

Etat de l'art

I Eau : généralités

L'eau est une substance unique car elle a des anomalies bien particulières et des propriétés très complexes. La connaissance des caractéristiques et des propriétés de cette molécule est obligatoire pour comprendre les anomalies de l'eau et la physico-chimie des solutions.

I.1 Structure électronique et géométrique de la molécule

Dans une molécule H_2O , on s'attendrait à une liaison sp entre l'orbitale 1s de l'hydrogène H et une orbitale 2p de l'oxygène O. Ainsi, l'angle formé entre les deux liaisons covalentes O-H serait de 90° . Mais cette molécule originale a deux liaisons hybrides sp^3 entre O et H et son angle HOH est $\sim 104,40^\circ$ (cas de l'eau à l'état vapeur). Cette molécule est sous forme de tétraèdre plus ou moins régulier (Fig. 1) dont l'atome d'oxygène occupe presque le centre. Dans la glace (de type Ih), l'oxygène est bien centré dans le tétraèdre, l'angle HOH $\sim 109.47^\circ$ et les tétraèdres forment un réseau hexagonal en forme de chaise ou de bateau.

Les propriétés électroniques et géométriques de la molécule d'eau ont une conséquence importante pour la liaison covalente O-H. L'oxygène, qui est plus électronégatif que l'hydrogène, attire d'avantage les électrons et il se crée ainsi une dissymétrie dans la distribution des charges. *Il y a deux charges négatives provenant de deux paires d'électrons libres de l'oxygène et de deux charges positives provenant des atomes d'hydrogène*, qui en se liant à l'oxygène, lui donnent leur électron et compensent cette perte par un caractère positif de la charge. Les deux paires d'électrons non engagées complètent la structure en tétraèdre et sont responsables du comportement spécifique de l'eau.

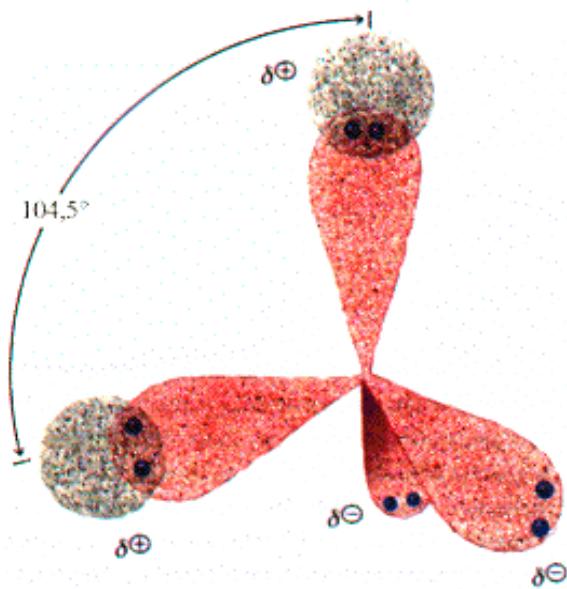


Figure 1: Géométrie tétraédrique de la molécule d'eau à l'état vapeur.

I.2 Liaison hydrogène, polarité et constante diélectrique de l'eau liquide

Une conséquence capitale de la polarité de la molécule d'eau est l'attraction qu'elle exerce sur les molécules d'eau avoisinantes. L'atome d'hydrogène d'une molécule subit l'attraction de l'atome d'oxygène d'une autre molécule. Il s'établit une liaison hydrogène. Ces liaisons hydrogènes sont de faible énergie mais elles confèrent à l'eau une pseudo-structure très souple. Elles permettent aussi d'interagir avec les espèces à déficience électronique (cations) et de former des liaisons électrostatiques avec les atomes d'hydrogène des molécules voisines. Bien qu'électriquement neutre, la molécule d'eau possède un moment dipolaire très important (1.8 Debye) permettant aux molécules d'eau de s'aligner dans un champ électrique. L'eau peut devenir un meilleur conducteur que n'importe quelle solution saline à température ambiante. Tout tient à la structure de la molécule d'eau. La réponse de l'eau au champ électrique est décrite par la constante diélectrique. Cette dernière est une mesure de la diminution des forces électriques qui existent entre les ions lorsqu'ils sont immergés dans le liquide, par rapport à celles qui existent entre eux lorsqu'ils sont dans le vide (Angell, 1982).

Cette constante qui évolue avec la température est une propriété physique très élevée dans le cas de l'eau.

I.3 Pouvoir solvant de l'eau

L'eau est un bon solvant vis-à-vis des composés ioniques et polaires. A haute température, une rupture dans le réseau de liaisons hydrogènes de l'eau augmente la solubilité des solutés non-polaires; *car la force des liaisons hydrogènes agit sur leur hydrophobicité* (Coym et Dorsey, 2004). Sur les continents de la planète, l'eau altère les roches et se charge en sels minéraux solubles, qui se retrouvent dans les lacs et les océans. Ce phénomène de dissolution résulte de deux effets associés : une forte constante diélectrique et l'hydratation appelée aussi solvatation. La forte constante diélectrique du solvant limite les forces d'attraction, empêchant ainsi l'élaboration de liaisons ioniques. L'hydratation est une interaction électrostatique (Van der Waals) entre le solvant et le soluté dissous. La molécule d'eau s'oriente, sous l'effet de sa charge, autour des ions formant des sphères d'hydratation.

I.4 Propriétés physiques originales de l'eau

L'eau a des températures de fusion, d'ébullition et critique anormalement élevées. Lorsqu'un cristal de glace approche de sa température de fusion, l'arrangement et l'orientation moléculaire changent. La rigidité est remplacée par la fluidité et la périodicité cristalline laisse la place à l'homogénéité spatiale. La densité en ce point augmente de 9% (Stillinger, 1980). La densité varie d'une manière différente *entre 0 et 4°C et de 4°C aux températures supérieures*, avec un maximum de densité à 4°C qui est l'anomalie la plus célèbre de l'eau (Fig. 2). Dans un liquide normal, on observe une diminution des fonctions de transfert (par exemple la compressibilité isotherme K_T , la capacité calorifique isobare C_p ou la dilatation thermique α_p) avec la diminution de la température dans la fluctuation des quantités comme le volume ou l'entropie. Contrairement aux liquides normaux, les fonctions de transfert de l'eau augmentent quand la température diminue en-dessous d'une valeur, qui dépend de la quantité considérée. On a une augmentation de K_T au dessous de 46°C, de C_p au dessous de 35°C (Poole *et al.*, 1992 ; Debenedetti, 1996). La capacité calorifique de l'eau est exceptionnellement élevée : une petite augmentation de température provoque une forte

augmentation de sa capacité d'absorber la chaleur. La valeur de $|\alpha_p|$ augmente en dessous de 4°C. En dessous de cette température, le volume molaire de l'eau augmente ce qui explique par exemple qu'un iceberg flotte sur l'eau. A une température ~ -45 °C, α_p diverge à l'infini, ce qui témoigne d'une sorte de comportement critique ([Franzese et Stanley, 2007](#)). Ces propriétés physiques extraordinaires ont permis à l'eau d'exister dans des formes particulières différentes de l'eau usuelle.

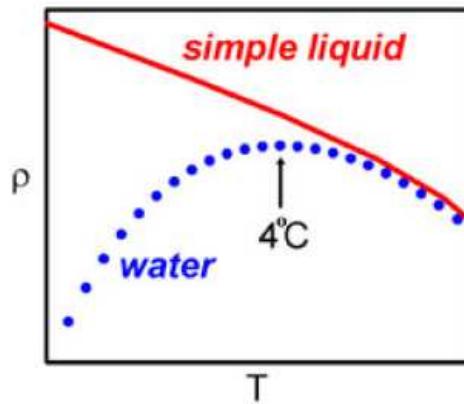


Figure 2 : Evolution de la densité dans le cas d'un liquide simple et de l'eau ([Debenedetti, 1986](#)).

I.5 Eau confinée

L'eau capillaire est un exemple d'eau volumique. Cette capillarité de l'eau se met en place du fait de sa grande tension superficielle (expliquée plus loin) et des forces d'adhésion liquide-solide. Cette eau se maintient dans les pores malgré les effets de la gravité. L'eau capillaire est représentée schématiquement dans un pore de forme tubulaire de petite taille, dont les parois sont recouvertes d'un film d'adsorption. La loi de Laplace permet de relier la géométrie du pore à la pression capillaire s'exerçant sur la phase liquide et à la tension superficielle du liquide qui exprime les forces de cohésion ([Pettinati, 2006](#)). La pression interne du liquide étant proportionnelle à la taille du pore, plus ce dernier est petit, plus la pression est importante (et négative), d'après la loi de Young-Laplace (éq. 1)

$$\Delta P = P_e - P_a = \frac{2\gamma}{r} \quad (1)$$

P_a est la pression d'eau atmosphérique (0.1MPa) ; P_e est la pression interne de l'eau ; r est le rayon de courbure du ménisque eau-air. Dans ce cas, on a considéré un ménisque hémisphérique dans lequel les deux rayons de courbure sont égaux ; γ est la tension de surface entre l'eau capillaire et la vapeur d'eau dans l'air.

L'eau capillaire est une eau éternellement stable (déponente des conditions d'humidité) et sa pression interne est négative ([Mercury et Tardy, 1997](#)). L'eau métastable est aussi une eau volumique mais dont la durée de vie est finie.

I.6 Diagramme de phase

I.6.1 Courbes d'équilibres et points particuliers

Dans le diagramme de phase d'un corps pur, il y a trois phases connues : solide, liquide et gaz. Quand une seule phase est présente, l'équilibre interne est divariant. L'équilibre devient univariant quand deux phases coexistent. Dans le cas de l'eau, les conditions de fusion de la glace sont représentées dans le plan pression-température (P-T) ou le plan pression volume P-V par une courbe (Fig. 3). De la même manière, on représente les courbes de sublimation (équilibre solide-vapeur) et de vaporisation (aussi appelée courbe binodale : équilibre liquide-vapeur). Ces courbes d'équilibre sont univariantes et délimitent les domaines de stabilité des trois phases ([Richet, 2000](#)). La courbe d'équilibre liquide-glace a une pente négative, due à l'augmentation de volume (densité de la glace < densité du liquide). Les pentes des deux autres courbes sont positives. En tous points des courbes d'équilibre, l'enthalpie libre de l'équilibre est nulle. Lorsque les trois courbes se coupent, les trois phases coexistent et le système devient invariant. Le point où les trois courbes se croisent est appelé point triple. Dans le cas de l'eau pure, ce point est à 273.16K et 6.1173×10^{-3} bar. La courbe de vaporisation (binodale) est particulière car contrairement aux autres courbes, elle termine par un point, c'est le point critique. Ce point singulier unit la courbe binodale à la courbe spinodale ([Skripov, 1974](#)) (nous verrons la courbe spinodale dans le §II.3). La courbe binodale a une pression proche de zéro qui augmente lorsqu'on approche le point critique : la pression atteint 1 bar à 100°C. Sur un plan P-V, l'isotherme qui admet une tangente

horizontale et un point d'inflexion définit la température critique (Fig. 4). Mathématiquement, le point critique est donc caractérisé par les équations (2et 3):

$$(\partial P / \partial V)_T = 0, (\partial^2 P / \partial V^2)_T = 0 \quad (2)$$

$$(\partial T / \partial S)_P = 0, (\partial^2 T / \partial S^2)_P = 0 \quad (3)$$

S est l'entropie. Le point critique de l'eau est localisé à $T_c=674$ K, $P_c= 2. 108$ Pa (21 MPa, 210.8 bar) et $\rho_c=0,322\text{g.cm}^{-3}$. Au voisinage de ce point, les conditions P-T sont suffisamment élevées pour que l'on ne puisse pas distinguer les deux phases liquide et vapeur, qui sont intimement mélangés. En ce point, l'interface entre les 2 phases s'estompe, on observe l'opalescence critique qui correspond à la diffusion de la lumière par des fluctuations de densité. L'indice de réfraction est en général proportionnel à la densité, et des fluctuations de densité sur une échelle de distance correspondent aux longueurs d'onde de la lumière visible.

