

CONSIDERATIONS THEORIQUES SUR LA SURCHAUFFE

N. NINIĆ

Institut des Sciences Nucléaires Boris Kidrič, Vinča-Belgrade, Yougoslavie

(Reçu le 16 octobre 1968)

Résumé—La chute fluctuante de l'entropie dans un liquide surchauffé a été analysée. On arrive à la conclusion suivante: la chute n'est pas liée à la croissance de la bulle de vapeur à partir de zéro jusqu'au rayon critique (rayon du germe), mais elle est liée à la croissance de la bulle à partir d'un rayon fini, que l'on peut nommer "rayon nul", jusqu'au rayon critique.

La valeur pratique de cette correction n'a pas pu être illustrée numériquement. Elle est d'autant plus grande que la pression du liquide surchauffé est plus proche de la pression critique.

NOMENCLATURE

\vec{a} ,	accélération de la molécule de gaz;	$\rho(p, q)$,	densité du microétat dans l'espace des phases;
\vec{C} ,	vitesse de la molécule de gaz;	τ ,	temps;
$f(\vec{C}, \vec{r}, \tau)$,	fonction de distribution des molécules;	ψ ,	angle spatial définissant la direction des centres de molécules au moment de la collision;
k ,	constante de Boltzmann;	ω ,	extension de l'espace des vitesses.
L_{\min} ,	travail quasi-statique nécessaire pour amener une partie du système à l'état identique à celui provoqué par la fluctuation;		
p ,	impulsion généralisée de la molécule;		
q ,	ordonnée généralisée de la molécule;		
\vec{r} ,	vecteur définissant la position de la molécule;		
S ,	entropie;		
ΔS_s ,	changement d'entropie du système fermé et énergétiquement isolé;		
T ,	température absolue;		
V ,	volume;		
W ,	probabilité (normalisée à l'unité);		
$\Delta\tau$,	intervalle de temps d'après lequel on définit l'entropie;		
θ ,	angle entre la vitesse relative et la ligne des centres des molécules au moment de la collision;		
v ,	nombre de molécules dans l'unité du volume;		
σ ,	diamètre de la molécule;		

1. INTRODUCTION

LA PREMIÈRE formule pour le calcul de la probabilité de l'écart à l'équilibre thermodynamique a été donnée par Gibbs. La présente étude porte sur une application de cette formule en vue de trouver la probabilité de formation du germe de la nouvelle phase dans une phase initiale métastable. Il a été prouvé, par analogie avec le comportement de la fonction H de Boltzmann, que la chute fluctuante de l'entropie ne coïncide pas avec la naissance de la phase stable, mais qu'elle apparaît au moment où cette phase atteint des dimensions déterminées.

D'autre part, pour étudier le processus de l'ébullition, il faudrait trouver une corrélation entre les propriétés physiques du liquide bouillant, les paramètres du régime, la vitesse de formation des bulles, la vitesse de croissance des bulles et les propriétés géométriques et physico-chimiques de la surface de chauffe [1, 2].

Trouver la probabilité de l'ébullition dans un liquide surchauffé non soumis à l'influence géométrique et physico-chimique des surfaces

solides (ou liquides) représente un élément fondamental du problème traité. Une méthode destinée à placer le liquide dans un tel état est exposée dans l'article [3].

Cette étude portera sur un corps en phase homogène, dans un état thermodynamique métastable. Supposant que le corps est, à un certain moment, énergétiquement isolé, le maximum de l'entropie correspondant à cet équilibre n'est pas absolu. A cause des fluctuations des paramètres thermodynamiques dans les différentes parties du corps, l'état du corps sera, tôt ou tard, tellement éloigné du maximum relatif de l'entropie—ou du minimum correspondant du potentiel—qu'il ne reviendra plus à l'état précédent, mais aura tendance à atteindre un autre maximum d'entropie, supérieur au précédent.

La fluctuation définissant le seuil à partir duquel le système ne revient pas au maximum local est dite fluctuation critique. Dans le cas considéré, elle est liée à la formation d'une portion suffisamment grande de la seconde phase, plus stable dans les conditions données que la phase précédente.

