que les états de retard aux transitions de phase sont instables. Cela tient à l'existence d'une zone dite « non physique » prévue dans l'équation d'état d'un fluide réel, comme par exemple celle de Van der Waals. Dans cette zone non physique, le fluide est hors équilibre parce que l'entropie n'y est pas un maximum : la moindre perturbation lui permettra d'évoluer de manière à retrouver une augmentation de son entropie (second principe de la thermodynamique).

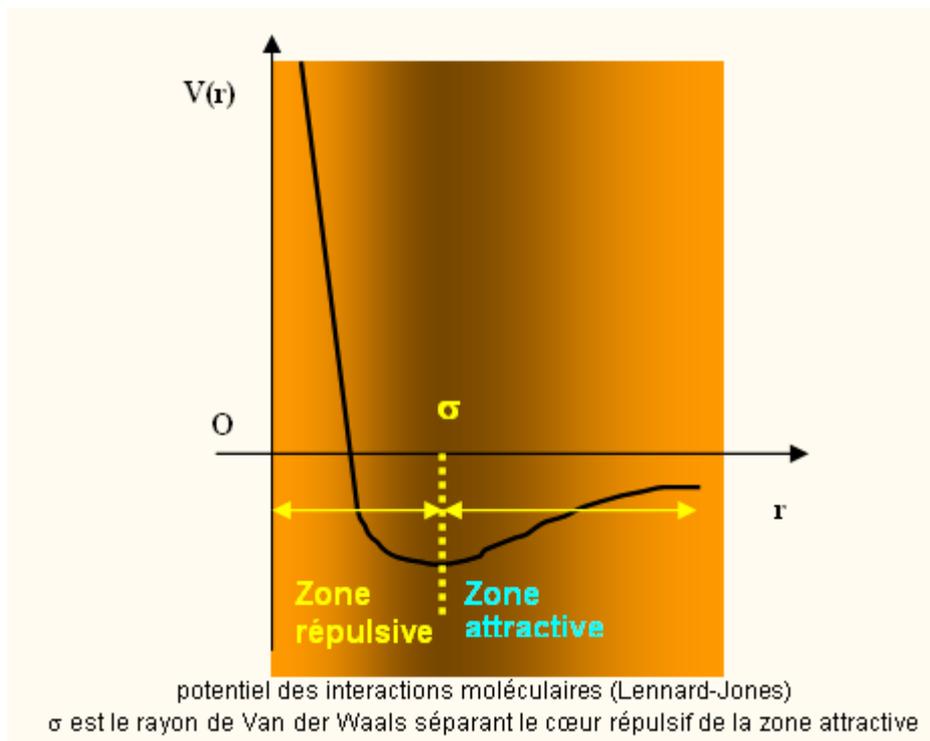
Il y a de multiples façons d'introduire l'équation de Van der Waals (1873) dont la nouveauté, par rapport à l'équation d'état des gaz parfaits, est de prévoir l'état liquide d'un fluide. Ce n'est pas

l'objet, dans cet article, d'utiliser les arguments physiques qui reposent sur les interactions intermoléculaires, et les théorèmes généraux de la physique statistique, pour justifier ce cette équation. Je me contenterai ici d'une approche simplifiée et plus imagée :

- Sans détailler leur nature, les interactions moléculaires se décomposent en forces attractives, qui tendent à rapprocher les molécules, et en forces répulsives, qui tendent à les faire s'éloigner (voir référence B pour plus de détails). L'énergie potentielle d'interaction a la **forme de Lennard-Jones** :

$$V(r) = 4A \left(\frac{B}{r^{12}} - \frac{C}{r^8} \right)$$

- Les forces répulsives sont responsables de l'existence d'un volume impénétrable autour des molécules, appelé « cœur répulsif » (le diamètre de ce cœur est appelé **diamètre de Van der Waals** : il correspond au minimum de l'énergie potentielle d'interaction moléculaires). Soit b ce volume, supposé être le même pour chacune des molécules. Comme il y a N molécules dans le fluide de volume total V , le volume disponible dans lequel les molécules peuvent se mouvoir est $V' = V - Nb$: ce volume disponible est appelé **covolume**



- Une molécule éloignée des parois est soumise de la part des molécules avoisinantes à des forces intermoléculaires qui se compensent statistiquement : leur moyenne est nulle. Ce n'est pas le cas pour une molécule proche des parois, car elle subit de la part des autres molécules une résultante des forces attractive, dirigée vers le gaz et normale à la paroi. Il en résulte que la pression exercée par le gaz réel sur les parois n'est pas celle du gaz parfait (où les interactions sont supposées toutes nulles en moyenne), mais la pression P des résultantes de forces attractives exercées sur les molécules proches des parois. Si P' est la pression du gaz parfait, la différence $P' - P$ est positive et s'appelle **pression moléculaire** ΔP : $P' - P = \Delta P$.

- Si on admet que l'équation des gaz parfaits est encore applicable, il faut choisir comme nouvelles variables V et P au lieu des variables V' et P' du gaz parfait. On obtient donc :

$$P' V' = N k T = (P + \Delta P)(V - Nb)$$

où N nombre de molécules du gaz.

- Reste à évaluer la pression moléculaire ΔP . Elle est proportionnelle au nombre de molécules contenues dans le volume du gaz, donc à N/V : $\Delta P = C(N,V)N/V$. Mais le coefficient de proportionnalité $C(N,V)$ doit aussi prendre en compte le fait que les molécules proches des parois doivent vaincre les forces attractives du gaz pour atteindre la paroi, et qu'elles arrivent sur celles-ci avec une impulsion qui a diminué. Cette diminution d'impulsion est encore proportionnelle à N/V d'où $C(N,V) = aN/V$ où a est une constante caractéristique du gaz. Finalement : $\Delta P = a(N/V)^2$, et l'équation d'état précédente aboutit à l'**équation de Van der Waals** :

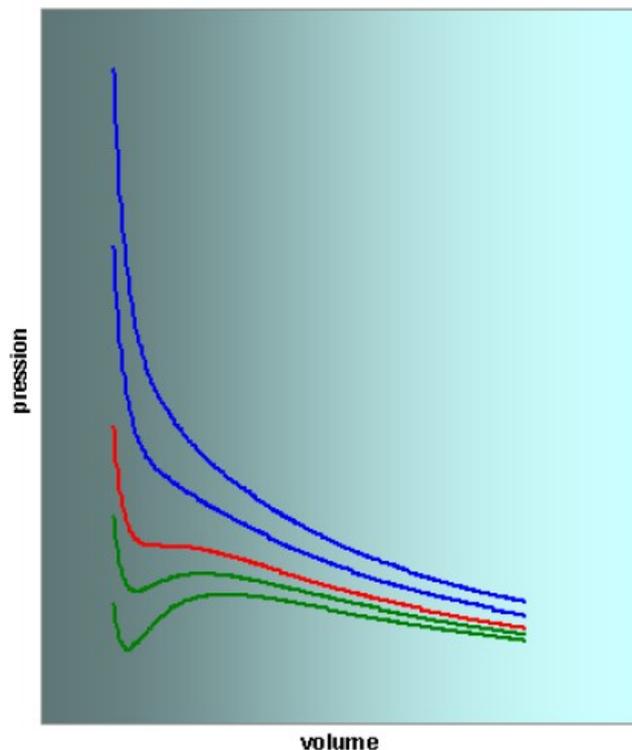
$$\left(P + a \frac{N^2}{V^2} \right) (V - Nb) = N k T$$

On retrouve le comportement des gaz parfaits pour un gaz dilué, c'est-à-dire lorsque $V/N \gg b$: l'effet des interactions moléculaires devient négligeable devant la pression. Un gaz parfait est ainsi un gaz de Van der Waals dilué.

A l'inverse, aux densités élevées les interactions moléculaires interviennent principalement par leurs composantes attractives tant que les distances inter-moléculaires restent supérieures au rayon de Van der Waals : les molécules se rapprochent et peuvent se lier. On aura alors non plus une phase gazeuse mais une phase liquide. Lorsque l'on continue à élever la densité (en diminuant par exemple les volumes), les molécules ne peuvent plus se rapprocher à cause du cœur répulsif : c'est pourquoi les liquides sont beaucoup plus incompressibles que les gaz.

En examinant les courbes isothermes $P = f(V ; T)$ à T fixée (voir ci-dessous) on peut interpréter les différentes zones qu'elles partagent en terme d'états gazeux, parfaits ou non, et liquides :

isothermes de Van der Waals



isotherme rouge : isotherme critique
isothermes bleues : états gazeux non liquéfiables
isothermes verts : la transition liquide/gaz est possible
aux volumes élevés le gaz est parfait

Pour une pression P fixée, le volume est défini sous différentes conditions : l'équation de Van

der Waals montre qu'il est solution d'un polynôme de degré 3 donc le nombre de valeurs possibles du volume peut être 0 (pas de solution), 1, 2 ou 3. Lorsque V diminue et tend vers Nb les pressions deviennent très élevées, $V = Nb$ est une asymptote verticale et il y a zéro solution pour $V < Nb$.