Ces fluctuations engendrent la diffusion de la lumière visible incidente sur l'eau critique.

Au-delà du point critique, s'ouvre le domaine supercritique (ou hypercritique) (Fig. 3 à gauche). Dans cette zone et près du point critique, les fluctuations importantes de densité sont rapides et les deux phases liquide et vapeur sont mélangées. D'autres propriétés physiques, telles que la viscosité et la diffusivité, sont intermédiaires entre celles des liquides et celles des gaz. Dans les laboratoires de chimie, l'eau supercritique est largement utilisée pour synthétiser ou dégrader une substance.

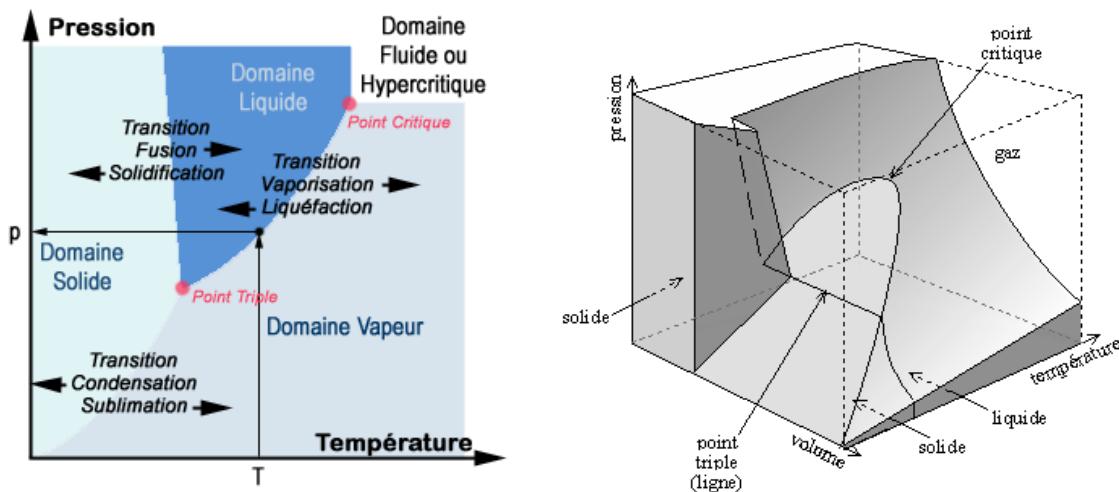


Figure 3 : Diagrammes de phase (P-T) à gauche et en trois dimension (P-V-T) à droite d'une substance pure.

http://www.futura-sciences.com/uploads/tx_oxcsfutura/img/diag_phase_eau.gif

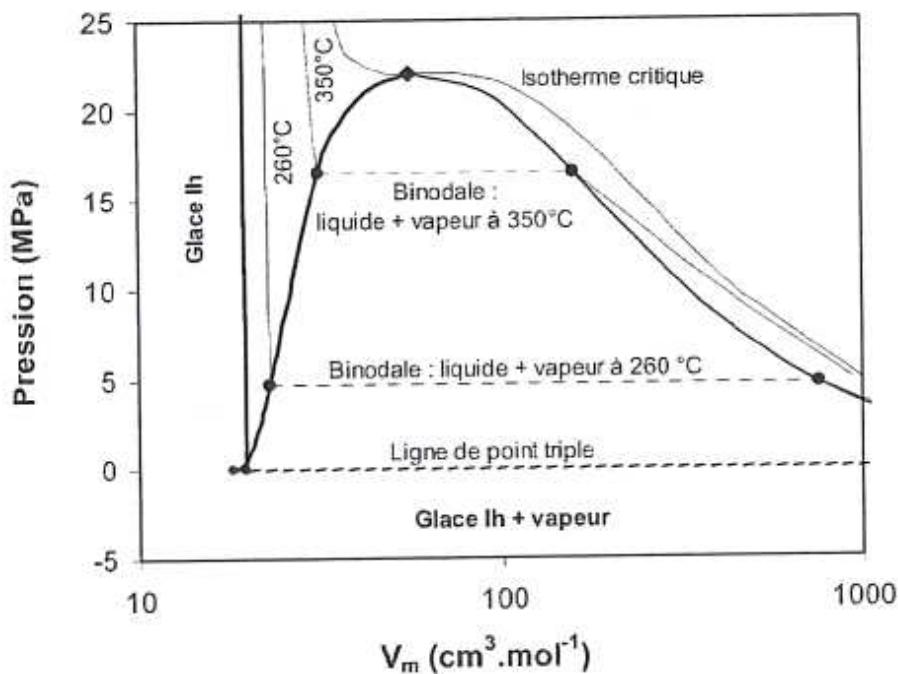


Figure 4 : Diagrammes de phase (P-V) de l'eau liquide (IAPWS-1995 ; [Wagner et Pruss, 2002](#)).

I.6.2 Transitions de phase de 1^{er} et 2^{ème} ordre

Les transitions de phases de 1^{er} ordre sont celles qui impliquent une valeur finie de la chaleur latente. En tout point de la courbe d'équilibre P-T, les 2 phases coexistent, séparées par une interface. Ces transitions se produisent à P et T constantes et les potentiels chimiques des 2 phases sont égaux. Au point PT de la transition, il y a une discontinuité de l'enthalpie et de l'entropie des 2 phases, lesquelles gardent une valeur finie. Les plus connues de ces transitions sont : la fusion, la cristallisation, la vaporisation, la condensation et la sublimation. Ces transitions peuvent être induites par un changement de P et/ou de T recouvrant une courbe d'équilibre. Elles peuvent aussi se produire par la fluctuation de variables telles que la densité à P et T constantes.

Plusieurs transformations se produisent sans que les deux phases en question ne coexistent et elles ne sont pas délimitées par une interface. Il n'existe alors qu'un point où le passage d'une phase à une autre s'effectue d'une manière continue. Ce sont les transitions de 2^{ème} ordre qui, à la température et à la pression de la transition, sont caractérisées principalement par (i) la divergence des fonctions de transfert et (ii) par l'homogénéisation de deux phases même si

initialement leurs compositions chimiques sont différentes. Les variations des fonctions de transfert se produisent non seulement au point critique mais aussi en son voisinage. La transition liquide-vapeur critique d'un fluide pur près du point critique est une transition de 2^{ème} ordre.

I.7 Stabilité, métastabilité, instabilité, neutralité

Il existe une représentation classique des équilibres mécaniques (Fig. 5) permettant de distinguer les notions de stabilité, de métastabilité, d'instabilité et de l'état neutre appliquées à une phase. Une phase stable (à l'équilibre) se distingue parce qu'elle a une plus faible énergie interne que tous les autres états (éq. 4) :

$$dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i \quad (4)$$

S (l'entropie) et V (le volume) sont des variables indépendantes pour décrire l'état du système. μ_i étant le potentiel chimique.

On peut aussi passer d'un état métastable à un état stable en franchissant une barrière d'énergie et on passe obligatoirement par un état instable. La moindre fluctuation d'une fonction d'état permet de basculer, dans un sens ou dans un autre, d'un état instable vers un autre stable ou métastable. Enfin, l'état d'équilibre neutre reste insensible à toutes sortes de fluctuations de fonctions d'état.

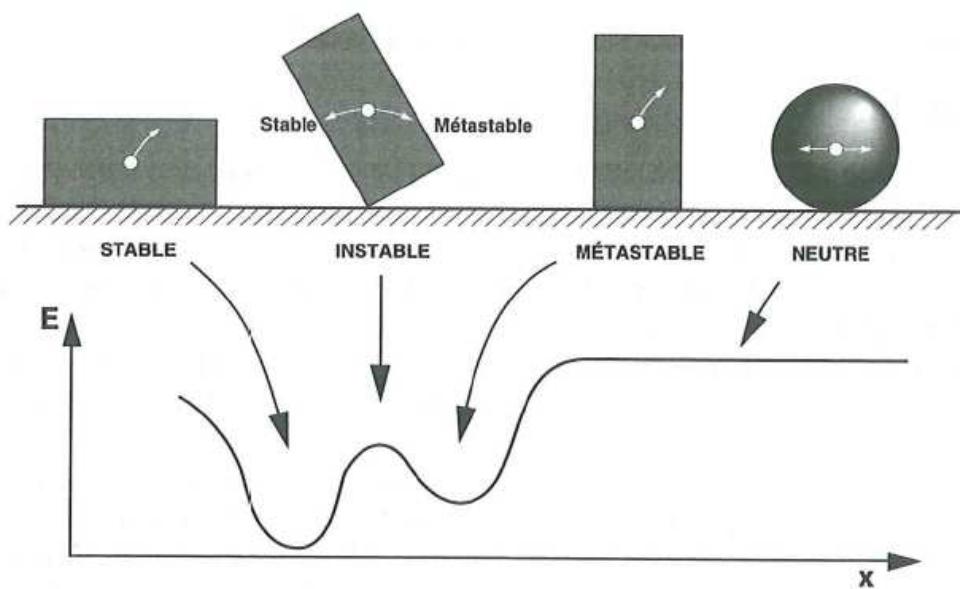


Figure 5 : exemples d'équilibres mécaniques stable, métastable, instable et neutre. Les flèches blanches indiquent comment l'énergie change lorsqu'on fait varier la coordonnée x (Richet, 2000).

II La métastabilité

II.1 Définition

La métastabilité est la persistance d'une phase dans le domaine de stabilité d'une autre phase. Lorsque l'on chauffe un liquide jusqu'à dépasser sa température d'ébullition (par exemple l'eau chauffée au-delà de 100°C sous 1 atmosphère) l'apparition de bulles de vapeur, pourtant plus stable, n'est pas immédiate. Ainsi, le liquide peut persister au-delà de cette température, il se trouve alors dans un état surchauffé (Fig. 6a). De même la vapeur sursaturée se maintient dans le domaine de stabilité de liquide. Les isothermes d'un fluide de Van der Waals (les lignes rouges dans la Fig. 6b) présentent deux points à tangente horizontale qui vont définir la courbe spinodale (voir §II-3). La ligne bleu discontinue marque un domaine d'instabilité mécanique (car il est impossible d'augmenter le volume et la pression de liquide en même temps).

Au point critique, la courbe spinodale présente une tangente horizontale qui est tangente à l'isotherme critique. Le domaine métastable dans le plan PV ou PT est le champ compris entre les courbes binodal et spinodale (Fig. 6). On voit que ce domaine s'estompe au point critique et au-delà, le liquide devient instable. La métastabilité est donc obtenue en franchissant la

courbe d'équilibre (Skripov, 1974). Il existe entre autres trois chemins PT possibles pour avoir la métastabilité (Fig. 7) : soit par chauffage isobare (à pression constante), soit par une décompression isotherme, soit en faisant varier P et T à volume constant (isochore). Dans la suite de ce travail, on privilégiera les trajets isochores.