Tenant compte de la signification statistique de l'entropie [4, 5] on peut écrire, pour un système énergétiquement isolé, que la probabilité W de la fluctuation est proportionnelle à $\exp(\Delta S_s/k)$, où ΔS_s est le changement d'entropie pour la fluctuation ($\Delta S_s < 0$). Donc,

$$W \sim \exp(\Delta S_s/k). \quad (1)$$

Par rapport aux petites dimensions des domaines où les fluctuations thermodynamiques ont lieu, le reste du corps joue le rôle du milieu. Par conséquent, ΔS_s peut être exprimé de la manière suivante [5]:

$$\Delta S_s = - \frac{L_{\min}}{T}. \quad (2)$$

L'équation de probabilité (1) peut être développée au moyen de la formule (2) ce qui a été fait dans une série d'articles traitant de la probabilité de la formation de la fluctuation critique dans

un liquide surchauffé, dans des conditions différentes (présence d'une surface solide, d'une surface ayant des rugosités, etc.) [1]. Cependant, on n'insistera ici que sur la question suivante: quel est l'état physique correspondant au maximum relatif d'entropie? La définition et le choix d'un tel état ont une influence directe sur la valeur calculée de ΔS_s , quelles que soient les autres conditions.

D'après l'hypothèse généralement adoptée de Frankel [6], dans le cas d'un liquide (surchauffé dans notre exemple), en dehors de la phase dominante, des bulles sous-critiques de la seconde phase apparaissent et disparaissent incessamment à l'état métastable. Ainsi, la formation des bulles serait caractéristique du mouvement moléculaire chaotique à l'état métastable. L'opinion que la présence de chaque bulles sous-critique est liée aux fluctuations thermodynamiques serait en accord avec l'hypothèse que la phase purement liquide contient la plupart des microétats, ce qui est opposé à l'hypothèse de Frankel qu'un liquide surchauffé aurait pour caractère essentiel la présence des bulles.

Cette assertion peut être justifiée avec plus de détails.

Considérons la quantité finale de liquide (spécialement métastable) dans lequel alternent constamment les bulles plus ou moins grandes; soit à déterminer l'entropie d'un tel système. Elle doit, en tout cas, être égale à la somme des entropies des parties quasi-isolées du système, des sous-systèmes.

Nous pouvons d'abord supposer que le sous-système est de l'ordre de grandeur d'une bulle (disons proche de la bulle critique). Dans ce cas, le système se trouverait, la plupart du temps, dans un état où il n'y a pas de bulles (état "idéalement liquide"); ainsi, bien que nous ayons, dans une portion importante de liquide, des bulles qui apparaissent et disparaissent à chaque instant, dans le sous-système ci-dessus, la bulle instable ne pourrait se maintenir longtemps et le sous-système resterait la plupart du temps sans bulle, en tout cas sans

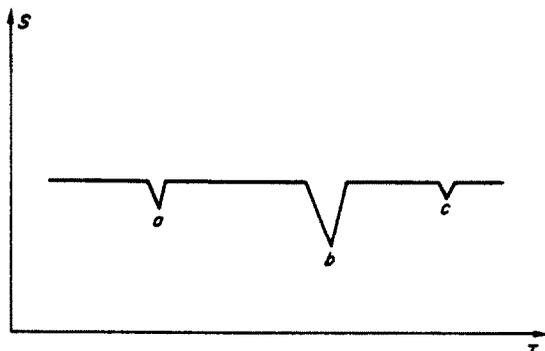


FIG. 1. Variation de l'entropie du sous-système.

une bulle telle qu'au cours de sa croissance on puisse raisonnablement parler d'une variation d'entropie, (on connaît le rôle de l'intervalle de temps dans la définition de l'entropie, [5]). La variation temporaire de l'entropie pour un tel sous-système est présenté sur la Fig. 1. Pour un petit sous-système, en première approximation, l'entropie est une ligne droite horizontale excepté aux points repères *a*, *b*, *c*, où se produisent les fluctuations liées à la formation des bulles. Nous obtiendrons l'entropie d'une quantité importante de liquide par l'addition de graphiques du type de celui représenté sur la Fig. 1. La formation de chaque bulle serait en rapport avec la chute d'entropie et chacune aurait sa propre probabilité d'apparition. Un tel raisonnement est cependant injustifié, pour les raisons suivantes.