A pression fixée il y a trois solutions différentes de V pour des températures inférieures à une température critique T_c donnée par (le démontrer en exercice !) :

$$T_c = \frac{8a}{27kb}$$

où k constante de Boltzmann.

L'isotherme critique est donc monotone décroissante et présente un point d'inflexion horizontal pour une valeur de V telle que :

$$\frac{\partial P}{\partial V} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} = 0$$

dont la solution fournit le volume critique et la pression critique :

$$V_c = 3Nb \quad \text{et} \quad P_c = \frac{a}{27b^2}$$

on voit que le volume critique est de l'ordre du volume non disponible pour les molécules à cause de l'existence du cœur répulsif (Nb).

Pour des températures $T > T_c$, l'énergie cinétique des molécules est suffisante pour les soustraire aux potentiels attractifs de leurs voisines, quelle que soit la densité N/V : le fluide ne peut donc exister qu'à l'état gazeux même si la pression augmente ou même si le volume diminue ; autrement dit il ne peut pas être liquéfié.

A l'inverse, pour des températures $T < T_c$, l'énergie cinétique des molécules reste inférieure à l'énergie potentielle maximale des interactions moléculaires, et les molécules restent confinées. Il s'ensuit que si le volume diminue (donc si la densité augmente), le rapprochement des molécules va les soumettre aux effets des forces attractives : les molécules vont se lier, on obtiendra la condensation du gaz (phase liquide). Au-dessous de l'isotherme critique le gaz peut être liquéfié.

Mais dans la zone $T < T_c$ l'existence de trois racines pour les volumes à P fixée équivaut à l'existence d'un minimum et d'un maximum pour l'isotherme, autrement dit l'isotherme $P = f(V ; T)$ change trois fois de sens de variation : décroissant ($\partial P / \partial V < 0$) pour les faibles volumes entre l'asymptote $V = Nb$ et le minimum, puis croissant ($\partial P / \partial V > 0$) sur une gamme de volumes autour de V_c , et de nouveau décroissant ($\partial P / \partial V < 0$) pour de grands volumes où le comportement de l'isotherme rejoint celui des gaz parfaits (branche d'hyperbole).

Pour l'eau les valeurs critiques sont : $T_c = 647,3 \text{ K}$ (374°C) et $P_c = 221 \text{ bars}$. L'eau gazeuse à une température supérieure à 374°C ne pourra jamais être liquéfiée par compression.

Le domaine où l'isotherme de Van der Waals est croissant pose un problème : le fait d'avoir $\partial P / \partial V > 0$ entraîne qu'une compression (diminution de volume) fait baisser la pression, contrairement aux gaz parfaits ! Or on a vu dans l'article référence A que pour qu'un système évolue vers son état d'équilibre il faut que l'**énergie libre de Helmholtz** F décroisse: $dF \leq 0$ (on montre que cette condition équivaut au second principe de la thermodynamique, voir article « [Dissolution](#) ») et qu'il atteint un équilibre stable si :

$$d^2F \geq 0$$

Or on montre (référence A) que :

$$P = - \frac{\partial F}{\partial V}$$

et que par conséquent :

$$\frac{\partial P}{\partial V} = - \frac{\partial^2 F}{\partial V^2}$$

Puisque $dF = - PdV$, la condition de stabilité implique que l'on ait :

$$d^2 F = - \frac{\partial P}{\partial V} d^2 V \geq 0$$

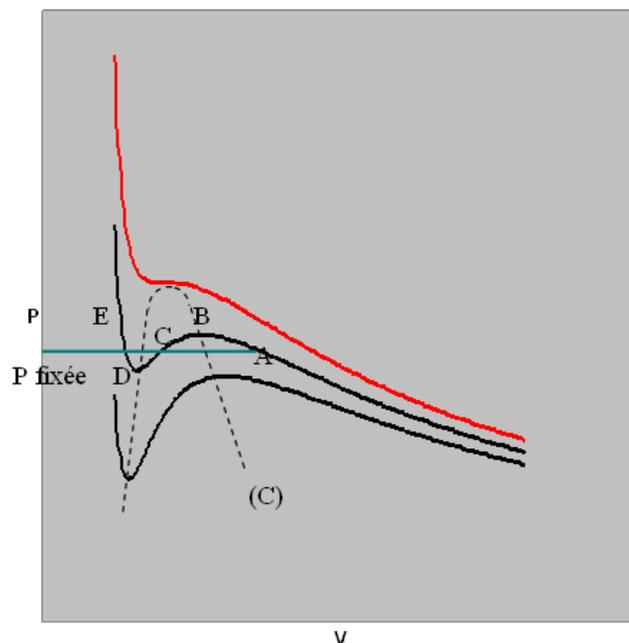
quel que soit d^2V , donc

$$\frac{\partial P}{\partial V} \leq 0$$

par conséquent la partie de l'isotherme où $\partial P / \partial V > 0$ correspond à des états d'équilibre instables. Les gaz parfaits, qui ne rencontrent jamais cette situation, sont donc toujours dans des états d'équilibre stables.

Pour un fluide de Van der Waals à la température sub-critique, la compression va lui faire rencontrer cette zone d'état instable, siège de fluctuations importantes de densités entre l'état gazeux et l'état liquide (phénomène d'opalescence critique): on l'appelle zone d'états non physiques, signifiant par là que le système ne peut pas être décrit par une équation d'état traduisant son équilibre. En l'occurrence on ne peut pas lui appliquer les considérations de thermodynamique statistique classique où l'équilibre correspond à la distribution la plus probable des états individuels des molécules (cf. annexe C). En résumé, la partie de l'isotherme où $\partial P / \partial V > 0$ est une zone de coexistence des phases liquide et gazeuse. Lorsque l'on fait évoluer T, les valeurs extrêmes de V entre lesquelles on a $\partial P / \partial V > 0$ définissent une courbe (C) sur le graphique ci-dessous d'équation $P = g(V)$ délimitant le domaine de coexistence des phases (domaine instable). Mais la zone de transition de phase n'est pas limitée à ce domaine : à P fixée, elle est plus large. Ceci s'explique ainsi (dite « **construction de Maxwell** ») :

zone de transition



En effet, comprimons un gaz à température constante. On a vu dans l'article référence A que, pour une température fixée T, il existe une pression P à partir de laquelle il y a égalité entre les potentiels chimiques de la phase liquide et de la phase gazeuse. Le gaz est alors dans l'état

représenté par le point A (P, V_A). A partir de ce point le gaz commence donc à condenser lorsqu'on diminue le volume, et comme la variation des potentiels chimiques est nulle et que la pression est fixée, la variation de la température est nulle également : $dT = 0$ pendant tout le processus de changement de phase (c'est une conséquence du **théorème de Gibbs-Duhem**). Le volume diminue jusqu'à ce que tout le gaz soit condensé (point E du graphique définissant l'état (P, V_E)). Puis lorsque le volume continue de diminuer (on est alors en phase liquide) la pression augmente à T constante.

Le point figuratif ne suit pas le trajet ABCDE pendant la transition mais suit la droite ACE où on a $V_E < V < V_A$ et il y a coexistence des phases liquide et gazeuse parce que leurs potentiels chimiques sont égaux. Il s'ensuit que le long de ABCDE (où la pression change mais où la température reste constante) la variation totale du potentiel chimique μ est nulle :

$$\int_{ABCDE} d\mu = 0$$

Or le théorème de Gibbs-Duhem s'écrit (référence A) :

$$S dT - V dP + n d\mu = 0$$

avec n nombre de moles.

Puisque $dT = 0$, il vient :

$$d\mu = V_m dP$$

où $V_m = V/n$ volume molaire. Son remplacement dans l'intégrale précédente conduit alors à :

$$\int_{ABC} V_m dP = - \int_{CDE} V_m dP$$

autrement dit les aires délimitées par la droite $P = \text{cste}$ et les arcs de courbe ABC et CDE sont égales.