Un état métastable est un état thermodynamique intrinsèquement stable pendant un temps fini d'existence. Les fluctuations thermiques et les agitations moléculaires spontanées peuvent à tout instant faire revenir le système à son état d'équilibre (Debenedetti, 1996). Gibbs a expliqué en détail l'origine de l'existence des états métastables. Elle est spécifique des transitions de phase de 1^{er} ordre (Münster et Rotsch, 2000) et liée au coût énergétique nécessaire pour qu'apparaisse la nouvelle phase.

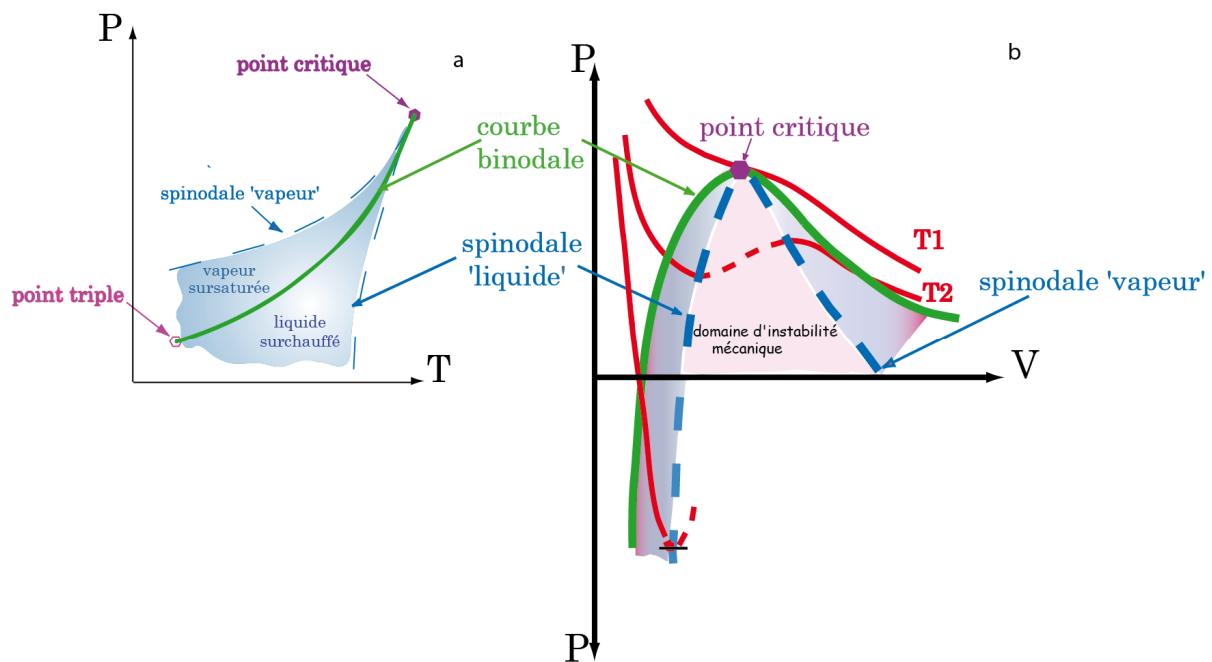


Figure 6 : Phases stables et métastables dans un diagramme (a) P-T ; (b) P-V par la construction de Maxwell

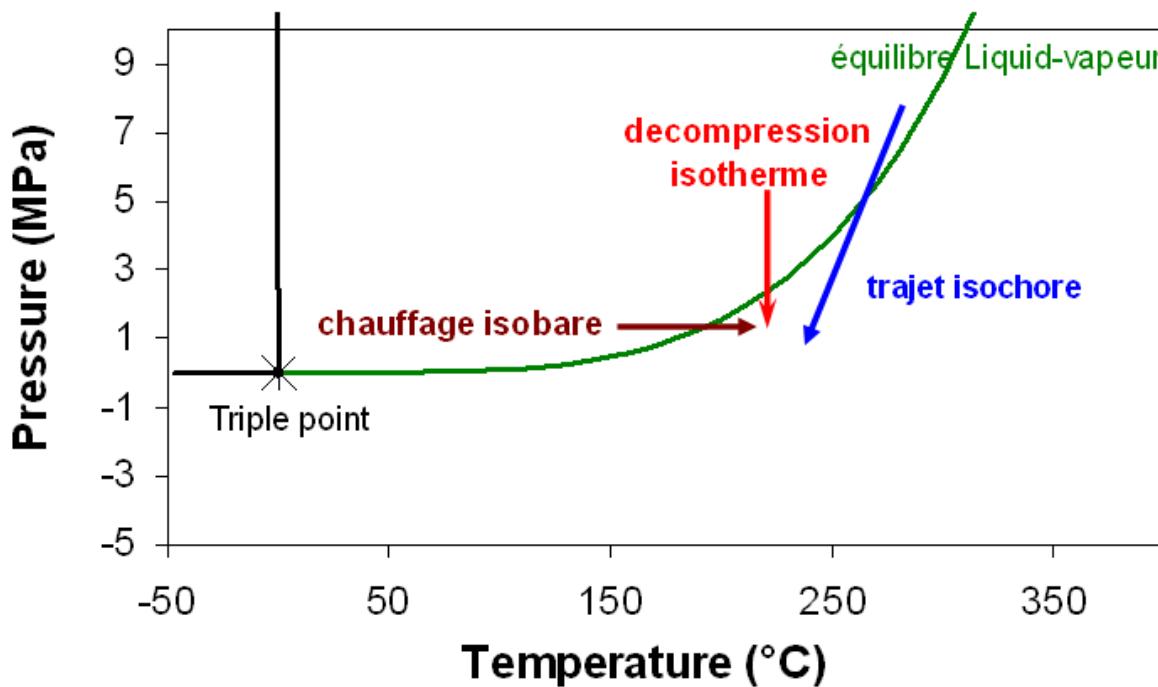


Figure 7 : Trois méthodes expérimentales permettant d'avoir l'état métastable.

Le système doit franchir une barrière d'énergie E_b , dont l'origine est liée à l'existence d'une interface ayant une tension de surface non nulle γ (on verra la définition et le calcul de E_b et de γ dans § IV.1).

L'apparition de la phase stable est appelée nucléation. Lorsque l'on fait nucléer de la vapeur à partir de la phase liquide, on parle alors de cavitation (Zheng *et al.*, 1991). On distingue deux types de nucléation ou nucléation : la nucléation hétérogène et la nucléation homogène.

- Dans la nucléation hétérogène, ce sont des impuretés, des structures internes et des anomalies de surfaces qui vont augmenter brutalement et rapidement les fluctuations de la densité et provoquer la nucléation. D'un autre côté, toute impureté ou irrégularité de paroi ne provoque pas la nucléation. Lorsque la phase existante est suffisamment grande, sa propre structure peut favoriser la nucléation. Par exemple, la structure de la glace pourrait être considérée comme un réseau de polymères avec des trous qui favoriseraient la cristallisation (Schmelzer, 2002).

- Dans la nucléation homogène, la nucléation ne dépend que des fluctuations thermiques. C'est avec ce type de nucléation, que l'on obtient la stabilité ou la cohésion intrinsèque du liquide (Caupin et Balibar, 2001). $K_B T$

II.2 Spinodales : définitions, calculs et formes

La courbe spinodale sépare le domaine de métastabilité du fluide $[(\partial P / \partial V)_T \prec 0]$ du domaine d'instabilité $[(\partial P / \partial V)_T \succ 0]$ (Eberhart et Schnyders, 1973 ; Skripov, 1974 ; Eberhart *et al.*, 1974 ; Eberhart, 1976 ; Cole, 1976 ; Tomoyuki and Matsumoto, 1998). La forme de la spinodale fait encore débat. Dans la suite, on définira les différents types de spinodale et nous verrons les scénarios sur sa forme.

II.2.1 Spinodale : notion d'équilibre thermodynamique

Il existe deux frontières marquant la limite thermodynamique de surchauffe (Fig. 8) : la courbe spinodale GL limitant le champ du liquide surchauffé, et la spinodale LG limitant le champ de la vapeur surchauffée. Ces deux courbes se réunissent au point critique et sont définies par les équations 1, 2 et 3. En effet, au voisinage de ce point, l'interface liquide-vapeur disparaît (Cahn et Hilliard, 1957) et toute métastabilité devient impossible. Comme autour du point critique, les fonctions de transfert divergent vers l'infini au voisinage de la spinodale (ligne du point critique) (éq : 5, 6 et 7) :

$$K_T = -\frac{(\delta V / \delta P)_T}{V} \rightarrow \infty \quad (5)$$

$$\alpha_P = \frac{(\delta V / \delta T)_P}{V} = \frac{(dV / dT)}{V} + \left(\frac{dP}{dT}\right)_{K_T} \rightarrow -\infty \quad (6)$$

$$C_P = T(\frac{\delta S}{\delta T})_P = T(\frac{dS}{dT}) + TV\left(\frac{dP}{dT}\right)_{K_T}^2 \rightarrow \infty \quad (7)$$

Lorsque l'on s'approche de la spinodale, les fluctuations augmentent d'une manière anormale et la moindre fluctuation se trouve alors amplifiée (Skripov, 1974).

II.2.1.a La spinodale GL

Elle correspond à la limite de sursaturation, au-delà de laquelle le gaz devient obligatoirement liquide. La pression d'une vapeur surchauffée est forcément positive. En effet, l'organisation moléculaire et la dominance des forces de répulsion ne permettent pas de dilater un gaz (voir Imre *et al.*, 1998).

II.2.1.b La spinodale LG

Cette spinodale part du point critique et plonge dans le domaine des pressions négatives. Elle limite le domaine de persistance du liquide dans le champ de stabilité de la vapeur et au-delà. Plus un liquide devient tensile (donc pression négative importante), plus la barrière d'énergie E_b liée à la création de l'interface liquide-vapeur diminue. Cependant il existe une limite d'instabilité qui enveloppe les isochores, c'est la spinodale LG thermodynamique (Fig. 8). Le long de cette courbe, E_b s'annule et la nucléation ne peut pas être empêchée. Le liquide et le gaz forment alors un réseau connecté correspondant à la relaxation d'un liquide instable, c'est la décomposition spinodale (Debenedetti, 1996).

II.2.1.c Spinodale cinétique

La spinodale thermodynamique est une limite de stabilité thermodynamique inaccessible expérimentalement à cause de la nucléation hétérogène. La nucléation est provoquée dès qu' E_b est de même ordre que l'agitation thermique $K_B T$. L'égalité d' E_b et K_T est obtenue avant d'atteindre la spinodale thermodynamique (Blander et Katz, 1976). Une nouvelle limite appelée spinodale cinétique est alors calculée (Kiselev et Ely, 2001). Elle correspond à la limite maximale de nucléation, au-delà de laquelle E_b devient plus grande que $K_B T$ (Shmulovich *et al.*, 2009). Le calcul de la spinodale cinétique n'est pas très convaincant, et on peut simplement tracer une ligne de nucléation aux pressions négatives maximales (Frédéric Caupin : communication personnelle).