Le sous-système de l'ordre de grandeur d'une bulle critique est trop petit pour que l'énergie d'un système plus grand soit égale à la somme des énergies de chacun des sous-systèmes: l'énergie d'interaction superficielle entre les sous-systèmes est en effet très importante, et le potentiel de la bulle critique qu'introduit la membrane superficielle est grand par rapport à celui qu'introduisent les termes volumétriques.

En outre, l'entropie est additive avec la même approximation que l'énergie. Donc, lorsqu'on calcule l'entropie d'un système global, il n'est pas toujours permis de la considérer comme une somme d'entropie de petits systèmes.

Comme sous-système minimal, il faut en principe prendre un sous-système suffisamment grand pour qu'il contienne continuellement une bulle quelconque, soit en état de croissance, soit en état de décroissance. La croissance d'une des bulles d'un sous-système n'entraîne pas obligatoirement une variation d'entropie, parce que cela serait admettre implicitement l'additivité de l'entropie à l'intérieur du sous-système minimal, ce qui n'est pas correct, comme nous l'avons déjà dit.

En d'autres termes, à l'origine de l'entropie maximale du corps, se trouvent les bulles instables; elles ne sont pas en rapport avec la chute fluctuante d'entropie.

La situation est, d'une certaine façon, analogue, mais seulement analogue, avec celle que l'on considère dans le cas du gaz idéal classique: là, l'entropie, maximale dans une quantité importante de matière, comprend des condensations et des raréfactions locales dans l'espace de phase des molécules, il n'y a pas de "chaos élémentaire".

2. ANALOGIE AVEC LE COMPORTEMENT DE LA FONCTION *H*

Dans la cinétique du gaz idéal de Maxwell-Boltzmann, la variation en fonction du temps du nombre de molécules avec la vitesse et la position est donnée par l'équation cinétique de Boltzmann [7, 8]:

$$\frac{\partial(vf)}{\partial t} + \frac{\partial(vf)}{\partial r} \vec{C} + \frac{\partial(vf)}{\partial \vec{C}} \vec{a} = \int \sigma^2 d\psi \int_{\omega} v^2 (f'f'_1 - ff_1) |\vec{C}| \cos \theta d\omega. \quad (3)$$

Si deux molécules appartiennent aux groupes ayant des fonctions de distribution correspondant respectivement à *f* et à *f*₁, les valeurs *f*' et *f*'₁ se rapportent aux groupes dans lesquels les molécules sont arrivées après collision.

Bien que l'on ne suppose pas un équilibre statistique total, on a pris en considération un certain chaos élémentaire, défini par l'indépen-

dance locale des vitesses; ceci est l'élément de base le plus important de l'équation (3).

Mathématiquement, on écrit :

$$W(\vec{C}, \vec{C}', \vec{r}, \tau) \sim f(\vec{C}, \vec{r}, \tau) \cdot f(\vec{C}', \vec{r}, \tau) \quad (4)$$

la probabilité pour que deux molécules, de vitesses \vec{C} et \vec{C}' , soient présentes dans une petite partie d'espace est égale au produit des probabilités des vitesses. Indépendamment de l'hypothèse (4), Boltzmann a introduit la fonction H [8], définie par

$$H = \int \int_{\omega} v f \ln(v f) d\omega dV \quad (5)$$

et en a tiré la conclusion $dH/d\tau < 0$ (théorème H), utilisant (3) sans connaître les variations de $v f$ en fonction du temps. La relation $dH/d\tau = 0$ correspond à l'équilibre statistique.

En s'approchant de l'état d'équilibre, la fonction H diminue de manière monotone, ce qui est en accord avec l'équation cinétique et le théorème H (Fig. 2). Cependant, la forme de la fonction H , définie par la formule (5) est une courbe en zig-zag, ce qui résulte de la solution du paradoxe de Zermelo ([8]), Chap. 4.4). Nous n'insisterons pas sur ce point.