Cette condition a des conséquences très importantes : les états physiquement admissibles dans la zone de coexistence ne sont pas quelconques, ils sont sur une isotherme qui ne suit pas l'équation de Van der Waals mais qui coïncide avec un tronçon isobare ($P = \text{cste}$) pour laquelle on a égalité des potentiels chimiques entre phases liquide et gazeux. Ce segment horizontal s'appelle le plateau de Maxwell. Sa position est géométriquement déterminée par l'égalité des aires ci-dessus. Un volume V parcourant AE se décompose en une partie liquide et une partie gazeuse. La partie liquide est une fraction k du volume liquide final V_E après condensation complète, la partie gazeuse est une fraction $(1 - k)$ du volume gazeux initial V_A :

$$V = x V_E + (1-x) V_A$$

Le point figuratif M représentant le volume V partage donc le segment AE en deux parties AM et ME telles que :

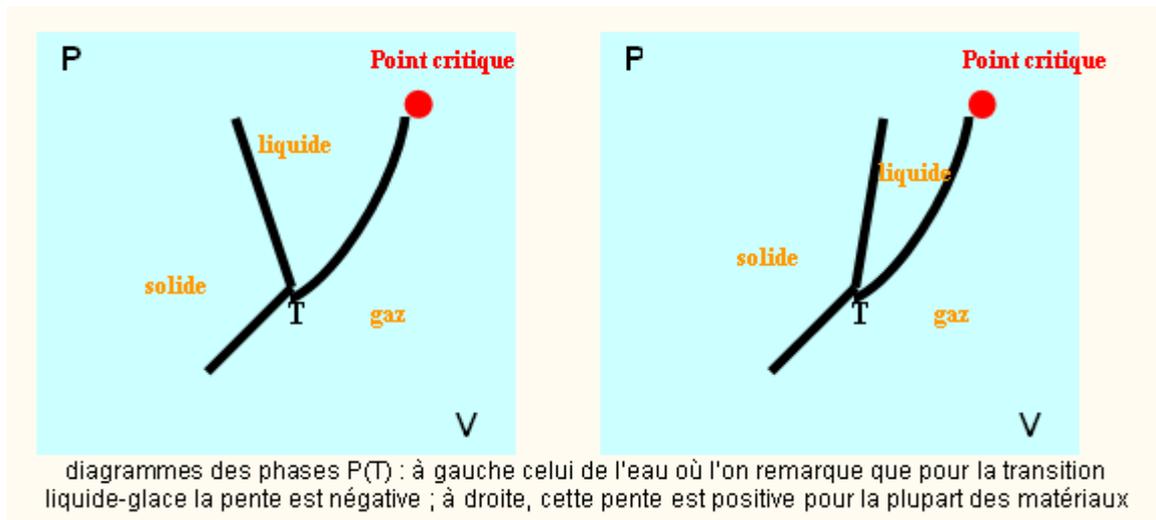
$$(1-x)MA = xME \quad (\text{règle du } \mathbf{levier \ de \ Maxwell})$$

La pression pour laquelle correspondent les états physiques lors des coexistences de phases, pour une température fixée, est donnée par l'équation de Clapeyron qui permet de déterminer $P(T)$ de transition de phases. Cette courbe s'appelle **diagramme de phases** (ou courbe de transition) et délimite les zones (P,T) qui correspondent à la phase liquide et à la phase gazeuse. La courbe de transition liquide-vapeur est limitée par le point critique (P_c, T_c).

D'autres considérations physiques permettent d'y joindre les courbes de transition avec la phase solide. Pour la plupart des matériaux la courbe de transition $P = h(T)$ entre les phases

liquide et solide a une pente positive, mais ce n'est pas le cas de l'eau, où elle est négative, comme on l'a vu en manipulation 5 plus haut.

Pour chaque matériau il existe une température et une pression uniques pour lesquelles il y a coexistence des trois phases liquide, vapeur, solide : c'est le point triple. L'unicité de P et T au point triple est une conséquence de la règle des phases de Gibbs (cf. référence A) : la variance du système est égale à 1. Pour l'eau les valeurs du point triple sont : $P = 610,6 \text{ Pa}$ ($0,006 \text{ atm}$) et $T = 273,16 \text{ K}$.



Revenons à la courbe de coexistence des phases présentée plus haut avec le chemin ABCDE le long de l'isotherme de Van der Waals P(V).

On a vu que la transition de phase suit normalement le chemin ACE suivant une isobare pour laquelle les potentiels chimiques sont égaux. L'existence de la zone non physique $dP/dV > 0$ ne pose pas de problème parce qu'en fait le changement de phase s'effectue à P constante. Par contre, sous certaines conditions, c'est une portion du chemin ABCDE et non ACE qui est suivie, c'est-à-dire une variation de pression corrélativement à celle du volume, à T fixée. Par exemple, lorsque, partant d'un état liquide E on augmente progressivement le volume la pression diminue jusqu'au point D à partir duquel commence la zone non physique. Le fluide a donc parcouru une portion d'isotherme ED sur laquelle il est resté liquide, alors qu'il aurait dû commencer partiellement à se vaporiser dès le point E s'il avait continué sur le plateau de Maxwell : il est donc dans un retard à la vaporisation (liquide surchauffé).

Quand le liquide franchit le point D (le volume augmentant encore) il passe immédiatement sur le plateau de Maxwell parce que l'état non physique est instable : il se retrouve en coexistence des phases vapeur-liquide qu'il aurait dû trouver plus tôt en E, et donc se vaporise partiellement en dégageant l'énergie qui maintenait les liaisons moléculaires de l'état liquide.

Sur le trajet ED du retard à la condensation, le fluide est dans un **état métastable** (et non instable comme en zone $dP/dT > 0$) : la moindre perturbation (germes, vibrations, etc) le ramène sur le plateau de coexistence des phases de Maxwell. Il en est de même si le fluide aborde la zone de transition par le point A (gazeux) en diminuant le volume : le chemin AB correspond au maintien de l'état vapeur (état de vapeur sursaturante) et le fluide retrouve la coexistence des phases gaz-liquide quand le volume diminue après le point B. La zone de vapeur sursaturante est également métastable : une perturbation ramène le fluide en zone de transition isobare.

Ceci explique les phénomènes que j'ai présentés à la manipulation 7 et aux paragraphes sur la vapeur sursaturante et l'eau surchauffée, grâce aux considérations développées sur l'équation de Van der Waals.

Annexe A : Remarque sur l'apparition de la buée sur le col du flacon lors du chauffage de l'eau

Avant chauffage l'eau du flacon peut être considérée comme une solution formée par le mélange de l'air dissous dans l'eau pure. Comme la fraction molaire de l'air est très inférieure à celle de l'eau pure, le rôle du solvant est tenu par l'eau pure et celui du soluté est tenu par l'air dissous. Dans l'article référence A, à partir de considérations sur les équilibres thermodynamiques entre phases liquides et gazeuses, on a pu montrer qu'une solution (phase liquide) est toujours surmontée d'une phase gazeuse formée de ses mêmes constituants mais avec des proportions qui dépendent de leurs fractions molaires dans la phase liquide et de la température. Ainsi, pour le solvant (ici l'eau pure), on montre que sa pression partielle dans la phase gazeuse est directement proportionnelle à sa fraction molaire dans la solution et qu'elle augmente lorsque la température augmente: c'est la **loi de Raoult**

$$P_{eau}(T, x) = P_s(T)x$$

formule (très simple mais laborieuse à établir ! voir article « [Dissolution](#) ») dans laquelle P_{eau} est la pression partielle de l'eau en phase vapeur, x la fraction molaire de l'eau pure dans la solution, et P_s la pression de vapeur saturante de l'eau à la température ambiante T (c'est la pression partielle de l'eau au-dessus de laquelle l'eau ne peut plus rester à l'état vapeur et se condense, autrement dit devient à l'état liquide ; elle augmente avec la température). La fraction molaire x étant très proche de 1, la pression partielle de la vapeur d'eau juste au-dessus de la surface libre est pratiquement la pression de vapeur saturante. A la température ambiante T , l'eau de la phase vapeur devrait donc se condenser au voisinage de la surface libre. Mais la paroi du flacon est plus froide que T donc la pression de vapeur saturante y est plus basse : par conséquent la vapeur se condense d'abord sur la paroi au voisinage de la surface, tandis que l'air humide qui n'est pas au contact de la paroi est plus chaud et est entraîné vers l'extérieur par courant convectif. Puis, rapidement, la paroi près de la surface libre se chauffe par conduction thermique, ce qui décale vers le bord supérieur la zone où l'eau vapeur va se condenser : ceci explique que la buée se forme ensuite vers l'ouverture du flacon. Et lorsque, la température augmentant encore, toutes les zones de la paroi du flacon sont à cette même température, il n'y a plus d'endroit privilégié de condensation : on n'observe plus de buée.

Annexe B - Bulles et ébullition : notions d'ébullition nucléée, de caléfaction, de crise d'ébullition

Je donne ici juste quelques notions sur ce sujet très complexe (voir référence D pour plus de détails). La banalité ce n'est pas de côtoyer quotidiennement des phénomènes aussi courants que l'eau qui bout dans une casserole, c'est de ne plus y faire attention alors que leur subtilité et leur complexité ouvrent sur des faits moins visibles mais plus étendus de la connaissance.

Pour que l'ébullition ait lieu il faut que la température de paroi soit supérieure au point de vaporisation du fluide (température de vaporisation ou encore dite de saturation). Lorsque l'ébullition est pleinement développée, le fluide restant à sa température de vaporisation, la température de paroi continue de croître, entraînant une augmentation de l'écart avec celle du fluide. Le coefficient d'échange thermique augmente aussi de manière complexe en dépendant des phénomènes de conduction, de convection et de rayonnement, et il réagit à son tour sur ces phénomènes. La formation des bulles de vapeur sur la paroi et leur détachement au sein du fluide entraîne une augmentation encore plus importante du coefficient et donc du transfert thermique paroi → fluide. L'apport d'énergie calorifique ainsi accru aux zones pariétales du fluide induit l'apparition d'un film continu de vapeur contre la paroi, défavorable aux échanges de chaleur : le régime d'ébullition nucléée cède la place au régime en film et le coefficient d'échange diminue ou se stabilise.