II.2.2 Calcul de la spinodale : équations d'états

Les pressions négatives de la spinodale peuvent être calculées à partir d'une équation d'état (EOS) permettant de calculer le comportement (P, V, T) des phases. Les EOS sont ajustées sur des mesures expérimentales réalisées à pressions positives et supposées extrapolables aux pressions négatives. Les prédictions des EOS en dehors de leur domaine de validité doivent toujours être étayées par des mesures expérimentales. L'EOS de [Van der Waals \(1873\)](#) modifiée par Berthelot, reste une référence pour représenter le domaine de métastabilité du liquide et du gaz et pour prédire les limites de surchauffe des fluides avec une précision raisonnable ([Temperley, 1947](#); [Eberhart, 1976](#); [Blander et Batz, 1975](#)). Van der Waals a utilisé seulement 2 paramètres ajustables a et b , où a représente les forces moléculaires attractives et b le volume incompressible occupé par la molécule du gaz, qui sont, de plus, physiquement significatives. Mais plus le nombre des variables d'états considérées dans l'équation est grand, plus l'EOS devient numériquement évoluée, plus les significations physiques sont réduites. Il existe plusieurs EOS pour différents systèmes chimiques. Par exemple pour l'eau pure l'équation la plus utilisée est celle de [Wagner et Pruss \(2002\)](#). Cette équation est la référence internationale élaborée par l'IAPWS (International Association for the Properties of Water and Steam), aussi appelée de façon abrégée 'IAPWS-95'. Cette équation contient un très grand nombre de paramètres d'état mais Wagner et Pruss (2002) ont montré que leur EOS reproduit correctement les données expérimentales disponibles sur l'eau. Cette EOS a été validée et discutée par plusieurs auteurs ([Span et Wagner, 1993](#); [Mercury et al., 2003](#); [Shmulyoich et al., 2009](#)). Dans ce travail, pour l'eau pure, on utilisera l'EOS de Wagner et Pruss.

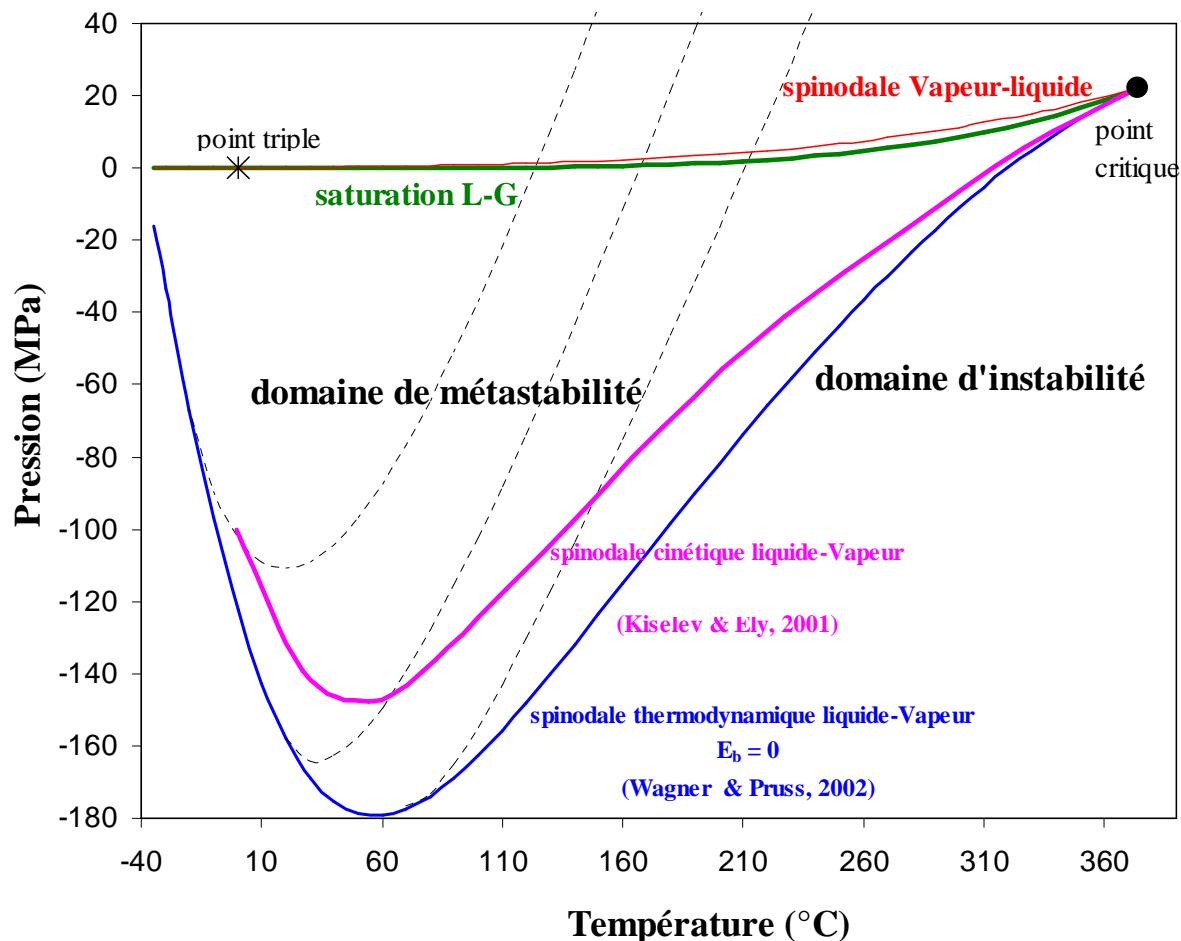


Figure 8 : Diagramme de phase PT avec les spinodales : thermodynamique en bleu et cinétique en rose. Les lignes discontinues sont des isochores.

II.2.3 Scénarii possibles sur la forme de la spinodale

Un sujet toujours d'actualité porte sur la forme de la spinodale thermodynamique. Il existe trois scénarii différents basés sur des modèles théoriques, des données expérimentales et des simulations numériques.

Modèle de la spinodale ré-entrant, proposé par Speedy (1982) (Fig 9.a). Ce modèle s'est basé sur la divergence des fonctions de transfert dans le domaine de surfusion en prenant en considération la surfusion maximale mesurée de -41°C à 1 bar. Cet auteur a proposé un changement de pente de la spinodale liquide à son intersection avec la ligne maximale de densité (TMD) (Speedy, 1982 ; Debenedetti et D'Antonio, 1986a). La spinodale remonte du domaine des $P < 0$ et atteint la température de - 45°C à 1 bar (très proche donc de la valeur maximale mesurée en surfusion). Ce modèle a été soutenu par l'extrapolation de l'EOS

IAPWS-95 de l'eau. Les isochores dans le plan PT, calculées à partir de l'EOS de l'eau changent aussi de pente à la TMD et remontent vers les pressions positives. Le modèle de Speedy n'a pas été soutenu par [Taborek \(1985\)](#). Celui-ci a utilisé la méthode calorimétrique pour observer et mesurer les taux de nucléation de la glace dans de H_2O et de D_2O en surfusion. Taborek a des mesures qui vont jusqu'à -36°C sans observer de comportement singulier vers l'infini. En fait, Taborek n'atteint pas l'éventuelle spinodale, le système pouvant passer des barrières d'énergie non nulles. De même les mesures thermodynamiques (c_p, α, \dots) sur l'eau surfondue montrent des variations rapides dont l'extrapolation semble indiquer une divergence.

Un deuxième modèle est celui de la percolation. Ce modèle considère l'eau surfondue comme un gel structuré par des liaisons hydrogènes. Des mesures par diffusion Raman ont montré que le nombre des liaisons hydrogènes « *intactes* » décroît quand la température augmente ([Teixeira, 1999](#)). Ce modèle considère de fortes augmentations des fonctions de transfert mais pas une divergence vers l'infini. Ce modèle propose alors une spinodale qui continue dans les pressions négatives et ne change de pente que si celle de TMD change aussi ([Teixeira, 1999](#)).

Un troisième modèle a été proposé par [Poole et al. \(1992\)](#). Ces auteurs ont proposé des calculs de dynamique moléculaire en utilisant un potentiel intermoléculaire de l'eau surfondue. Ils ont distingué deux types de liquides de haute (HDL) et basse (LDL) densité, responsables des anomalies de l'eau. Ces deux types de liquides sont séparés par un point critique dans le domaine des pressions positives (seuls Brovchenko et al trouvaient des pressions positives mais c'est encore débattu). D'après les travaux de [Poole et al. \(1992\)](#) la spinodale s'enfonce continuement dans le champ des pressions négatives et la TMD change de pente (Fig. 9.b). Ce modèle a été soutenu par [Yamada et al. \(2002\)](#) qui ont fait des simulations numériques basées sur la dynamique moléculaire. En fait toutes les simulations de dynamique moléculaires trouvent ce point critique liquide-liquide.

Dans ce travail, on se référera au modèle de spinodale ré-entrant de [Speedy \(1982\)](#), qui a l'avantage d'être en accord avec les prédictions de l'EOS de [Wagner et Pruss \(2002\)](#).

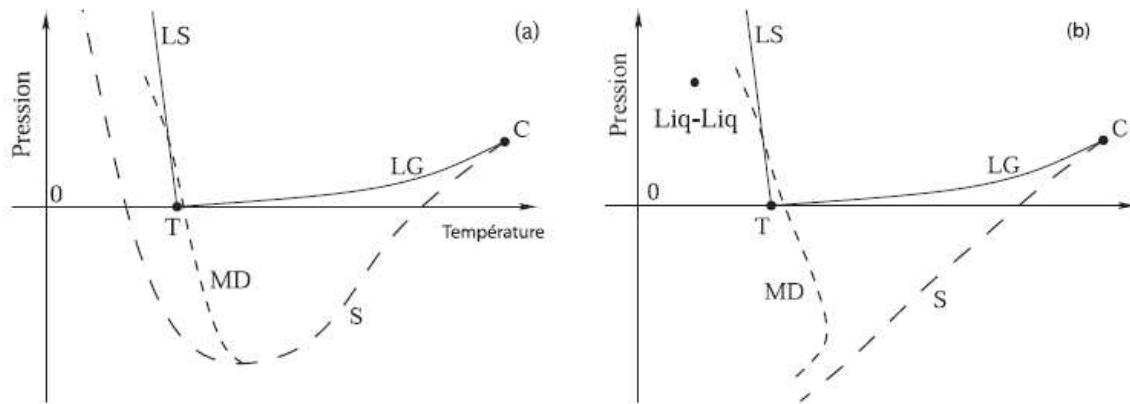


Figure 9 : Les deux formes différentes de spinodale proposées par les différents modèles : (a) ré-entrant : la spinodale remonte aux pressions positives, (b) la spinodale continue dans les pressions négatives (Herbert, 2006).

