

Séparation de phases

Stéphane BLANCO

Avant propos

La thermodynamique qui s'intéresse à l'énergie et ses transformations, se constitua pleinement au XIXe siècle en tant que théorie physique à partir de problématiques techniques liées au développement des machines à vapeur. Très vite, la thermodynamique axiomatique eut des succès considérables et son objet d'étude dépassa le cadre originel pour devenir une branche fondamentale de la science physique. La puissance de cette théorie axiomatique macroscopique réside d'une part dans le faible nombre d'axiomes ou principes qu'il est nécessaire d'introduire, et d'autre part sur l'absence totale d'hypothèses concernant la structure de la matière et la nature de l'énergie thermique. Ceci est d'autant plus surprenant que dans le sillage des travaux précurseurs de Maxwell¹ et Boltzmann² le XXe siècle a été sur ce terrain le siècle de la thermodynamique statistique, une thermodynamique qui s'appuie sur une

¹ James Clerk Maxwell (1831-1879), Physicien anglais exceptionnel, ses contributions à l'électromagnétisme et la thermodynamique ont été des plus décisives.

² Ludwig Boltzmann (1844-1906), Grand défenseur de la théorie atomiste, piloté par des préoccupations purement thermodynamiques il applique les lois de la mécanique et les théories statistiques au déplacement des particules. Affaibli par l'absence de preuves solides de l'existence des atomes, sa bataille d'idées avec ses contemporains les plus influents le plonge dans un état dépressif avancé. Il finit par se suicider et n'assistera pas

structuration et une organisation très précise de la matière à l'échelle microscopique.

Nous n'allons pas rentrer de façon détaillée dans cette dualité descriptive mais nous utiliserons largement ces deux images physiques dans l'ensemble du propos afin d'éclairer autant que possible la phénoménologie à l'étude. Nous essaierons par ailleurs de redéfinir au fur et à mesure pour le lecteur non averti les concepts et le vocabulaire à l'usage dans ces champs disciplinaires.

Séparation de phases

Parmi les concepts physiques les plus accessibles au sens commun, celui de l'équilibre thermodynamique émerge comme un incontournable, ne serait ce que comme la limite ultime de l'évolution d'un système abandonné à son propre devenir. Les théories thermodynamiques axiomatiques et statistiques ont largement étudié le comportement de la matière dans ces conditions, mais la réalité est bien souvent hors d'équilibre³ et la compréhension des mécanismes susceptibles de décrire avec finesse les relaxations libres ou sous contrainte des systèmes est un travail d'une ampleur considérable, loin d'être achevé. Un seul fait, sur lequel nous appuierons notre exposé, suffira à donner la mesure de la complexité sous jacente : les phénomènes de **séparation** de phases.

La phase est une entité, une unité caractéristique, homogène par principe elle pourrait être extraite du reste du système. Son interface, frontière géométrique qui la sépare du reste de l'univers, peut prendre des formes diverses et est souvent le lieu d'une intense activité d'échange. Dans un récipient fermé, sous des conditions de quasi équilibre, il n'est pas rare de trouver plusieurs phases en présence, un mélange d'air et d'eau liquide constitue un système diphasé. Les phases ne s'identifient pas à la multiplicité des espèces

quelques années plus tard au triomphe de ses idées.

³ En général un système sera hors d'équilibre s'il existe en son sein des flux de grandeurs telles que la masse ou l'énergie. L'étude des phénomènes hors d'équilibre est un sujet qui anime une partie importante de la communauté physicienne. En dehors des théories relatives aux situations de faible déséquilibre, peu de théories

chimiques en présence, ainsi un mélange d'eau et d'alcool (vin) constitue une phase unique avec des propriétés tout à fait spécifiques. Si de multiples corps coexistent à l'équilibre sous forme gazeuse dans un même volume de l'espace ils ne peuvent qu'appartenir à la même phase car tous les gaz se mélangent.