La modélisation de ces échanges thermiques et des changements de régimes d'ébullition est délicate : elle dépend de la forme et des propriétés physiques des parois, des propriétés du

fluide. De nombreuses théories, parfois semi-empiriques, sont proposées, chacune valable dans leurs domaines d'application limités.

Au début du chauffage le fluide est principalement en régime de convection naturelle, où le transfert de chaleur est véhiculé par le déplacement d'ensemble du fluide entretenu par la différence de densité entre les zones chaudes et les zones plus froides. Le flux de chaleur est alors donné, par exemple, par une expression de la forme (**Dulong et Petit**) :

$$q(W/m^2) = 6,4 \cdot 10^{-4} K (T_p - T_F)^{1,233}$$

où K est un coefficient de forme de l'ordre de 2.

Puis apparaît l'ébullition nucléée, où les premières bulles naissent au contact de la paroi sous des conditions de surchauffe. L'ébullition nucléée est un régime très favorable à l'échange thermique. Cette efficacité de l'échange est due au détachement des bulles de la paroi qui entraînent dans leur sillage du liquide surchauffé (c'est-à-dire au-dessus de son point de vaporisation) et provoquent donc un bon arrachement d'énergie thermique de la paroi. La formation d'une bulle de vapeur au contact d'une paroi chaude nécessite localement une pression supérieure à la pression moyenne du fluide environnant afin de vaincre la tension superficielle. Cette surpression locale est donnée par la **loi de Laplace** :

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R}$$

où γ est la tension superficielle de la bulle et R son rayon. Elle provient d'une surchauffe locale liée à l'écart entre la température de paroi T_p et la température de saturation du fluide T_v (c'est-à-dire pratiquement sa température d'ébullition). La formation des bulles sur la paroi a lieu lorsque la température de paroi est supérieure à la température de vaporisation, et non lorsqu'elle lui est égale, d'une quantité :

$$\Delta T = \frac{2\gamma T_v}{R L_v \rho}$$

où ρ masse volumique de la vapeur d'eau et L_v chaleur latente de vaporisation du fluide : le liquide est donc dans un état surchauffé près de la paroi. Pour démontrer cette condition il suffit d'écrire l'équation de Clapeyron en remarquant que la surpression est donnée par la loi de Laplace ci-dessus :

$$L_v = T(u_v - u_l) \frac{\Delta P}{\Delta T}$$

avec $u_v = \frac{1}{\rho} \gg u_l$ et $\Delta P = \frac{2\gamma}{R}$ (remarque : pour l'eau le rayon des bulles naissantes est de l'ordre de $R = 5 \mu\text{m}$). Au moment où les bulles naissent dans cet état de surchauffe, le **flux thermique pariétal** est (Jens et Lotte) :

$$\Delta T = 7,9 q^{1/4} \exp\left(-\frac{p}{62,1}\right)$$

où p pression locale en bar et q en W/cm^2 .

En régime d'ébullition nucléée pleinement développé, la relation entre le flux thermique q (en W/m^2) et l'écart des températures $\Delta T = T_p - T_v$ est principalement gouvernée par le phénomène d'extraction de la chaleur pariétale par l'ascension des bulles dans le fluide. En effet, une fois la bulle créée, elle subit la force ascensionnelle d'Archimède

$$F_A = (\rho' - \rho) g \frac{4}{3} \pi R^3$$

(avec ρ' masse volumique du liquide et ρ celle de la vapeur d'eau contenue dans la bulle). Animée d'une vitesse v , la bulle subit à l'inverse une force résistante

$$F_R = \frac{1}{2} \pi R^2 C \rho' v^2$$

(avec C coefficient de traînée de la bulle). L'ascension de la bulle se produit si $F_A > F_R$ donc si la bulle a pour vitesse maximale :

$$v < \sqrt{\frac{8 g R}{3 C \rho'} (\rho' - \rho)}$$

Cette vitesse est de l'ordre de 0,25 m/s. Les bulles seraient rapidement immobilisées si le fluide n'avait pas une vitesse d'entraînement supérieure à cette valeur.

Plusieurs modèles dans la littérature donnent la relation entre le flux thermique et l'écart en température pour le régime d'ébullition nucléée, comme par exemple :

- **Formule de Rohsenow :**

$$\Delta T = \frac{K L_v}{c} \left[\frac{q}{\mu L_v} \sqrt{\frac{\gamma}{(\rho' - \rho) g}} \right]^{0,33} \left(\frac{c \mu}{\lambda} \right)$$

où $K \approx 0,013$, c capacité thermique massique de l'eau liquide, μ sa viscosité dynamique, et λ sa conductivité thermique.

- **Formule de Cooper :**

$$\frac{q^{1/3}}{\Delta T} = 40 \left(\frac{p}{p_c} \right)^{0,12 - \ln r} \frac{1}{\left(M \ln \frac{p_c}{p} \right)^{0,55}}$$

où p_c pression critique de crise d'ébullition (voir ci-après), r rugosité de paroi, M masse molaire de l'eau.

Lorsque la température continue d'augmenter, la phase vapeur de l'eau au contact des parois devient plus importante. Les bulles qui s'élevaient dans le liquide sous forme de poches isolées ou de colonnes, lors de la phase d'ébullition nucléée, finissent par créer dès leur départ sur la paroi une couche de vapeur continue qui empêche au liquide de refroidir la paroi par extraction de la chaleur pariétale. La température à laquelle cela se produit est dite température critique : le flux thermique transféré atteint un maximum parce qu'il n'est plus régulé par le refroidissement de la paroi au contact du courant de liquide (caléfaction); ce flux maximal est le flux thermique critique. On est dans le régime de **crise d'ébullition**.

Pour une **plaque chauffante** on démontre que le flux thermique critique en régime de crise d'ébullition est donné par :

$$q_c = 0,149 L_v \rho^{1/2} [\gamma (\rho' - \rho) g]^{1/4}$$

Comme, en crise d'ébullition, la paroi chauffante n'est plus refroidie, sa température augmente brutalement au risque de faire fondre l'élément chauffant s'il a un point de fusion peu élevé. Pour éviter la fusion de la paroi et rester dans des conditions de sécurité il faut veiller à ce que le flux thermique q vérifie :

$$q_c > 1,3 q$$

en toutes circonstances (**condition de rapport d'ébullition critique** REC ou DNBR).

Si la paroi ne fond pas, tandis qu'augmente encore la température, des bulles de vapeur isolées s'échappent du film dans le fluide à cause de la pression élevée due à la température de la paroi chauffée : ces bulles prélèvent de la chaleur au film pariétal et contribuent au refroidissement de la paroi. C'est le régime d'**ébullition en film**.

Deux cas se présentent, selon que la température de paroi est imposée (par un procédé de régulation quelconque) ou au contraire gouvernée par les échanges avec le fluide :

- Température imposée de la paroi : il n'y a plus d'augmentation de la température dans le film, par conséquent, suite au départ intermittent des bulles de vapeur, le film est au contact de la paroi partiellement et de façon intermittente. Il s'ensuit une diminution du flux thermique : c'est le régime d'ébullition de transition. Puis, sous l'augmentation de la température, le film se reforme complètement avec échappement régulier des bulles.

- Température non imposée : il n'y a pas de transition, le film se maintient et des bulles s'en échappent, régulant ainsi la température de paroi.

Le film de vapeur est le siège de processus convectifs qui deviennent oscillatoires lorsqu'ils entrent dans la zone de transition laminaire-turbulent (**instabilités de Rayleigh-Taylor**). Ces perturbations ont une périodicité spatiale de longueur d'onde :

$$\Lambda = 2\pi \sqrt{\frac{\gamma}{(\rho' - \rho)g}}$$

Ces oscillations au sein du film, ainsi que l'état de sursaturation de la vapeur dans le film, ont évidemment une influence sur le flux thermique, selon la loi établie par **Berenson** :