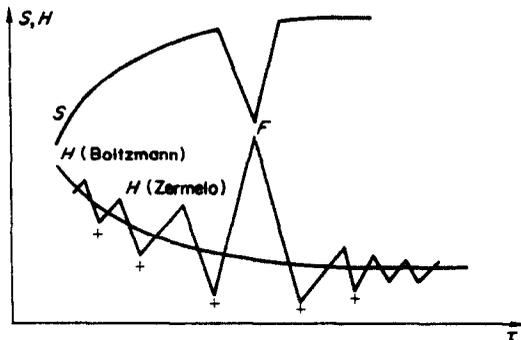


FIG. 2. Variation de la fonction H et de l'entropie d'un gaz idéal lors de l'équilibre.

Selon cette solution, l'hypothèse sur le chaos local est correcte pour les maximums de la Fig. 2, et H diminuerait à partir de ces points, même si les vecteurs des vitesses changeaient de sens. Le théorème sur la diminution de la

fonction H n'est pas valable pour les points désignés par +, puisque l'hypothèse sur le chaos local n'est pas valable pour ces points. Le point F représente une fluctuation.

Considérons maintenant le rapport entre la fonction H et l'entropie. Si l'entropie est définie par

$$S = -k \int \ln \rho(p, q) \cdot \rho(p, q) dp dq + Cte \quad (6)$$

et ceci dans un intervalle de temps petit mais fini [5], alors l'équation (5) est équivalente à

$$S = -k \int \int_{\omega} v f \ln(v f) d\omega dV + Cte, \quad (7)$$

dans le cas d'une variation de la fonction $v f$ pas trop rapide. Sans cette réserve, il ne serait pas permis de lier H à l'entropie, parce que la fonction H peut être définie dans le temps, tandis que l'entropie ne le peut pas.

Il s'ensuit que $S = -kH + Cte$.

La variation d'entropie définie pour un intervalle de temps suffisamment petit $\Delta\tau_0$ suit assez bien la vraie variation de la fonction H , mais toutefois pas totalement, car $\Delta\tau_0 \neq 0$. L'entropie ne prend pas en considération les menues variations que l'on observe dans la fonction H (Fig. 2).

3. LIQUIDE MÉTASTABLE

En calculant la chute d'entropie dans un liquide métastable, il faudrait donc tenir compte de la présence des bulles sous-critiques qui correspondent aux états non chaotiques dans le gaz et considérer que le début de la fluctuation n'a lieu qu'au moment où une bulle observée dépasse une valeur certaine du rayon. Si le rayon de la bulle commence à diminuer, après avoir atteint une valeur déterminée, il n'y a pas de fluctuation dans le système, c'est-à-dire que S_t n'a pas changé.

Dans le cas de croissance d'une bulle à partir d'une valeur nulle, jusqu'à un certain rayon, l'entropie est représentée par la ligne EB (Fig. 3); d'après ce qu'on a exposé, elle ne change pas, car un tel micro-processus est propre à l'équilibre.

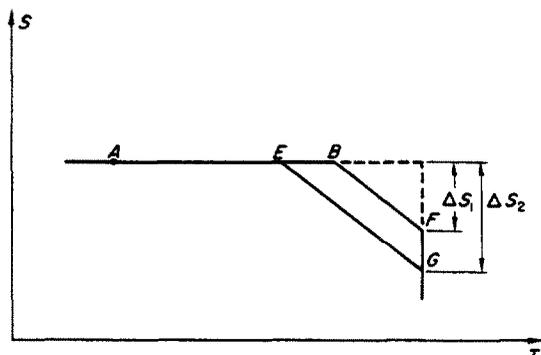


FIG. 3. Variation de l'entropie.

Imaginons maintenant qu'il se produise à ce moment (point B) une fluctuation, de façon que la bulle continue à s'accroître. C'est alors qu'on peut suivre la chute d'entropie BF.

Si l'on suppose que la croissance de la bulle a commencé au point E et que la fluctuation a commencé au point B, on obtiendra dans ce cas la vraie chute d'entropie ΔS_1 et non ΔS_2 , que l'on obtiendrait si la chute d'entropie était calculée à partir de E. Par conséquent, en plus du "rayon critique" caractérisé par la taille de la bulle critique, il serait utile d'introduire aussi le terme de "rayon nul", qui serait celui qui correspondrait à la bulle à l'état B.