III La métastabilité : une affaire cinétique

La métastabilité est la capacité d'un état à être stable cinétiquement. La stabilité vient de la théorie cinétique des gaz, qui explique le comportement macroscopique d'un gaz à partir des mouvements des molécules. Cette théorie permet de donner une interprétation microscopique aux notions de température (l'agitation moléculaire et donc l'énergie cinétique) et de pression (des chocs moléculaires contre la paroi). Mais un système métastable n'est pas stable thermodynamiquement. Le retour à l'équilibre exige que le système franchisse une barrière d'énergie appelée énergie d'activation (notée E_b) liée à l'apparition d'une interface. Cette dernière est une barrière d'énergie nécessaire au démarrage d'un processus chimique (rompre les liaisons existantes et en former de nouvelles). Pour former une nouvelle phase vapeur, il faut d'abord avoir deux molécules, ayant l'énergie nécessaire et la bonne orientation au moment de l'impact pour se heurter avec un élan suffisant. La collision des molécules constitue un des fondements théorique de la cinétique chimique. Ce choc moléculaire exige d'abord le contact entre les nuages électroniques des molécules et favorise ensuite la dominance des forces d'attraction par rapport aux forces de répulsion entre les molécules. La variation de la vitesse d'une réaction en fonction de la température peut être décrite par la loi d'Arrhenius, qui est compatible avec la théorie des collisions et avec l'effet stérique (chaque atome occupe un espace et le rapprochement entre ceux-ci coûte de l'énergie). Elle s'exprime ainsi :

$$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{E_b}{RT^2}$$
 avec K, le coefficient de vitesse, T, la température en Kelvin, R, la constante de gaz parfait égale à $8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et E_b l'énergie d'activation (barrière d'énergie) donnée en J.mol^{-1} . Sur un intervalle de température limité, on peut supposer que E_b est indépendante de la température et on peut alors intégrer la loi d'Arrhenius en : $K = Z\rho \exp\left(-\frac{E_b}{RT}\right)$ où Z, la fréquence de collision et ρ le facteur stérique. Ces deux paramètres constituent le facteur pré-exponentiel. Cette loi montre que la valeur d' E_b a une importance prépondérante sur la vitesse des réactions. Ainsi, pour apprécier la cinétique dans les systèmes métastables, il est nécessaire de connaître la valeur d' E_b . Pour ce faire, on peut utiliser de la Théorie Classique de la Nucléation homogène.

IV La théorie classique de la nucléation homogène (CNT)

On peut considérer que c'est Gibbs qui a jeté les bases de cette théorie (1876-1878). Ce sont ensuite Becker, Döring, Farkas, Volmer, Zeldovich et d'autres qui, à partir des années 1920, lui ont donné la forme aujourd'hui connue sous le nom de Théorie Classique de la Nucléation (Mc Donald, 1962 et 1963 ; Abraham, 1974). La CNT propose un formalisme pour calculer la loi cinétique de la nucléation. Elle est basée sur la loi d'Arrhenius, c'est-à-dire qu'elle prend en compte la température comme seul facteur contrôlant la vitesse de nucléation. Un préalable au calcul du taux de nucléation est l'évaluation de la barrière d'énergie qui la contrôle. Dans la CNT, on fait l'hypothèse que l'interface liquide-vapeur n'est pas une zone de transition progressive où on passe de la densité du liquide à celle du gaz. Elle est considérée comme une frontière brutale où la densité du fluide passe du liquide au gaz. Le coût associé à la création de l'interface est alors décrit par la tension de surface σ . On considère que le nucléus a une structure homogène et que la tension interfaciale liquide-vapeur (voir §I.4.1) est égale à sa valeur macroscopique. Cette dernière hypothèse est appelée approximation de la capillarité ou de paroi mince, notée TWA. Un 2^{ème} volet de la CNT permet de calculer sur des bases statistiques la durée de vie de l'état métastable.

IV.1 Calcul de la barrière d'énergie liée à la nucléation de vapeur.

La CNT considère que la variation d'énergie libre E_b liée à la formation de petits clusters de phase vapeur dans un liquide métastable est proportionnelle à la somme des forces de volume et de surface de l'ensemble des clusters (Oxtoby et Kashchiev, 1994). Un cluster est un ensemble de monomères qui se heurtent. L'étude moderne de la nucléation a été dominée par l'approximation de paroi mince TWA (Abraham, 1974). Dans l'hypothèse de la TWA, on considère l'interface liquide-gaz comme une marche de densité (Herbert, 2006).

IV.1.1 Tension de surface

IV.1.1.a Définition

Les forces d'attraction qui s'exercent entre les molécules à la surface d'un liquide sont supérieures à celles s'exerçant au sein du liquide, du fait du moins grand nombre de molécules voisines. La tension de surface, notée σ , est définie comme la force qu'il faut appliquer le long d'une ligne perpendiculaire à la surface d'un liquide en équilibre pour provoquer l'extension de cette surface. Elle décrit le coût associé à la création de l'interface et elle est mesurée en newton par mètre (Nm^{-1}). L'existence d'une interface physique induit l'existence d'une énergie de surface, notée γ , exprimée alors en joules par mètre carré (J.m^{-2}). Lorsque l'on traite d'interface entre 2 fluides, γ et σ sont équivalents numériquement. D'un point de vue physico-chimique, la tension de surface est proportionnelle à la force de cohésion intermoléculaire du liquide (forces de Van der Waals et forces électrostatiques).

IV.1.1.b Calcul de la tension de surface

La formule recommandée par l'Association Internationale pour les Propriétés de l'eau (IAPWS, 1994) dans l'évaluation de la tension de surface pour une interface plane γ_0 en fonction de la température est (éq : 8) :

$$\gamma_T = B_0 t^\mu \cdot (1 + bt) \quad (8)$$

B_0 , b et μ sont des constantes : $B_0 = 235.8 \text{ mN.m}^{-1}$, $b = -0.625$, $\mu = 1.256$; t est la température réduite $= 1 - T/T_c$: T est la température en Kelvin, T_c la température critique ($= 647.096 \text{ K}$).

La correction de courbure permet de calculer la tension de surface pour une interface courbe, notée γ . [Tolman \(1949b\)](#) a proposé une correction (éq : 9) (correction débattue) en se basant sur la thermodynamique de la capillarité de Gibbs. Il a montré que la tension de surface diminue avec le rayon de courbure r (éq : 1).

$$\frac{\gamma}{\gamma_0} = \frac{1}{1 + 2\delta\sqrt{r}} \quad (9)$$

où δ est l'épaisseur de la région interfaciale, considérée comme constante et égale à 1 nm.

[Melrose \(1968\)](#) a montré que la tension de surface n'est appréciable que si le rayon de courbure est de dimension moléculaire. Il a donc calculé une autre équation (éq : 10), avec un paramètre δ compris entre 0.2 et 0.4 nm, de l'ordre des distances intermoléculaires dans le liquide. Les deux équations proposées donnent des résultats comparables, montrant en particulier que γ augmente quand la pression diminue ([voir Mercury et Tardy, 2001](#)).

$$\frac{\gamma}{\gamma_0} = 1 - \frac{\delta}{r} \quad (10)$$

[Kiselev et Ely \(2001\)](#) ont montré que, si l'on calcule la spinodale LG de l'eau avec l'EOS IAPWS-95, il faut prendre la valeur $\delta = -0.1 \text{ nm}$ pour rendre compte des données expérimentales sur les limites de l'eau tensile.

IV.2 Travail minimal de nucléation d'une bulle

Cette partie est inspirée principalement du livre de [Debenedetti \(1996\)](#) et de la thèse de [Mourtada-Bonnefoi \(1998\)](#).

De façon générale, "l'énergie d'activation" d'une réaction chimique sans formation de composé intermédiaire correspond à la hauteur de la "barrière énergétique" entre l'état initial (les réactifs) et l'état final (les produits). Dans le cas de la nucléation d'une bulle au sein d'un liquide, la barrière d'énergie qui contrôle la vitesse de la réaction est le coût énergétique minimal de la nucléation réversible d'une bulle de vapeur dans le liquide métastable.

Dans ce travail, on utilisera comme variable d'état l'énergie libre de Helmholtz F adaptée aux processus isothermes et isochores, tels que nos expériences de cinétique de l'eau métastable en inclusions fluides (voir Hirth *et al.*, 1970). Dans la suite, E_b signifiera la variation d'énergie libre de Helmholtz liée à la nucléation d'une bulle de vapeur dans un liquide. On rappelle : $F = U - TS$ et $dF = -PdV - SdT$, où S est l'entropie et P , V et T sont la pression, le volume et la température en Kelvin, respectivement. Pour un processus réversible isotherme, on a $dT = 0$. Il s'en suit :

$$dF = -PdV \quad (10)$$

Soit un système constitué d'une phase liquide et d'une phase vapeur. L'énergie libre de Helmholtz F de ce système est égale à la somme des énergies libres du liquide (F_L) et du gaz (F_G), plus l'énergie interfaciale γA , où γ est l'énergie de l'interface liquide-vapeur et A est la surface de cette interface.

$$F = F_L + F_G + \gamma A \quad (11)$$

La variation différentielle dF de l'énergie libre du système, liée à petite variation du rayon du nucleus de vapeur, est de la forme :

$$dF = dF_L + dF_G + d(\gamma A) \quad (12)$$

On suppose que l'énergie interfaciale γ est une constante qui ne dépend pas du rayon de la bulle de gaz ($d\gamma = 0$). On a :

$$dF = dF_L + dF_G + \gamma dA \quad (13)$$

Considérons un système à un seul constituant, l'eau. Soit N_{WL} et N_{WG} le nombre de molécules d'eau dans le liquide et dans la vapeur, respectivement. Soit μ_L et μ_G les potentiels chimiques de l'eau dans le liquide et dans la vapeur, respectivement. On a :

$$dF_L = -P_L dV_L + \mu_L dN_L \quad (14)$$

$$dF_G = -P_G dV_G + \mu_G dN_G \quad (15)$$

D'où :

$$dF = -P_L dV_L - P_G dV_G + \mu_L dN_L + \mu_G dN_G + \gamma dA \quad (16)$$

Le système est fermé et évolue de façon isochore. Cela implique :

$$V_L^0 = V_L + V_G \quad \text{soit} \quad dV_L = -dV_G \quad (17)$$

$$N_L^0 = N_L + N_G \quad \text{soit} \quad dN_L = -dN_G \quad (18)$$

La variation infinitésimale d'énergie libre liée à un petit accroissement du rayon du nucleus de vapeur devient :

$$dF = - (P_G - P_L) dV_G + (\mu_{WG} - \mu_{WL}) dN_G + \gamma dA \quad (19)$$

Calculons le coût énergétique ΔF de la nucléation réversible d'une bulle de vapeur sphérique de rayon r dans un liquide métastable.

Le système est initialement constitué d'un liquide formé de N_L^0 molécules d'eau qui occupent le volume V_L^0 à la pression P_n . Il évolue vers un assemblage diphasique constitué d'un liquide formé de N_L molécules à la pression P_L , et d'une vapeur constituée de N_G molécules à la pression P_G .