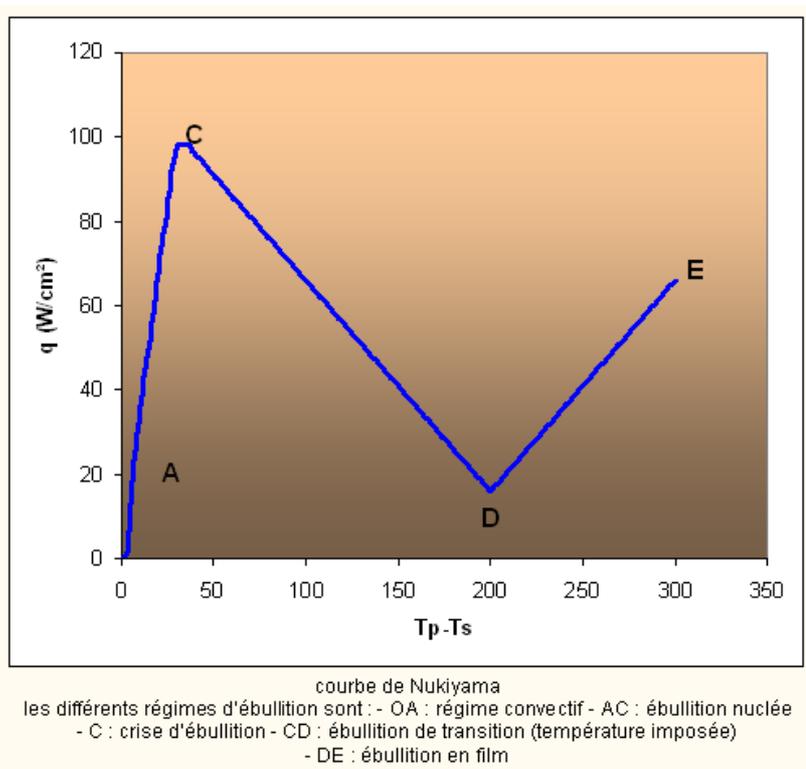
$$\frac{q}{\Delta T} = 0,425 \left[\frac{2\pi \lambda_v^3 \rho (\rho' - \rho) g L'_v}{\Lambda \mu_v \Delta T} \right]^{1/4}$$

avec μ_v viscosité dynamique de la vapeur, λ_v sa conductivité thermique, L'_v chaleur latente corrigée de la chaleur de vapeur surchauffée :

$$L'_v = L_v + 0,4 c' \Delta T$$

où c' capacité thermique massique de la vapeur.

Cette succession de régimes d'ébullition a été observée pour la première fois par **Nukiyama** (1934) : ses expériences ont permis d'établir la forme d'évolution du flux thermique lorsque la température s'élève :



Annexe C : Variation de la pression atmosphérique avec l'altitude

Il y a plusieurs façons d'établir l'évolution de la pression atmosphérique avec l'altitude. Je présente ici deux façons : l'une, classique, qui applique directement la statique des fluides à l'atmosphère considéré comme un gaz parfait isotherme, l'autre qui applique les outils de la mécanique statistique classique (distribution de Maxwell-Boltzmann).

Démonstration classique

Hypothèse : l'air atmosphérique est un gaz parfait et il est supposé isotherme (en réalité la température diminue avec l'altitude dans la troposphère à raison de $-6^\circ\text{C}/\text{km}$). La variation élémentaire de pression dP entre les surfaces d'altitude $z+dz$ et z d'une couche d'air d'épaisseur élémentaire dz est donnée par la loi de la statique des fluides :

$$dP = -\rho g dz$$

où ρ est la masse volumique de l'air, elle est reliée à la température et à la pression par l'équation des gaz parfaits :

$$\rho = \frac{M P}{R T}$$

avec M masse molaire de l'air.

Son remplacement dans la loi de statique des fluides donne l'équation différentielle :

$$\frac{dP}{P} = -\frac{Mg}{RT} dz$$

qui s'intègre en (**loi barométrique**):

$$P(z) = P_0 \exp\left(-\frac{z}{H}\right)$$

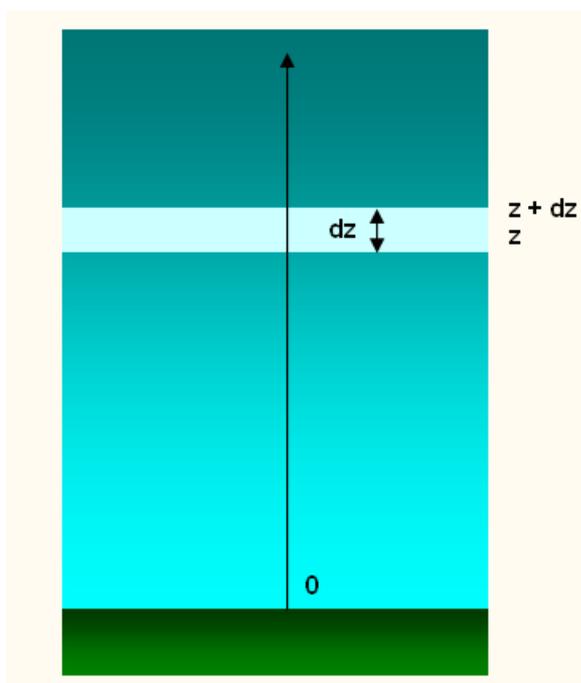
où on définit la hauteur d'échelle pour l'atmosphère :

$$H = \frac{RT}{Mg}$$

avec M = 29 g/mol, g = 9,81 m/s², R = 8,3 J/mol/K (constante des gaz parfaits) et T = 273K (0°C), elle vaut H = 8 km : elle correspond à l'altitude où la pression est tombée à P = P₀/e ≈ 0,37 atm. Le développement en série jusqu'au terme d'ordre 1 de la loi barométrique donne pour les premières centaines de mètres d'altitude :

$$P - P_0 = -P_0 \frac{z}{H}$$

soit environ -0,0125 atm/100m = 10 mm Hg/100m.



Corrections barométriques : le rôle d'un baromètre est de donner la pression ramenée au niveau de la mer, par conséquent si on l'utilise sans corrections en un lieu d'altitude z il donnera la pression P(z) en ce lieu. Pour retrouver la valeur au niveau de la mer il faut donc corriger de l'altitude la valeur lue sur le baromètre en utilisant les formules barométriques, sans cela le baromètre renseignerait sur l'altitude et serait un altimètre. Hormis la formule approximative donnée plus haut, il existe des formules précises qui tiennent compte des variations de la température avec l'altitude, comme celles de **Gamba** données ci-après sans démonstration et valables jusqu'à des altitudes de 11000 m :

- variation de la température :

$$\theta(^{\circ}C) = 15 - 0,0065 z(m)$$

où la température au niveau de la mer est prise égale à 15°C en moyenne ;

- variation de la pression :

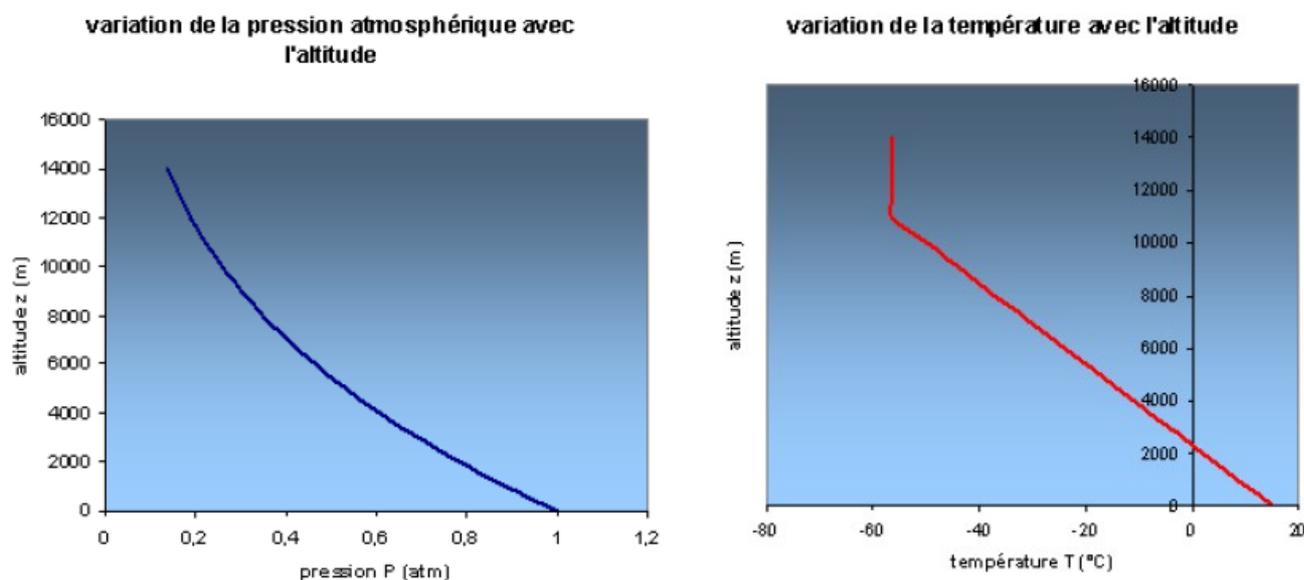
$$P(z) = P_0 (1 - 0,000226 z(m))^{5,255}$$

- variation de la densité de l'air :

$$\rho(z) = \rho_0 (1 - 0,000226 z(m))^{4,255}$$

Au-dessus de 11000 m, la température est uniforme et égale à -56,5°C, et les pressions et densités varient comme suit, où z (m) est l'altitude à compter de 11000m :

$$\log \frac{P(11 km)}{P(z)} = \log \frac{\rho(11 km)}{\rho(z)} = \frac{z(m) - 11000}{14600}$$



La pression atmosphérique diminuant avec l'altitude, l'ébullition de l'eau en altitude s'obtiendra à des températures plus basses que 100°C : au sommet du mont Everest (z = 8880m) où la pression n'est plus que P = 0,35 atm l'eau bout à T = 72°C, selon la loi de Combes.