Intéressons nous alors au cas particulier des corps purs ⁴ et questionnons la possibilité de coexistence de différentes phases de ce corps dans un récipient fermé. Rien de très original à faire coexister aux alentours de cent degrés Celsius sous une pression atmosphérique, de l'eau sous forme liquide en équilibre avec sa vapeur. De la même façon, si on abaisse la température en dessous du zéro degré Celsius, l'eau liquide se transforme en glace, et les deux phases ⁵ existent ensemble jusqu'à la solidification totale. Mais alors pourquoi deux phases plutôt qu'une ? Et pourquoi seulement à cent degré ou zéro degré ? A l'évidence la réponse est loin d'être triviale. Le corps pur sous certaines conditions thermodynamiques ne veut plus exister à l'équilibre sous une forme homogène unique mais tend irrésistiblement vers un état à phases séparées. La nouvelle configuration, qui trouve sa stabilité avec deux phases, rompt l'unité spatiale, créant, dans une perspective théorique, une situation d'inconfort apparent. Que reste t'il de l'équilibre dans ce cas ? Les phases, aussi séparées soient elles, n'existent pas ensemble sans communication. Au delà de l'espace qui les englobe, elles partagent bien plus que ne le laisse croire les apparences, la température et parfois la pression sont communes ⁶, et l'équilibre, s'il existe, s'accompagne de cette nécessaire homogénéité thermique et mécanique. Il faut bien en convenir, ce partage qui redonne sens à l'équilibre, pourrait exister au sein d'une même phase; mais voilà, la nature est tout autre, sous ces conditions thermodynamiques particulières l'état homogène (la phase unique) n'est pas

peuvent prétendre à un haut niveau de généralité dans ce domaine.

⁴ Par exemple, une espèce chimique qui n'existe pas dans le volume considéré au travers d'un mélange.

⁵ En principe on a même trois phases qui coexistent, la phase vapeur est, sauf précaution particulière, toujours présente.

⁶ On laisse ici de coté les effets de courbure des interfaces (bulles, gouttes, etc..), qui ont pour conséquence par l'introduction de phénomènes de tension superficielle de mettre en défaut l'égalité des pressions dans les deux

stable ⁷, et les fluctuations intrinsèques au sein de la matière, pour aussi petites qu'elles soient, conduisent le système vers une **séparation** en zones de concentration différentes. Du point de vue des modèles, la phase unique n'est plus un bassin d'attraction, la **séparation** est inéluctable.

Conséquence directe du premier et deuxième principe ⁸ de la thermodynamique, ces conditions d'équilibre particulières sont parfaitement prévisibles par la théorie. Il n'en reste pas moins que le caractère explicatif du modèle axiomatique est faible; pour autant que les conséquences des principes ne soient que le produit d'une pure manipulation inductive (les résultats que l'on obtient sont aussi sûrs que les axiomes de départ) l'intuition nécessaire à une compréhension intime a disparu dans un édifice formel relayant nos faibles capacités projectives. La généralisation à partir des données expérimentales est un acte utile en science, mais elle ne peut en aucun cas s'affranchir d'une compréhension affinée des phénomènes. Support nécessaire à une appropriation intuitive, l'analyse des mécanismes sous-jacents permet de lever le voile sur une mécanique dont on ne perçoit macroscopiquement que les conséquences. Il est très délicat, mais tout à fait possible à partir d'une physique microscopique assez bien maîtrisée, d'essayer de construire les images de la dynamique de **séparation** des phases dans les cas classiques décrit ci dessus. Il s'agit de comprendre, comment les influences réciproques des molécules, en général localisées à leur environnement immédiat, se mettent à compter face à leur agitation naturelle et incessante (mesurée par la température) au point de modifier la structure de la matière à des échelles beaucoup plus grandes.

phases.

⁷ La stabilité s'entend ici au sens mécanique du terme. Un système sera dans un état stable si une petite perturbation de ses propriétés ne le conduit pas à trouver un nouvel état d'équilibre. En thermodynamique, on rencontre la notion de métastabilité, qui fait simplement référence à la possibilité d'existence d'états stabilisés en dehors de celui qui assure la plus faible valeur du potentiel d'intérêt.