L'énergie libre initiale du système est :

$$F_0 = -P_n V_L^0 + \mu_L^0 N_L^0 \quad (20)$$

Après nucléation, l'énergie libre du système devient :

$$F = -P_L V_L - P_G V_G + \gamma A + \mu_L N_L + \mu_G N_G \quad (21)$$

En remplaçant V_L^0 par $V_G + V_L$ et $N_L^0 = N_L + N_G$, il vient :

$$F_0 = -P_n (V_L + V_G) + \mu_L^0 (N_L + N_G) \quad (22)$$

$$\Delta F = F - F_0 = -P_L V_L - P_G V_G + \gamma A + \mu_L N_L + \mu_G N_G + P_n (V_L + V_G) - \mu_L^0 (N_L + N_G) \quad (23)$$

D'où l'expression qui donne ΔF , le coût énergétique de la nucléation réversible d'une bulle de vapeur :

$$\Delta F = F - F_0 = -V_L (P_L - P_n) - V_G (P_G - P_n) + \gamma A - (\mu_L - \mu_L^0) N_L - (\mu_G - \mu_L^0) N_G \quad (24)$$

Pour une vapeur de forme sphérique, on a :

$$V_G = \left[\frac{4\pi r^3}{3} \right] \quad (I-25a) \quad dV_G = d \left[\frac{4\pi r^3}{3} \right] = 4\pi r^2 dr \quad (25)$$

$$A = \left[4\pi r^2 \right] \quad (I-26a) \quad dA = d \left[4\pi r^2 \right] = 8\pi r dr \quad (26)$$

D'où :

$$\Delta F = -V_L (P_L - P_n) - \frac{4}{3} \pi r^3 (P_G - P_n) + 4\pi r^2 \gamma - (\mu_L - \mu_L^0) N_G + (\mu_G - \mu_L^0) N_G \quad (27)$$

IV.2.1 Minimisation de ΔF

Il existe une valeur de r , appelée rayon critique et notée r^* , pour laquelle la différentielle de l'énergie libre de nucléation s'annule. La pression du nucléus critique est notée P_G^* .

$$dF = 0 \quad (28)$$

Si l'on explicite dF en fonction de r , on obtient :

$$dF = -4\pi r^2 (P_G - P_L) dr + (\mu_G - \mu_L) dN_G + 8\pi \gamma r dr \quad (29)$$

Le travail de formation d'un embryon de taille quelconque dépend de 2 paramètres indépendants : son rayon et sa pression interne P_G . La condition $dF=0$ qui définit le rayon critique r^* implique l'annulation des 2 termes :

$$[-4\pi r^{*2}(P_G^* - P_L) + 8\pi\gamma r^*] = 0 \quad (30)$$

$$(\mu_G^* - \mu_L) = 0 \quad (31)$$

Ces 2 termes expriment respectivement l'équilibre mécanique (éq : 30) et l'équilibre chimique (éq : 31) entre le nucléus de gaz et le liquide à l'équilibre.

On retrouve dans la condition (I-30) la loi de Laplace, qui relie le différentiel de pression entre un liquide et un gaz séparés par une interface courbe et r , le rayon de courbure de l'interface.

$$r^* = \frac{2\gamma}{(P_G^* - P_L)} \quad (32)$$

On peut considérer que la nucléation d'un embryon de taille critique n'entraîne pas la relaxation immédiate du liquide. La pression au sein du liquide est peu modifiée par la présence de nucléi de vapeur ($P_L \approx P_n$). De même, $\mu_L \approx \mu_L^0$. L'équation (27) devient :

$$\Delta F^* \approx \frac{4}{3} \pi r^* \gamma_3^3 (P_G^* - P_n) + 4 \pi r^* \gamma_2^2 \gamma + (\mu_G^* - \mu_L) N_G \quad (33)$$

(1)
(2)

En tenant compte de la condition (I-30) qui définit la formation de l'embryon critique, On obtient :

$$\Delta F^* \approx r^* 2 \left[\frac{4}{3} \pi r^* (P_G^* - P_n) + 4 \pi \gamma \right] \quad (34)$$

En remplaçant r^* par sa valeur (éq : 32), on obtient :

$$\Delta F^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(P_L - P_G^*)^2} \quad (35a)$$

Reprendons l'équation (I-27) qui exprime ΔF , le coût énergétique de la nucléation réversible d'une bulle de vapeur.

$$\Delta F = -V_L (P_L - P_n) - \frac{4}{3} \pi r^3 (P_G - P_n) + 4 \pi r^2 \gamma (\mu_L - \mu_L^0) N_G + (\mu_G - \mu_L^0) N_G \quad (35b)$$

De façon simplifiée, on peut considérer que l'équation (33) qui donne l'expression de ΔF^* , l'énergie minimale de la formation réversible d'un embryon critique, est valable quel que soit la taille de l'embryon.

$$\Delta F \approx \frac{4}{3} \pi r^3 (P_G - P_n) + 4 \pi r^2 \gamma + (\mu_G - \mu_L) N_G \quad (36)$$

D'après la loi des gaz parfaits à l'échelle microscopique, on a : $P_G V_G = N_G kT$ Par ailleurs :

$$\mu_G = \mu^\circ + kT \ln P_G \quad (37a)$$

$$\mu_G \approx \mu^\circ + kT \ln P_G^* \quad (37b)$$

Le travail de formation d'un embryon comporte, de façon simplifiée, 3 termes (Fig.10) :

(1) l'énergie libre d'évaporation qui correspond aux forces de volume $\frac{4\pi r^3}{3}(P_G - P_n)$. Ce

terme décroît continument.

(2) l'énergie nécessaire au maintien de l'interface liquide-vapeur $4\pi r^2\gamma$, c'est-à-dire son coût énergétique. Ce terme croît d'une manière continue.

(3) l'énergie de sursaturation $(\mu_G - \mu_L) N_G$ soit $\frac{4}{3} \pi r^3 P_G \ln \frac{P_G}{P_G^*}$. Ce terme est positif pour

$r < r^*$ et négatif au-delà.

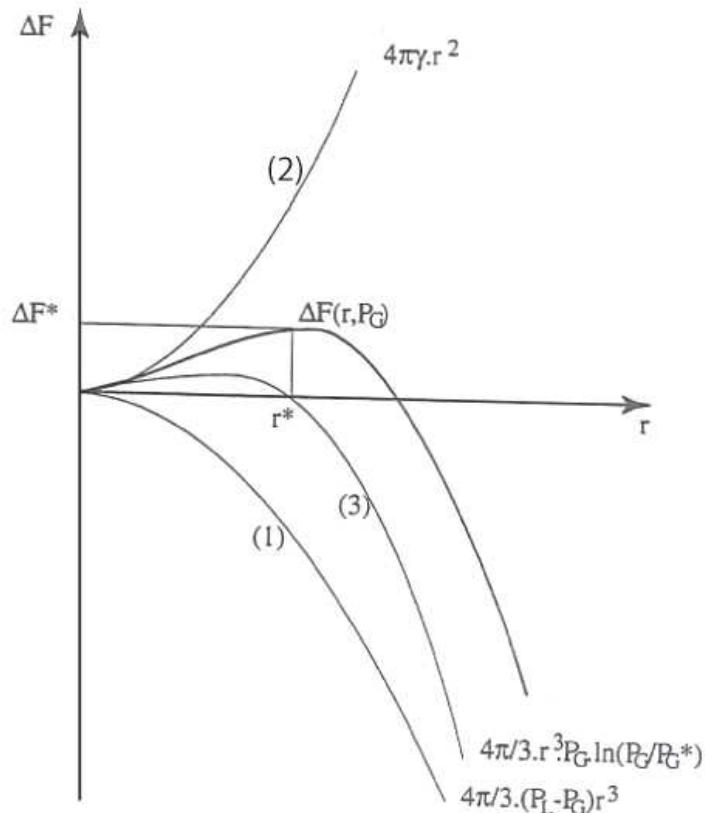


Figure 10 : Le travail de formation ΔF d'un nucléus gazeux de rayon r et de pression interne P_g dans liquide est la somme de trois composantes (1) l'énergie libre d'évaporation ; (2) l'énergie de la formation d'une interface liquide-gaz; (3) l'énergie de sursaturation. Ce travail de formation possède un maximum correspondant au travail de formation ΔF^* d'un nucléus de taille critique r^* en équilibre thermodynamique instable avec le liquide (Mourtada-Bonnefoi, 1998).

La figure 10 montre l'évolution de ΔF en fonction de r :

- pour $r < r^*$: on a une fonction croissante et décroissante au-delà. Tout nucleus de rayon plus petit que la valeur critique doit augmenter son énergie pour croître, en pratique il se dissout.
- Pour $r = r^*$: lorsque l'embryon atteint la taille critique l'énergie de sursaturation devient nulle : la barrière d'énergie de l'embryon critique résulte du bilan des seules forces de volume et de surface (Swanger et Rhines, 1972 ; Baidakov, 1997 ; Schmelzer, 2002, 2003 et 2005).
- Pour $r > r^*$: Au-delà du rayon critique, l'énergie de sursaturation est négative, la barrière d'énergie nécessaire à la croissance de l'embryon diminue. L'embryon croît alors spontanément.

Notez qu'autour de r^* l'évolution de ΔF est très lente, cela est lié à une relation étroite entre le changement de rayon de la bulle et le changement de son nombre de molécules lui-même fonction de la viscosité de liquide. D'après [Blander et Katz \(1975\)](#), quand le rayon de la bulle se réajuste rapidement avec les forces mécaniques, on obtient l'équilibre mécanique seulement. Mais si l'évaporation des molécules de liquide est plus rapide que le réajustement de rayon, seul l'équilibre chimique est assuré.

IV.2.2 Limites de la CNT avec approximation de paroi mince

Ce modèle, qui néglige l'épaisseur de l'interface devant le rayon de la bulle, a deux inconvénients principaux : il ne prévoit pas de spinodale puisque E_b tend vers 0 quand $P \rightarrow \infty$ mais ne s'annule jamais ([Schmelzer, 2002](#)). La CNT ne prévoit pas de domaine PT d'instabilité. Ensuite, ce modèle n'est pas valable pour des germes de nucléation dont la taille est nanométrique, c'est-à-dire devient proche de l'épaisseur de l'interface liquide-vapeur, qui est comprise entre 0.4 et 1 nm ([Maris, 2006](#)). Il existe un modèle de densité plus récent, qui corrige les défauts de la TWA, c'est celui de la densité fonctionnelle.

IV.2.3 Modèle de la densité fonctionnelle (DFT)

La DFT a été appliquée à l'étude de la nucléation de la phase solide dans le fluide métastable ([Maris, 2006](#)). La DFT représente un outil informatique utile pour étudier les propriétés de liquides non homogènes quantiques, particulièrement pour de grands systèmes. Ce modèle met en relation l'énergie libre de système à la densité des particules dans le fluide et fournit un bon compromis entre l'exactitude et le calcul informatique ([Ancilotto et al., 2005](#)). Cette théorie prend en compte l'existence de la P maximale (pression à la spinodale) où $E_b = 0$ et considère la "non homogénéité de la densité à l'interface. Il supprime donc l'approximation d'une interface brutale et nette entre les deux fluides ([Caupin, 2005](#)). Le calcul de ce modèle a été détaillé par plusieurs auteurs ([Cahn et Hilliard, 1958](#) ; [Caupin, 2005](#) ; [Ancilotto et al., 2005](#) ; [Maris, 2006](#)). [Cahn et Hilliard \(1958\)](#) ont démontré que la largeur de l'interface augmente avec de la température. Elle devient infinie lorsqu'on s'approche de la température critique. Lorsque la température (T) est juste au-dessous de la température critique (T_c), l'énergie interfaciale libre est proportionnelle à $(T_c - T)^{3/2}$.

D'après [Maris \(2006\)](#), un grand avantage de cette approche considère que, même en l'absence de nucléation, il y a une pression négative maximale qu'un liquide peut supporter, c'est la pression à la spinodale. Autrement dit, la DFT ne prévoit pas une barrière empêchant la nucléation à la spinodale.

IV.3 Aspect statistique : taux de nucléation

Ici, je présente uniquement quelques définitions de taux de nucléation, inspirées de [Blander et Katz, \(1975\)](#) et de [Cole, \(1976\)](#). Le traitement statistique des données expérimentales et leur interprétation en termes du calcul de taux de nucléation sont détaillés dans le chapitre IV sous forme d'articles.