Remarque : la loi barométrique obtenue pour un gaz parfait isotherme s'écrit encore :

$$P(z) = P_0 \exp(-\beta E)$$

où $\beta = 1/kT$ (k : constante de Boltzmann) et $E = mgz$ énergie potentielle d'une molécule d'air de masse m égale à $m = M/N$ où N est le nombre d'Avogadro (avec $R = kN$). La densité et la distribution du nombre n de molécules dans l'atmosphère suivent une loi de la même forme. C'est une conséquence de la loi plus générale de Boltzmann sur la statistique classique des particules, que nous allons maintenant voir rapidement ci-après.

Démonstration à partir de la thermodynamique statistique classique de Maxwell-Boltzmann

Dans un système thermodynamique constitué de N particules identiques au total (les particules

peuvent être des atomes, des molécules, etc) les particules n'ont pas toutes même énergie. Les particules font partie d'un même groupe si elles se trouvent dans un état d'énergie identique. Les populations des groupes peuvent être différentes. La façon dont la population totale se répartit entre chaque groupe forme une distribution statistique du système thermodynamique. Il n'existe pas qu'une seule distribution : le nombre de distributions possibles dépend du nombre N de particules et du nombre G de groupes d'énergie. Chaque distribution caractérise un état possible du système, mais les distributions n'ont pas la même probabilité de se réaliser : il en existe au moins une dont la probabilité est maximale, et il correspond à l'état dans lequel on a le plus de « chance » de trouver le système. Par définition, c'est l'état d'équilibre thermodynamique : l'équilibre correspond à la distribution de probabilité maximale.

Ces considérations sont une des façons d'introduire la thermodynamique statistique, par rapport à la thermodynamique classique (ou « phénoménologique ») fondée sur la formalisation des bilans énergétiques portant sur des grandeurs mesurables sur des échelles macroscopiques (la thermodynamique phénoménologique ne s'intéresse pas aux détails des constituants intimes de la matière, contrairement à la thermodynamique statistique qui s'intéresse à la répartition de ces constituants entre les différents états d'énergie). Bien entendu les deux approches sont liées et mutuellement cohérentes : on retrouve les résultats de la thermodynamique classique par les moyennes sur les processus décrits par la thermodynamique statistique.

Déterminer l'état d'équilibre du système consiste alors à établir la condition de maximalité de la probabilité des distributions, compte tenu des contraintes imposées au système : nombre de particules N fixé et énergie moyenne U imposée. Si les particules sont supposées discernables, c'est-à-dire si le fait de remplacer une particule par une autre est compté comme une nouvelle distribution, alors le système suit une statistique des **distributions du type Maxwell-Boltzmann** (ou thermodynamique statistique classique). A l'inverse, comme dans les systèmes quantiques, si les particules sont indiscernables, c'est-à-dire si le remplacement d'une particule par une autre ne change pas la distribution, on doit utiliser les statistiques quantiques, l'une de **Fermi-Dirac** pour les fermions, l'autre de **Bose-Einstein** pour les bosons, mais ceci est une autre histoire !...

On cherche donc ici la distribution de Maxwell-Boltzmann pour un système classique de particules et à déterminer celle de probabilité maximale (équilibre).

Notations :

- n_k : nombre de particules ayant la même énergie E_k (groupe $n^\circ k$, $1 \leq k \leq K$), il y a donc K groupes de particules

- g_k : probabilité a priori pour qu'une particule ait une position et une impulsion définies par les vecteurs $(\mathbf{x}_k, \mathbf{p}_k)$ correspondant à l'énergie E_k , avec les incertitudes sur ces valeurs

proportionnelle au volume d'extension dans l'espace des phases $d^3\mathbf{x}d^3\mathbf{p}$: $d^3\mathbf{x} = dx_1dx_2dx_3$ et $d^3\mathbf{p} = dp_1dp_2dp_3$. En effet si la détermination de cet état pour une particule est faite avec une incertitude importante, la probabilité d'avoir la particule dans cet état avec cette incertitude est élevée. A la limite si l'incertitude sur la position est de l'ordre du volume du système et si celle sur la vitesse est de l'ordre de la vitesse la plus grande, la probabilité d'avoir une particule dans un état quelconque est proche de l'unité !

- Une distribution est donnée par la décomposition de N en $(n_1, n_2, \dots, n_k, \dots, n_K)$, sa probabilité est notée $W(n_1, n_2, \dots, n_k, \dots, n_K)$ notée en abrégé $W(1, 2, \dots, k, \dots, K)$, on cherche à rendre W maximale. W s'appelle un complexe.

- $C(N ; n_1, \dots, n_k, \dots, n_K)$: nombre de façons de réaliser la distribution (n_1, n_2, \dots, n_K)

Contraintes :

- Nombre de particules du système fixé : $N = n_1 + n_2 + \dots + n_k + \dots + n_K$

- Énergie moyenne fixée : $U = n_1E_1 + n_2E_2 + \dots + n_kE_k + \dots + n_KE_K$

Les particules étant discernables, on a :

$$C = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_k! \dots n_K!}$$

La probabilité a priori d'avoir n_k particules dans un groupe d'énergie E_k est : $g_k^{n_k}$. Il s'ensuit que la distribution (1, 2, ..., k, ..., K) a pour probabilité :

$$W = C \prod_{k=1}^{k=K} g_k^{n_k}$$

c'est le **complexion de Maxwell-Boltzmann**.

La somme de toutes ces probabilités de distribution est évidemment égale à l'unité :

$$\sum W = \sum_{n_1, n_2, \dots, n_k, \dots, n_K} \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_k! \dots n_K!} g_1^{n_1} g_2^{n_2} \dots g_k^{n_k} \dots g_K^{n_K} = (g_1 + \dots + g_k + \dots + g_K)^N = 1$$

puisque pour chaque particule sa probabilité a priori d'appartenir à tous les groupes est certaine :

$$\sum_k g_k = 1$$

L'expression ci-dessus peut être simplifiée dans l'approximation où les n_k sont très grands, on peut alors appliquer la **formule de Stirling** :

$$N n_k! \approx n_k \ln n_k - n_k$$

Supposer ainsi que les groupes ont des populations n_k grandes, c'est admettre que les distributions très disparates sont exclues. Les distributions envisagées sont donc assez uniformes, dans ce cas la théorie de Boltzmann ne peut pas s'appliquer aux gaz très raréfiés susceptibles d'avoir des distributions très hétérogènes.

Si l'on prend le logarithme de W, il vient :

$$N \ln W = \sum_k n_k \ln \frac{g_k}{n_k} + cste$$

Il s'agit de trouver quelle distribution, donc quelle relation entre les populations n_k des groupes et leurs énergies E_k , rendent W maximale ou, ce qui revient au même, $\ln(W)$ maximale, compte tenu des contraintes listées plus haut.

On sait que dans ce cas que chercher l'extrémum d'une fonction $W(n_1, \dots, n_k, \dots)$, ou encore $\ln(W)$ avec des contraintes du type $F(n_1, \dots, n_k, \dots) = 0$ et $G(n_1, \dots, n_k, \dots) = 0$ revient à chercher l'extrémum de la nouvelle fonction : $\ln(W) + \alpha F + \beta G$, où α et β sont des constantes a priori arbitraires appelées **multiplicateurs de Lagrange**. La condition d'extrémalisation s'écrit alors :

$$\frac{\partial \ln W}{\partial n_k} + \alpha \frac{\partial F}{\partial n_k} + \beta \frac{\partial G}{\partial n_k} = 0, \quad \forall k$$

avec l'expression de $\ln(W)$ précédente, cette condition devient :

$$N \frac{g_k}{n_k} - 1 = \alpha + \beta E_k$$

qui donne la relation entre n_k et E_k pour les états d'équilibre statistique :

$$n_k = g_k \exp(-(1 + \alpha + \beta E_k)) = g_k Q \exp(-\beta E_k)$$

Cette forme, ou **distribution de Boltzmann**, se retrouve dans tous les systèmes thermodynamiques qui obéissent à la statistique de Maxwell-Boltzmann, elle ne préjuge pas de la nature de l'énergie E_k pour chaque particule, pourvu qu'elle ne soit pas quantique (et elle accepte les énergies relativistes). Les constantes Q et β (appelé facteur de Boltzmann) sont déterminées par des conditions supplémentaires :

- Q est déterminée par la normalisation des n_k , la contrainte liée à N fixée
- β est déterminée en se référant au gaz parfait.