Il est à souligner que la croissance de la bulle jusqu'à une taille déterminée ne représente pas la fluctuation de l'équilibre thermodynamique, de même que l'absence du chaos élémentaire dans le gaz idéal ne signifie pas l'absence d'équilibre thermodynamique.

Il est difficile de dire quelle serait la valeur pratique de la correction faite ici en ce qui concerne la chute critique de l'entropie. Cette

valeur dépendrait certainement de la surchauffe et de l'écart au point critique. Le rayon nul pourrait être déterminé probablement par l'expression de la distribution des rugosités sous-critiques [6]. Les expériences concernant la surchauffe du liquide dans les conditions les plus idéales contribueraient certainement à résoudre en définitive cette question. Pour réaliser ces conditions, il faudrait faire des expériences loin des surfaces solides ou liquides et loin de tout flux important de chaleur. Il est à noter pourtant que le gradient de température sur les bords des liquides ne pourrait pas être évité, même dans les conditions les plus "pures" que l'on sache réaliser [3].

REMERCIEMENTS

Je dois mes remerciements les plus sincères à M. M. Stefanović, mon collègue, et à M. P. Anastasijević, chef du Laboratoire de Thermotechnique des Réacteurs pour leurs précieuses discussions.

BIBLIOGRAPHIE

1. *Vaprosi fiziki Kipenia*, Izdatelstvo "Mir", Moskva 1964.
2. LJ. JOVANOVIĆ, M. NOVAKOVIĆ, M. STEFANOVIĆ et N. NINIĆ: Nucleation from a mercury surface, *Proceedings of the Third International Heat Transfer Conference*, Vol. III., Chicago, August 1966.
3. M. STEFANOVIĆ et N. NINIĆ, *Issledovanie predelnogo peregreva židkosti—III. Vsesojuznoe Soveschanie po Teplo i Massoobmene*, Tom II, Minsk (1968).
4. S. WILLARD GIBBS, *Principes élémentaires de Mécanique Statistique*. S. Hermann, Paris (1926).
5. L. LANDAU et E. LIFCHITZ: *Statistical Physics*. Pergamon Press, Oxford (1958).
6. J. I. FRANKEL, *Kineticheskaja teorija židkosti, Sobranie Izbranih Trudov*, Tom III, Izdatelstvo ANSSSR (1959).
7. L. V. RADUCHKEVICH, *Kurs statisticheskoj fiziki Izdatelstvo Prosvechenie*, Moskva (1966).
8. K. H. ERSON HUANG, *Statistical Mechanics*. John Wiley, New York (1963).

Abstract—Fluctuation fall of entropy in overheated liquid has been analysed and the following conclusion has been drawn: that fall has no connection with the growth of the vapour bubble from zero up to the critical radius. It has been found that it has connection with a definite, the so-called zero radius up to the critical radius.

The practical importance of this correction could not be numerically illustrated but it is all the greater as the overheating is effected at a pressure closer to the critical one.

Zusammenfassung—Der Schwankungsabfall der Entropie in einer überhitzten Flüssigkeit wurde analysiert und folgender Schluss gezogen: dieser Abfall hängt nicht zusammen mit dem Blasenwachstum von Null bis zum kritischen Radius. Es wurde gefunden, dass er mit einem bestimmten, dem sogenannten Nullradius, bis zum kritischen Radius hinauf zusammenhängt.

Die praktische Bedeutung dieser Korrektur konnte zahlenmässig nicht belegt werden, aber sie ist um so grösser, je näher dem kritischen Punkt der Druck liegt, bei dem die Überhitzung bewirkt wird.

Аннотация—Анализируется пульсационное падение энтропии в перегретой жидкости и делается вывод о том, что падение не зависит от роста пузырька пара, радиус которого меняется от нуля до критического.

Численно нельзя показать практическое значение этой зависимости, но оно гораздо больше в случае перегрева при давлении, близком к критическому.