La théorie cinétique de la nucléation a été développée pour répondre à la question ‘quand un liquide métastable va-t-il bouillir ?’ ([Cole, 1976](#)). Pour ce faire, [Abraham \(1974\)](#) a proposé un modèle phénoménologique simple permettant de rendre compte des processus physiques essentiels régissant la nucléation. Dans notre cas, nous considérons la nucléation de vapeur au sein d'un liquide métastable. Le modèle est basé sur l'existence dans le liquide d'agrégats de molécules (= clusters en anglais) dont les distances intermoléculaires sont comparables à celles d'une vapeur. Ces nucléi sont constitués par quelques molécules ayant un niveau d'énergie considérablement supérieur à la moyenne des molécules du liquide. Dans le cas de l'eau, caractérisée par une très faible pression de saturation, ces nucléi forment des trous de taille nanométrique dans le liquide. Ces agrégats de molécules constituent un complexe activé, caractérisé par une énergie d'activation ([cf. Cole, 1976](#)). Pour que la vapeur nucléée, il faut que certains clusters franchissent la barrière d'énergie ΔF^* au-delà de laquelle leur croissance sera spontanée.

Un concept essentiel pour appréhender la nucléation est que la population des embryons présents dans le liquide sursaturé ont une distribution en fonction de leur taille qui est de type Boltzmann ([Hirth et al., 1970 ; Mac Donal, 1974](#)) :

$$N_g = N_0 e^{-\frac{\Delta F_g}{kT}} \quad (38)$$

où N_g est le nombre d'agrégats constitués de g molécules dans le liquide, N_0 le nombre total de molécules dans le liquide et ΔF_g est la barrière d'énergie qui contrôle la nucléation de type d'agrégats. Appliquée aux embryons sphériques de rayon r , la formule devient :

$$N_r = N_0 e^{-\frac{\Delta F_g}{kT}} \quad (39)$$

Ecrite sous la forme $\frac{N_r}{N_0} = e^{-\frac{\Delta F_g}{kT}}$, la relation devient une loi de probabilité de former des

embryons de taille r dans le liquide à la température T . Par définition, la population des embryons de taille r est dite stationnaire si les propriétés statistiques de la distribution (espérances mathématiques) ne varient pas en fonction du temps. En pratique, la croissance des bulles ou leur disparition sont obtenues respectivement par l'évaporation ou la condensation des molécules à l'interface liquide-gaz. N_r est donc égal à la différence entre le le nombre de molécules qui passent à l'état liquide et le nombre de celles qui se condensent pendant un intervalle de temps donné. N_r dépend de la température et des contraintes hydrodynamiques. Ces contraintes sont imposées par la viscosité de liquide. A partir de la relation (39), on définit le taux de nucléation J_r comme étant le nombre d'embryons de rayon r formés dans le liquide par unité de volume et par unité de temps est appelé, définit comme suit :

$$J_r = J_0 \exp\left(-\frac{\Delta F^*}{K_b T}\right) \quad (40)$$

L'approche statistique de la nucléation a été développée en 1939. Elle a été focalisée sur la compréhension suivante pourquoi la concentration des clusters est distribuée suivant leurs tailles ? (Abraham, 1974). La CNT fait appel à l'hypothèse d'une distribution stationnaire de la taille des nucléi. Cette hypothèse est valable si la durée nécessaire à l'établissement du régime stationnaire est très inférieure à la durée de vie du liquide. Le taux de nucléation J correspond à la croissance spontanée des bulles au-delà de leurs rayons critiques. (Fig. 10). Le taux de nucléation peut être vu comme un flux de distribution de nucléus de taille critique n , qui suit la loi d'Arrhenius. Hirth et al. (1970) ont proposé un calcul de n sous la forme de :

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{\Delta F^*}{K_b T}\right) \quad (41)$$

où n_0 est la concentration des molécules dans le liquide et K_b la constante de Boltzmann. Cette relation de n exprime une probabilité de formation de nucléus est peut être substitué à une équation de taux de nucléation J par unité de temps et unité de volume :

$$J = J_0 \exp\left(-\frac{\Delta F^*}{K_b T}\right) \quad (42)$$

J_0 est un facteur pré-exponentiel, dont la signification physique est très difficile à estimer ([Maris, 2006](#)).

Dans les systèmes à volume connu, le taux de nucléation peut être calculé à partir de la durée de vie moyenne de la métastabilité, notée τ et J s'écrit :

$$J = \frac{1}{\tau V} \quad (43)$$

τ suit une loi de fiabilité (ou de survie), qui est largement utilisée pour caractériser le comportement des matériaux. C'est une loi de décroissance exponentielle. Dans l'Annexe 1, un rappel sur des lois statistiques indispensables pour la compréhension de la loi de survie.

V Bilan expérimental sur la métastable

Les expériences sur la métastabilité ont commencé depuis le 17^{ème} siècle. Huygens le premier (1662) a renversé une fiole remplie d'eau dans un récipient contenant de l'eau, le tout est mis une cloche à vide. La pompe a aspiré l'air du récipient et l'eau s'est trouvée alors sous sa pression de vapeur. L'eau au sommet de la fiole subit des tractions entre l'eau dans la surface libre de récipient et celle du haut de la fiole ([Hayward, 1971](#); [Apfel, 1972](#); [Kell, 1983](#); [Imre and Van Hook, 1998](#)). Cette eau liquide est donc métastable. Plus tard, Berthelot en 1850 a utilisé de l'eau en tube scellé (vase de Berthelot), la densité de l'eau étant contrôlée par le degré de remplissage du tube. Le tube scellé est chauffé jusqu'à expansion de l'eau dans tout le tube, et de manière à dissoudre les microbulles de gaz adsorbées sur les parois. Berthelot a ainsi mesuré une nucléation de -5 MPa à 18°C ([Berthelot., 1850](#)). Différents travaux ont par la suite cherché à atteindre les degrés extrêmes de métastabilité de l'eau, que se soit en surfusion, en surchauffe ou sous tension. Il faut principalement éliminer les causes de nucléation hétérogène, en utilisant des liquides ultra purs comme l'eau « ELGA » ; des liquides cryogéniques, qui ont la capacité de dissoudre les impuretés ; en réduisant également

le volume du fluide (Maris, 2006). Dans le volume macroscopique, la probabilité de produire des défauts liés à la géométrie locale de la surface (par exemple une fosse conique) est plus forte. Un état de surface parfait des parois au contact du fluide est indispensable, mais la moindre irrégularité de surface, même de taille nanométrique, peut catalyser la nucléation. Turnbull (1949, 1950) a mélangé intimement du mercure pur avec du pétrole. Les gouttelettes de mercure de $\sim 3.8\mu\text{m}$ ainsi formées ont gelé à des températures comprises entre -98° et -100°C . Les forces atomiques entre le mercure et le pétrole sont plus faibles que les forces entre les atomes de mercure lui-même, la nucléation hétérogène est donc en ce cas improbable.

Mais d'autres méthodes, magnétiques ou électrostatiques, génèrent de l'eau métastable loin de toute paroi, et donc permettent de minimiser la nucléation. Caupin et Herbert (2006) ont fait une revue complète de toutes les méthodes expérimentales utilisées pour étudier les fluides métastables : la centrifugation, la nucléation par laser, le chauffage pulsé, les tubes capillaires, la nucléation hydrodynamique, la méthode des gouttes, les ondes acoustiques, et les inclusions fluides. Ces méthodes sont statiques ou dynamiques, la plupart d'entre elles soumettent les fluides à des pressions anisotropes (Imre *et al.*, 1998). Dans la suite, je parlerai des 3 derniers types d'expériences, et particulièrement de la méthode des inclusions intraminérales.

V.1 Expériences de surchauffe

V.1.1 Méthode de gouttes

Cette technique a été utilisée pour surchauffer un liquide se déplaçant dans un gradient de température contrôlée. Elle consiste à introduire des gouttes de liquide volatil dans le fond d'une colonne contenant un liquide non miscible et plus dense. Les gouttes chauffées montent, sous l'effet d'un gradient de température assuré par un serpentin qui enveloppe la colonne. Ces gouttes augmentent de taille, dépassent leur point d'ébullition, jusqu'à atteindre leurs limites de surchauffe et elles explosent (Skripov et Kukushkin, 1961; Skripov, 1974; Blander et Katz, 1975 ; Angell, 1982). Les gammes de surchauffe obtenues par cette méthode sont très variables. Apfel (1980) a surchauffé l'eau jusqu'à de 302°C à 1bar.

V.1.2 Expériences en tension

V.1.2.a Cavitation acoustique

Cette technique consiste à envoyer une onde ultrasonore de grande amplitude (1 MHz), focalisée dans un petit volume de liquide ($100\mu\text{m}^3$). L'onde est émise par une céramique piézo-électrique hémisphérique immergée dans un grand volume de liquide. La focalisation se fait pendant un temps très court (100 ns) et loin de toutes parois. Cette méthode a l'avantage de permettre une cavitation homogène très reproductible. Mais malgré les petits volumes des fluides mis sous tension, cette méthode n'a permis d'atteindre que des tensions de -26 MPa à 0°C et -16 MPa à 80°C (Herbert, 2006), loin des limites reconnues de l'eau tensile. Cette technique a été largement utilisée dans l'étude de liquides quantiques tels que l'hélium (Caupin et Balibar, 2001).

V.1.2.b Méthode isochore : les inclusions fluides

La méthode est isochore, adaptée de la méthode du tube de Berthelot (1850), mais à une échelle micronique. Les inclusions fluides sont des micro-volumes de fluide piégés dans une matrice minérale. Dans les cristaux naturels, on trouve des microinclusions remplies de fluides variés : solutions aqueuses, gaz (CO₂, CH₄, N₂), hydrocarbures. Des inclusions aqueuses intracristallines peuvent être synthétisées au laboratoire. L'eau en inclusions a montré une capacité à résister à de grandes tensions pendant des temps très longs (Roedder, 1967 ; Green *et al.*, 1990 ; Shmulovich *et al.*, 2009). Ici, je vais seulement citer quelques gammes de tensions enregistrées pour l'eau en inclusions fluides. Les inclusions fluides couvrent une large gamme de domaine de pressions négatives et la mesure record de métastabilité enregistrée dans une inclusion fluide d'eau pure est de -140 MPa à 42°C (Zheng *et al.*, 1991). La figure.11 présente quelques pressions négatives obtenues dans les inclusions fluides d'eau pure comparées à celle des ondes focalisées (Herbert, 2006) et de la méthode des gouttes d'eau de Skripov. La majorité des données d'inclusions fluides publiées à ce jour sur le comportement de l'eau métastable en inclusions a été interprétée à l'aide de l'EOS Wagner et Pruss (2002). Dans ce travail, nous resterons donc en cohérence avec ces interprétations. On se référera aux papiers de Mercury *et al.* (2003) et Schmulovich *et al.*

(2009) pour une discussion détaillée sur la pertinence de l'IAPWS-95 dans le domaine de l'eau tensile.

Alvarenga et al. (1993) ont confirmé la pression négative de -100 MPa à 20°C dans une inclusion fluide synthétique, en mesurant *macroscopiquement* la vitesse du son dans le fluide sous tension par la diffusion Brillouin.