La proportion de particules dn_G/N pour lesquelles on a une valeur d'une grandeur G avec l'incertitude dG est égale à :

$$\frac{dn_G}{N} = f_G(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t) dG$$

où $f_G(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t)$ est par définition la fonction de distribution de la grandeur G . Puisque la probabilité de trouver une particule avec une valeur quelconque de G est égale à 1, ou ce qui est équivalent, puisque la population N est la somme de toutes les populations n_G , la fonction de distribution doit satisfaire la condition de normalisation :

$$\int f_G(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t) dG = 1$$

En considérant E_k en tant qu'énergie cinétique $E = \frac{1}{2}mv^2$, la position des particules n'intervient pas (elle interviendrait sinon via l'énergie potentielle), il s'ensuit que les probabilités élémentaires deviennent :

$$g_k = d^3 \mathbf{p} = m^3 d^3 \mathbf{v} = 4\pi m^3 v^2 dv$$

par symétrie sphérique et isotropie des vitesses.
De la distribution de Boltzmann plus haut on tire :

$$n_k = dn = 4\pi Q m^3 v^2 \exp(-\beta \frac{1}{2} m v^2) dv$$

qui fait apparaître la fonction de distribution relative au module des vitesses v :

$$\frac{dn}{N} = f_v dv$$

soit :

$$f_v = \frac{1}{N} 4\pi Q m^3 v^2 \exp(-\beta \frac{1}{2} m v^2)$$

dont la normalisation donne :

$$Q = \frac{N}{m^3} \sqrt{\left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^3}$$

d'où dn :

$$dn = 4\pi N \left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\beta \frac{1}{2} m v^2\right) dv$$

En injectant dn dans la contrainte de l'énergie :

$$U = \sum_k n_k E_k = \int E dn = \int \frac{1}{2} m v^2 dn$$

on trouve après calcul :

$$U = \frac{3N}{2\beta}$$

On achève la détermination du facteur de Boltzmann en remarquant que, pour un gaz parfait, l'énergie interne U est égale à son énergie cinétique totale :

$$U = \frac{3}{2} N k T$$

d'où :

$$\beta = \frac{1}{k T}$$

k étant la constante de Boltzmann = $1,3807 \cdot 10^{-23}$ J/K. On obtient alors finalement pour la distribution des vitesses d'un gaz parfait :

$$f_v = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k T}\right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{m v^2}{2 k T}\right)$$

C'est la loi de **distribution des vitesses de Maxwell** (1860). La vitesse la plus probable v^* des molécules est celle pour laquelle la fonction de distribution est maximale, donc telle que :

$$\frac{df_v}{dv} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{d^2 f_v}{dv^2} < 0$$

On trouve :

$$v^* = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

que l'on peut encore écrire, puisque la masse molaire est $M = N_0 m$ et la constante des gaz parfaits $R = N_0 k = 8,32$ J/K/mol ($N_0 = 6,025 \cdot 10^{23}$ **nombre d'Avogadro**, c'est-à-dire nombre de particules dans une mole) :

$$v^* = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

Son ordre de grandeur est assez élevé, par exemple pour des molécules d'oxygène O_2 ($M = 32$ g/mol) et avec une température $T = 293$ K (20°C) elle est $v^* = 390$ m/s ! La vitesse la plus probable ne doit pas être confondue avec la vitesse moyenne, laquelle est :

$$\bar{v} = \int v \frac{dn}{N} = \int v f_v dv$$

qui, d'après la distribution de Maxwell, a pour expression :

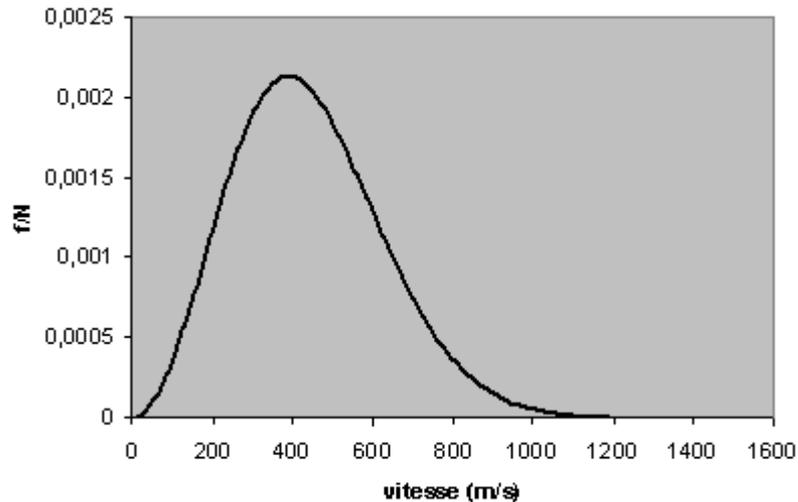
$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = 1,128 v^*$$

De façon générale la valeur moyenne d'une grandeur G est :

$$\bar{G} = \int G \frac{dn_G}{N} = \int G f_G(x, p, t) dG$$

la courbe ci-dessous donne la distribution maxwellienne des vitesses pour un gaz constitué d'une mole de molécules d'oxygène.

fonction de distribution des vitesses de Maxwell



Revenons maintenant à l'objet de cette annexe : l'évolution de la pression atmosphérique avec l'altitude. En appliquant les principes précédents, si on s'intéresse uniquement à la distribution des particules en fonction de leurs positions (altitude z), dans l'expression donnant la distribution de Boltzmann,

$$n_k = g_k Q \exp(-E_k / kT)$$

l'énergie de chaque groupe de particules est leur énergie potentielle $E_k = -mgz$ définie à l'incertitude dz près centrée sur elle, donc $g_k = dz$. Il vient alors :

$$dn = Q \exp(-mgz / kT) dz$$

dont la fonction de distribution des altitudes est par conséquent donnée par :

$$\frac{dn(z)}{N} = f(z) dz$$

soit

$$f(z) = \frac{Q}{N} \exp(-mgz / kT)$$

sa normalisation donne immédiatement Q :

$$\int_0^{\infty} f(z) dz = 1 = \frac{kTQ}{Mmg}$$

d'où :

$$n(z) = N \exp(-m g z / k T) = N \exp(-M g z / R T)$$

L'évolution de la pression s'en déduit immédiatement : le gaz étant parfait et isotherme on a à l'altitude z :

$$P(z) = \frac{R T}{V} n(z) = P_0 \exp(-M g z / R T)$$

où $P_0 = N R T / V$ est la pression atmosphérique exercée au sol par la totalité des N molécules d'air. On obtient bien le même résultat que par l'application de la statique des fluides. De manière générale, d'ailleurs, les lois de la dynamique des fluides peuvent se retrouver via le formalisme de Maxwell-Boltzmann.

La densité de l'air suit une évolution analogue : en effet l'équation des gaz parfaits s'écrivant aussi

$$\frac{P}{\rho} = \frac{R T}{M}$$

on a

$$\rho(z) = \rho_0 \exp(-M g z / R T)$$

avec

$$\rho_0 = \frac{M P_0}{R T}$$

densité au niveau du sol.

Annexe D : Notions de mélanges réfrigérants

Dans ces mélanges la quantité de chaleur échangée (absorbée) résulte du fait que la température du mélange de deux corps initialement à des températures différentes est plus faible que celles-ci. C'est une conséquence du premier principe de la thermodynamique pour un système sans réactions chimiques internes, thermiquement et mécaniquement isolé du milieu : dans ce cas la quantité de chaleur échangée pour l'ensemble des constituants avec l'extérieur est nulle:

$$Q = m c (T_m - T) + m' c' (T_m - T') = 0$$

où m et c sont respectivement les masses et les capacités thermiques des constituants. On en déduit la température de mélange T_m (**règle de Richmann**):

$$T_m = \frac{m c T + m' c' T'}{m c + m' c'}$$

Pour obtenir T_m inférieure à T et T' il faut choisir des proportions en masse des constituants selon la règle de Richmann.

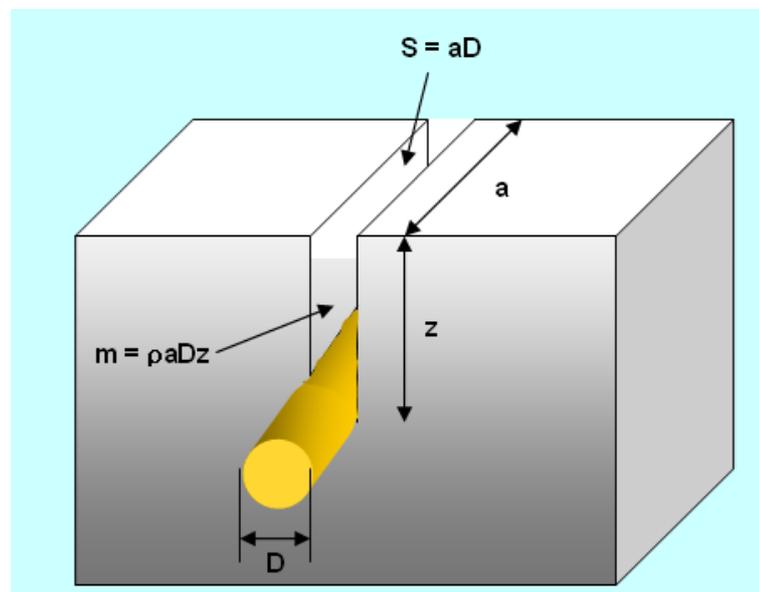
Quelques mélanges réfrigérants :

