Les changements de phase du corps pur : quelques compléments...

Retards aux changements d'état :

La surfusion :
On peut parfois observer un corps à l'état liquide à une température inférieure à sa température de solidification.. Pour aboutir à cet état particulier, dit **métastable**, le refroidissement aura été généralement effectué selon certaines conditions : absence d'impuretés et de vibrations, de germes de cristallisation (cristal solide, poussières...) etc...

Ce phénomène peut s'observer notamment pour le phosphore, de température de fusion $T_f = 44$ °C sous une pression P = 1 bar. On peut facilement refroidir le phosphore, à l'état liquide, jusqu'à 35°C sans déclencher de solidification.
Pour faire cesser cette surfusion, l'introduction d'un germe de cristallisation (cristal de phosphore solide) ou un choc suffisent : en touchant le phosphore à l'état surfondu avec une baguette qui a été préalablement mise en contact avec du phosphore solide, il apparaît une propagation très rapide du phénomène de solidification, à partir du germe cristallin ainsi introduit.
Le phénomène étant très rapide, il est adiabatique : l' énergie dégagée par la solidification n'a pas le temps d'être évacuée à l'extérieur, elle sert donc à chauffer le système. Si la température initiale n'est pas suffisamment basse, seule une fraction du liquide va se solidifier, la température finale de la transformation est alors la température de fusion $T_f = 44$ °C.

Il existe de nombreux autres exemples de surfusion, le plus courant se manifestant par les **pluies verglaçantes** : selon les conditions météorologiques, il arrive parfois que le sol soit à une température inférieure à 0°C, alors que les couches atmosphériques sont à une température plus élevée. Ces masses d'air, relativement chaud, donc chargées d'humidité peuvent, lors de la rencontre d'un front froid, précipiter. Des gouttes de pluie vont alors se former puis tomber.
Durant leur chute, elles sont amenées à traverser les couches d'air proches du sol, très froides, leur température devenant alors inférieure à 0°C, bien qu'elles conservent l'état liquide : elles sont alors en surfusion. A l'arrivée au sol , le choc de ces gouttes déclenche leur solidification immédiate sous forme d'une croûte de glace...

Enfin, une belle et triste histoire, celle des chevaux du lac Ladoga : durant l'hiver 1943, les combats faisaient rage sur le front russe. On raconte qu'une harde de chevaux, effrayée par les incendies allumés par les bombardements, se serait jeté dans un lac qui se trouvait malheureusement en état de surfusion. Le choc du troupeau aurait alors brutalement déclenché sa solidification, retenant les chevaux prisonniers des glaces... Un témoin affirme avoir pris des photographies, mais les avoir perdues... Légende ou réalité, c'est un exemple marquant du phénomène de surfusion.

Mais ces retard au changement d'état existent aussi pour les équilibres liquide-vapeur :

Retard à la condensation :

Dans une atmosphère débarrassée de poussières, on peut avoir un fluide à l'état de vapeur, sous une pression partielle supérieure à sa pression de vapeur saturante. La condensation sera déclenchée localement par une perturbation, par exemple le passage d'une particule, qui laissera derrière elle une traînée de gouttelettes (brouillard) révélant ainsi la trajectoire décrite par cette particule.

Retard à l'ébullition :

C'est sur ce phénomène que repose le principe de fonctionnement des chambres à bulles : de l'hydrogène liquide, sous 7 bar et à 26,5 K est brusquement détendu jusqu'à 2 atm par action d'un piston. Il ne se vaporise pas, bien que la pression de vapeur saturante à cette température soit $P_{sat}(T = 26,5\ K) = 4,5$ bar. Une particule chargée traversant la chambre fait cesser localement le retard tout au long de sa trajectoire, laissant une traînée

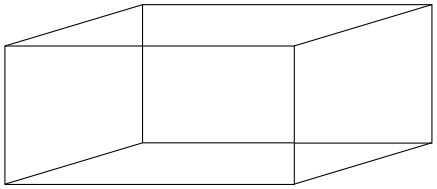
de bulles que l'on photographie. Ce procédé à depuis été abandonné au profit des chambres à fils, mises au point par l'un de nos prix Nobel nationaux, Georges Charpak.

Polymorphisme :

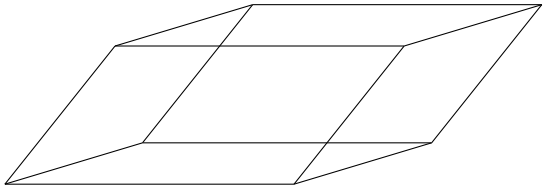
Un même corps peut exister à l'état solide sous plusieurs formes cristallines, ou **variétés allotropiques**.
On connaît le cas de l'eau, pour laquelle on a répertorié 6 variétés de glace, correspondant à autant de types de cristaux différents.
Chaque variété allotropique correspond à un domaine de stabilité thermodynamique, en pression et température.
A la transition d'une variété à l'autre est associée une enthalpie de changement d'état, et une courbe d'équilibre.

Exemple : le cas du soufre.

Le soufre est connu sous deux variétés solides cristallisées, dénommées soufre α (S_α) et soufre β (S_β). La forme α correspond à une cristallisation orthorhombique et la forme β est monoclinique. S_α est stable à froid ; il s'obtient par évaporation d'une solution de soufre dans le sulfure de carbone. S_β est stable à chaud et s'obtient par refroidissement du soufre liquide.



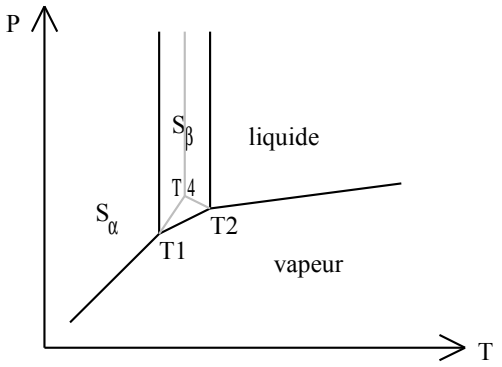
Cristal orthorhombique
(6 faces rectangulaires)



Cristal monoclinique
(4 faces rectangulaires, 2 faces parallélépipédiques)

Diagramme d'état :

Les courbes d'équilibre se coupent en trois points triples T_1, T_2 et T_3.
T_3 n'apparaît pas sur le graphe. Il correspond à l'intersection des frontières $S\alpha/S\beta$ et $S\beta$/liquide, à très haute pression.



Sous P = 1 bar, la température d'équilibre entre S_α et S_β est de 95,5°C. C'est donc la variété α qui est stable aux conditions usuelles (1 bar, 25°C). On peut cependant conserver la variété β pendant plusieurs années en équilibre métastable, car la formation du soufre α est lente dans ces conditions. Les cristaux de soufre β (au sens macroscopique) finissent néanmoins par tomber en poussière, par formation de microcristaux de soufre α.

Par ailleurs, on observe que le soufre α, chauffé assez rapidement, fond sans avoir passé par la forme β. On peut envisager des courbes d'équilibres métastables, tracées en grisé sur le diagramme d'état, correspondant aux passages directs entres la forme α, le liquide ou la vapeur. L'intersection de ces courbes détermine un point triple virtuel T_4, qui n'a bien sûr pas d'existence réelle, puisqu'il correspondrait à un équilibre entre la forme α, le liquide et la vapeur, ce qui est impossible.