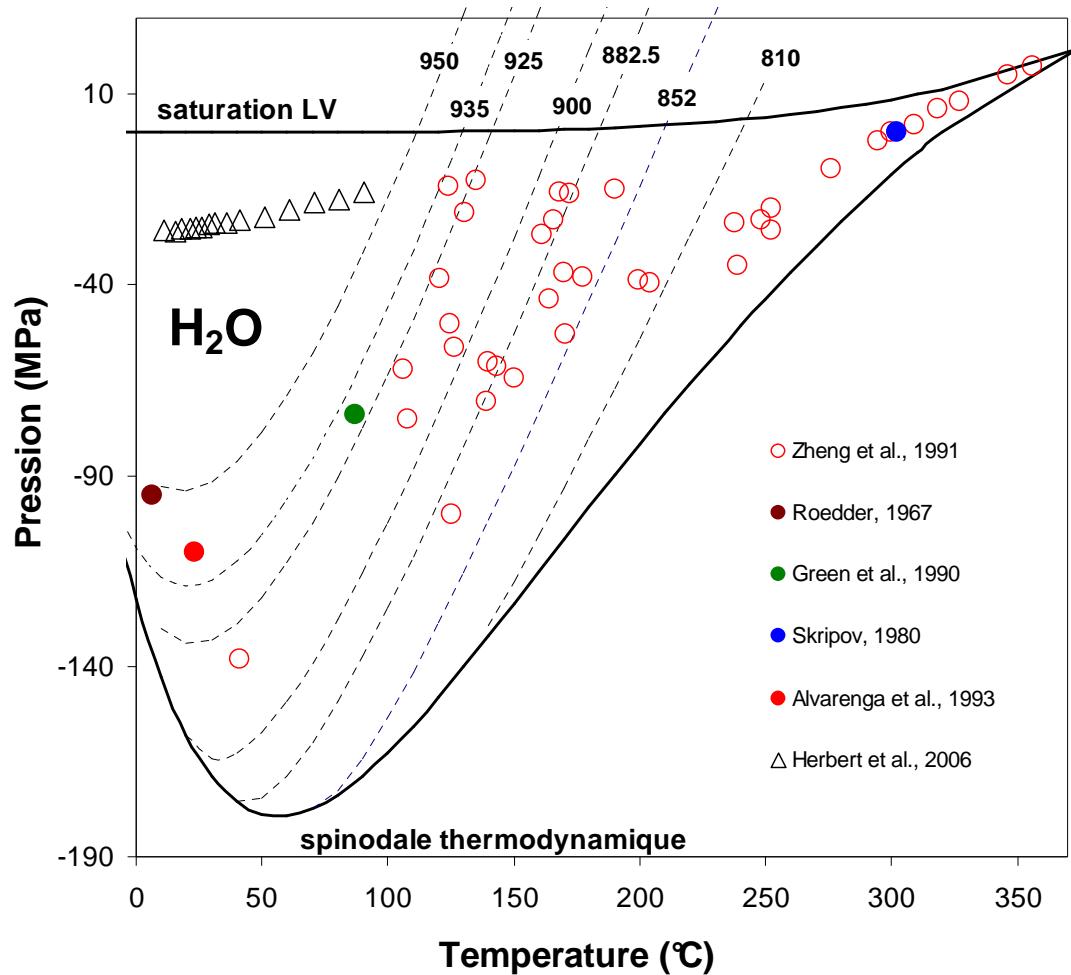


Figure 11 Quelques exemples des limites de l'eau pure tensile obtenus par trois méthodes : la méthode de la goutte (cercle bleu ; Skripov (1980), les ondes focalisées (triangle). Les autres cercles sont des pressions de nucléation maximales obtenues dans des inclusions fluides synthétiques. Les lignes pointillées sont les isochores. Les chiffres hauts sont les densités exprimées en kg/m^3

VI Pourquoi s'intéresser à la métastabilité ?

VI.1 Métaстabilité dans le milieu naturel

Le projet ANR « SURCHAUF » dans lequel s'inscrit cette thèse, a été entièrement consacré à l'étude du rôle en milieu naturel des solutions aqueuses métastables. Mais, cet état exotique et mystérieux, pourtant présent dans les systèmes naturels terrestre et extra-terrestre aux faibles et basses températures, est souvent méconnu et ignoré. La capillarité dans les sols sous-saturés (Pettenati *et al.*, 2008), la stabilité de solutions aqueuses dans les environnements hyper-arides (déserts, planète Mars) (Meslin *et al.*, 2006 ;Jouplet *et al.*, 2007 ; Milliken *et al.*, 2007), les injections de solutions hydrothermales dans des zones de flux thermique élevé tels que les geysers (Ramboz *et al.*, 1988 ;Ramboz et Danis, 1990), l'explosivité des magmas hydratés (Thiéry et Mercury, 2009 a et b) et l'état physique de l'eau dans la croûte profonde (Shmulovich et Graham, 2004) , sont les phénomènes naturels où cette métastabilité pourrait jouer un rôle.

La métastabilité est aussi présente dans différents domaines de la vie, et ses capacités d'explosion (la nucléation) peuvent avoir des effets neutres ou bénéfiques. Mais dans d'autres cas, l'explosion est très violente et les effets en sont catastrophiques.

VI.2 Métaстabilité et nucléation au quotidien

La métastabilité est présente dans notre quotidien. Par exemple, lorsque l'on fait chauffer une casserole d'eau; on peut durant un certain temps, observer de la vapeur d'eau sans qu'il y ait une ébullition. La température dans la casserole est plus importante sur les bords. L'eau circule par convection des bords vers le centre de la casserole. Les bords de la casserole sont des surfaces imparfaites, propices à des nucléations hétérogènes. Ainsi l'eau au centre de la casserole reste plus longtemps métastable et retourne à la stabilité par simple immersion d'une petite cuillère. De la même façon, on peut faire de l'eau (ou du café, en ajoutant un petit morceau de sucre) métastable dans le four à micro-onde. Il existe un danger lorsque l'on fait

sortir l'eau métastable du micro-ondes et qu'elle peut nucléer au moindre choc thermique et exploser. Si la personne ne prend pas des précautions, l'ébullition de l'eau peut causer des graves brûlures.

VI.3 Effets bénéfiques de la métastabilité et de la nucléation

L'eau surchauffée est largement utilisée comme une phase chromatographique mobile (Smith, 2002 ; Coym et Dorsey, 2004). Elle permet d'extraire les hydrocarbures des shales bitumineux (Ogunsola et Berkowitz, 1995) et les huiles essentielles de plantes comme le romarin. Elle est aussi utilisée pour la remédiation des sols. Une eau surchauffée à 250°-270°C pendant 35 min permet d'extraire les herbicides et de convertir un sol stérile en un sol fertile. L'eau surchauffée est appelé le solvant vert car c'est le moyen le plus propre, rapide, écologique et moins couteux pour les extractions (Chienthavorn and Su-in, 1999; Smith, 2006 ; Chienthavorn et Su-in, 2006). Elle sert aussi à ôter les lipides des aliments et à les conserver sans changer leur goût (Rzoska et al., 2010). Dans l'industrie, on peut utiliser la métastabilité pour contrôler la résistance mécanique des matériaux. Par exemple, dans l'industrie des plastiques, le matériau est considéré comme un liquide. Le plastique est « métastabilisé » afin de contrôler son élasticité (Fisher, 1948).

Enfin, l'eau surchauffée dans le sol de zones non saturées, limite le réchauffement climatique lié aux gaz à effet de serre, car elle pompe le CO₂ dans l'atmosphère (Lionel Mercury : communication personnelle).

VI.4 Effets gênants de la métastabilité et de la nucléation

Dans certains cas, la nucléation dans un liquide métastable peut être explosive et provoquer des dégâts catastrophiques (Blander et Katz, 1975 ; Reid, 1976 ; Schmelzer, 2005).

➤ *Dans les procédés industriels* : les effets destructeurs liés à des états transitoires d'eau métastable sont observés par exemple en métallurgie, en faisant couler un métal chaud sur une surface froide. Aussi, dans l'industrie de la bière et des boissons gazeuses, on cherche à contrôler la mousse et la dépressurisation brutale, et donc la nucléation (Swanger and Rhines, 1972). En plus, dans l'industrie de l'énergie nucléaire, la nucléation, lors de la première

condensation de vapeur polluée avec du chlorure de sodium, peuvent provoquer de violentes explosions dans les réacteurs nucléaires ([Fisher, 1976](#); [Blander and Katz, 1973](#); voir aussi le chapitre 1 du livre de [Debenedetti \(1996\)](#), qui contient aussi d'autres références)

- *Dans l'hydraulique, les fluides cryogéniques ...* : la nucléation peut causer la destruction de matériels. Par exemple dans les propulseurs (hélices) de bateau, la nucléation peut générer des flashes lumineux (appelés sonoluminescences) et provoquent des érosions des surfaces indiquant des températures de quelques milliers de degrés ([Herbert, 2006](#)). Le même phénomène est aussi observé dans les turbines hydrauliques, dans les générateurs de son et dans les systèmes cryogéniques. De même, le transport des gaz naturels liquéfiés dans des zones à forte chaleur peut engendrer des accidents graves.
- *Chez les êtres humains* : un exemple bien connu est celui du plongeur, qui remonte très vite des grandes profondeurs vers la surface. Le sang n'a alors pas le temps de s'équilibrer et bout en arrivant à la surface, ce qui provoque la mort du plongeur s'il n'est pas mis en caisson hyperbare ([Swanger and Rhines, 1972](#)).
- *Dans le règne animal* : par exemple, certaines espèces de crevettes (*Alpheus heterochaelis*) ont une grosse pince à détente. L'ouverture et la fermeture ultra rapide de cette pince permet de provoquer la nucléation de l'eau. Elle s'exprime par un claquement sonore qui peut atteindre 200 décibels lorsque la population est importante ([Caupin et Herbert, 2006](#)). Les crevettes utilisent ce phénomène comme un système de communication et d'alarme ce qui rend parfois la pêche difficile.
- *Dans le règne végétal* : les plantes ou les arbres puisent l'eau et les substances minérales dans le sol. Ces nutriments sont apportés dans la sève brute via les canaux du xylème, depuis les racines jusqu'à des hauteurs parfois vertigineuses. Le moteur de l'ascension est l'énergie solaire, qui permet d'évaporer l'eau liquide arrivant aux feuilles. Ainsi la sève brute est aspirée (par capillarité) depuis le haut de l'arbre et se trouve dans un état métastable. La remontée de la sève peut être empêchée par différents obstacles dont la nucléation. [Cruziat et Tyree \(1990\)](#) ont notamment montré par des expériences que la nucléation provoque la sécheresse des végétaux ([Pokman et al., 1995](#) ; [Tyree et Zimmermann, 2002](#)).

VII Conclusion

L'ensemble des données de la littérature montre que les gammes de métastabilité sont très variables et dépendent de la technique expérimentale utilisée. La méthode des inclusions fluides a été reconnue propre à atteindre des niveaux de métastabilité très élevés dont les limites théoriques sont encore débattues (Poole *et al.*, 1992 ; Franzese et Stanley, 2007). La métastabilité dans les inclusions fluides est facilement mesurée grâce à la microthermométrie. Cependant aucune étude n'a mesuré d'une manière extensive les gammes de surchauffe (hypertension !) dans les inclusions fluides. La métastabilité est un état transitoire et sa durée de vie est limitée, et la nucléation parfois explosive y met fin. La CNT propose un formalisme pour calculer la loi cinétique de la nucléation et déduire un temps de vie de l'eau métastable. Il existe seulement deux études sur la durée de vie de l'eau tensile dans les inclusions fluides (Zheng *et al.*, 1991 ; Takahashi *et al.*, 2002). Mais le manque de crédibilité de certains protocoles expérimentaux, le nombre très limité de mesures rendaient ces travaux peu concluants.

Le chapitre suivant expose les différentes méthodes de synthèse des inclusions fluides, dont celles utilisées pour le projet, avec leurs avantages, leurs inconvénients et leurs caractéristiques.

Inclusions fluides et microthermométrie