mélange	Proportion en masse	Abaissement de la température
Neige chlorure de sodium	$m = 1$ $m' = 3$	$0^\circ\text{C} \rightarrow -17,7^\circ\text{C}$
Neige chlorure de sodium	$m = 1$ $m' = 2$	$0^\circ\text{C} \rightarrow -42^\circ\text{C}$
Neige chlorure de sodium	$m = 1$ $m' = 1$	$0^\circ\text{C} \rightarrow -18^\circ\text{C}$
Neige acide sulfurique étendu	$m = 1$ $m' = 1$	$-5^\circ\text{C} \rightarrow -41^\circ\text{C}$

mélange	Proportion en masse	Abaissement de la température
Neige acide nitrique étendu	$m = 1$ $m' = 1$	$- 14^{\circ}\text{C} \rightarrow - 35^{\circ}\text{C}$
Sulfate de sodium acide chlorhydrique	$m = 8$ $m' = 5$	$10^{\circ}\text{C} \rightarrow - 18^{\circ}\text{C}$
Sulfate de sodium acide sulfurique étendu	$m = 5$ $m' = 4$	$10^{\circ}\text{C} \rightarrow - 16^{\circ}\text{C}$
Sel ammoniac salpêtre eau	$m = 5$ $m' = 5$ $m'' = 16$	$10^{\circ}\text{C} \rightarrow - 12^{\circ}\text{C}$
Sel ammoniac salpêtre eau	$m = 1$ $m' = 1$ $m'' = 1$	$8^{\circ}\text{C} \rightarrow - 24^{\circ}\text{C}$

Annexe E : Vitesse d'enfoncement du fil dans la glace

La géométrie du modèle est représentée ci-après :



L'échange de chaleur Q entre le fil de cuivre et la glace se fait par conduction thermique et suit la **loi de Fourier** :

$$\frac{dQ}{dt} = -\lambda S \frac{\partial T}{\partial z}$$

à travers la surface S de contact du fil avec la glace : $S = aD$. La glace au contact du fil et au-dessous de lui est à la température de fusion correspondant à la pression exercée P , notée T_F . Le gradient de température le long de la surface de contact est donc de l'ordre de dT_F/D , où dT_F est la variation de la température de fusion entre le dessus et le dessous du fil. Au-dessus du fil il n'y a pas de pression par conséquent la température de fusion est plus élevée. On a donc, sur un parcours de distance de l'ordre du diamètre du fil D :

$$\frac{\partial T}{\partial z} \approx \frac{dT_F}{D}$$

D'autre part la quantité de chaleur échangée pendant la fusion, dQ , est la chaleur latente de fusion L_{dm} , où dm est la masse de glace fondue sur le trajet de longueur élémentaire dz , soit :

$$dm = \rho D a dz$$

il vient donc :

$$\frac{dQ}{dt} = \rho L D a \frac{dz}{dt} = -\lambda a D \frac{dT_F}{D}$$

où $v = dz/dt$ est la vitesse cherchée. Il reste donc à calculer la température de fusion pour la pression P exercée par la masse M attachée au fil de cuivre. Pour cela on part de l'équation de Clapeyron :

$$\frac{dP}{dT_F} = -\frac{L}{T(u_s - u_l)} < 0$$

où T est la température de la glace. La température de fusion est donc d'autant plus faible que la pression est élevée (c'est le cas de l'eau puisque $u_s > u_l$) :

$$dT_F = -\frac{T(u_s - u_l)}{L} dP$$

La variation de pression dP est la différence entre la pression atmosphérique au-dessus du fil, et la pression de contrainte due à la masse exercée sur la glace au-dessous du fil. Elle est donc pratiquement égale à la pression du fil $P = Mg/aD$, où M est la masse attachée au fil :

$$dT_F = -\frac{T(u_s - u_l)Mg}{LaD}$$

En remplaçant dans l'expression de dQ/dt ci-dessus on obtient alors la vitesse d'enfoncement du fil dans la glace :

$$\rho L v = \lambda \frac{T(u_s - u_l)Mg}{LaD^2}$$

soit :

$$v = \lambda \frac{T(u_s - u_l)Mg}{\rho L^2 a D^2}$$

La vitesse d'enfoncement du fil augmente lorsque le fil est bon conducteur thermique, ou lorsque la contrainte augmente (poids élevé et/ou surface de contact faible) et lorsque la température de la glace est élevée (proche du point de fusion à vide).

Annexe F : Condensation de la vapeur d'eau après une détente adiabatique

A une température T , la pression partielle de la vapeur d'eau saturante est donnée par la **formule de Dupré** :

$$\ln P_v(T) = A - \frac{B}{T} - C \ln T \quad (T \text{ en K})$$

où, sur une gamme de température incluse dans l'intervalle 0°C et 100°C, les coefficients sont environ :

$$A = 57$$

$$B = 7230$$

$$C = 6,34$$

La pression totale P est la somme de la pression partielle de vapeur d'eau et de la pression partielle de l'air sec : $P = P_v + P_{\text{air}}$. La fraction molaire de l'eau en phase gazeuse est proportionnelle à la pression de vapeur d'eau (**loi de Dalton**) :

$$x = \frac{P_v}{P}$$

d'où il suit que si la pression P change à volume constant, la température T change aussi et, d'après la formule de Dupré, P_v , et donc x , changent. L'objet de cette annexe est de savoir dans quel sens a lieu cette évolution, dans le cas d'une détente adiabatique au terme de laquelle la pression diminue à $P' < P$. Lors d'une transformation adiabatique la température évolue en fonction de la pression selon :

$$T' = T \left(\frac{P'}{P} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

où γ est l'exposant adiabatique, et vaut pour un gaz parfait : $\gamma = 1,4$. On a bien un refroidissement ($T' < T$) si c'est une détente ($P' < P$). La nouvelle pression de vapeur saturante à la température T' est P'_v et la fraction molaire est devenue x' . Si $x' < x$ cela signifie que l'air humide contient moins d'eau, donc qu'une partie de la vapeur initiale s'est condensée. Pour le vérifier comparons x et x' en exprimant les températures en fonction des pressions dans la loi de Dalton et la loi de Dupré :

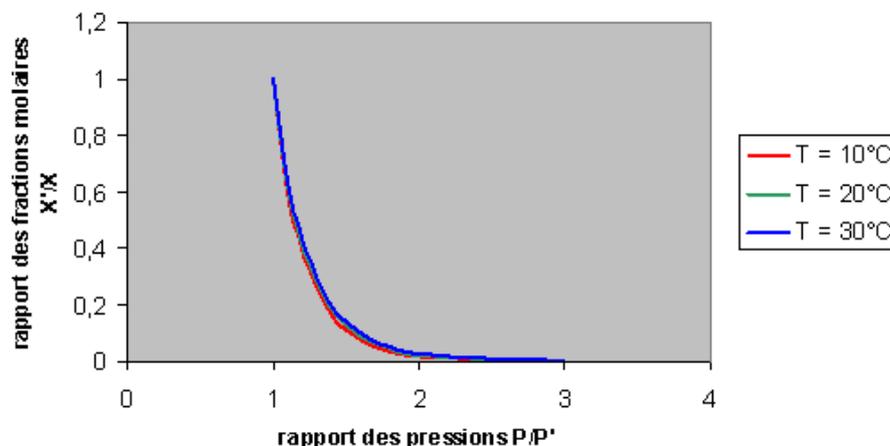
$$\ln \left(\frac{x'}{x} \right) = \ln \left(\frac{P'_v P}{P_v P'} \right) = \left(C \frac{\gamma-1}{\gamma} + 1 \right) \ln \frac{P}{P'} - B \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T} \right)$$

qui donne finalement, en utilisant l'équation d'évolution adiabatique :

$$\ln \frac{x'}{x} = \left(C \frac{\gamma-1}{\gamma} + 1 \right) \ln \frac{P}{P'} - \frac{B}{T} \left[\left(\frac{P}{P'} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right]$$

Vérifions graphiquement si l'on a $x' < x$ si $P > P'$ pour différentes températures ambiantes T , avec les coefficients donnés plus haut :

variation de la fraction molaire de l'eau dans la phase vapeur avec la variation de pression



Conclusions : $x' < x$ après une détente adiabatique, et son évolution reste quasiment indépendante de la température ambiante initiale T .

Bibliographie

A : [dissolution et solubilité](#) – F. Élie, 3 septembre 2005

B : [liaison hydrogène et autres liaisons chimiques](#) – F. Élie, août 2004

C : *Water : from clusters to the bulk* – Ralph Ludwig, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, *40*, 1808-1827 – WILEY-VCH Verlag GmbH, D-69461 Weinheim 2001

D : *Transferts de chaleur associés à l'ébullition ou à la condensation des corps purs sur des parois* – Jean-Marc Delhaye, *Techniques de l'ingénieur A* 1560-1561.