⁸ Les premier et deuxième principe de la thermodynamique constituent la base axiomatique la plus forte de l'édifice. Le premier traduit de façon générale la loi de conservation de l'énergie alors que le deuxième s'attache à décrire l'impossibilité de certaines transformations pour les corps macroscopiques (par exemple, il n'est pas possible de voir spontanément un corps chaud se réchauffer au détriment d'un corps froid). Malgré l'apparente simplicité des énoncés, beaucoup de difficulté conceptuelle émerge dès lors que l'on essaie de rentrer dans une formalisation générale. On doit à Carnot (1796-1832) la découverte du deuxième principe mais c'est Clausius

La **séparation** de phase est un phénomène que l'on retrouve transversalement sur différents champs disciplinaires. Nous allons poursuivre dans cette ligne en appuyant le propos sur une illustration très différente issue de la biologie. En posant un regard attentif et averti sur le monde du vivant à partir des échelles les plus petites, les biologistes sont passés de l'illusion d'un foisonnement de situations inextricables à l'espoir d'une compréhension forte des mécanismes à l'oeuvre à toutes les échelles. Le choix des échelles descriptives et le niveau d'abstraction associé ne se justifie que par l'expérience acquise au cours des années dans les différents champs disciplinaires, rendant de fait les études en biologie des populations aussi légitimes qu'en biologie moléculaire ou cellulaire. A partir d'une expérience originale dans le domaine de la biologie du comportement animal, nous allons suivre, sur deux niveaux descriptifs, la dynamique d'une **séparation** de phases. Il s'agit de comprendre comment à partir d'un comportement d'apparence aléatoire de chacun des individus, une colonie de fourmis ou termites est en mesure de construire une structuration spatiale sur des dimensions caractéristiques qui peuvent largement dépasser le mètre⁹.

Du nid à la nécropole

La capacité organisationnelle dans les sociétés humaines est associée à une part importante de décisions explicites et volontaristes. De ce point de vue, il est intrigant de constater une organisation hors du commun dans les sociétés d'insectes, alors même que le niveau cognitif des individus est parfois très faible. Il n'est pas possible bien évidemment de décrire la multiplicité des tâches collectives que sont capables d'effectuer ces individus en société mais un des actes qui retient le plus l'attention est certainement celui de l'agrégation

(1822-1888) qui en donnera la formulation la plus aboutie à partir du concept d'entropie.

⁹ La **séparation** de phase est ici intimement liée au phénomène d'agrégation qui a pour effet de produire spatialement par **séparation** de la matière des zones de concentrations distinctes. Les deux échelles d'observation (l'individu et l'agrégat), bien que de tailles distinctes, sont directement accessibles, renforçant de

contrôlée,¹⁰ menant par exemple à la construction architecturale. Véritables chefs d'oeuvre architecturaux, les nids de certains termites peuvent dépasser la dizaine de mètres (sur la longueur) avec une organisation surprenante en termes de régularité et d'efficacité. Les bâtisses se composent d'une multitude d'étages soutenus par une structure formée de piliers régulièrement espacés et desservis par des « escalators » en forme de spirale. Certaines pièces dans la termitière, parce qu'elles abritent les larves ou de la nourriture sont thermorégulées avec une précision déconcertante. La description pourrait s'étendre quasi à l'infini, et la transposition systématique avec ce que nous connaissons de nos propres sociétés nous conduirait de façon abusive à attribuer des aptitudes décisionnelles à chacun des individus en fonction de l'objectif global recherché. Et pourtant il semble que tout cela ne soit pas contrôlé et agencé par un plan extérieur centralisant les opérations et déléguant, au gré des besoins, les tâches à chacun des agents. La structure émergente n'existe pas à priori, elle n'est pas connue des individus, rejoignant par la même les problématiques en physique d'apparition d'un ordre macroscopique non codé dans les lois de la microphysique. L'analogie avec la physique ne mérite cependant pas d'être poussée plus loin, mais l'étude et l'analyse de ces problèmes de biologie comportent de nombreuses similarités méthodologiques, ne serait ce que par la nature même de la quantification des comportements qui, compte tenu du nombre d'individus et du caractère aléatoire de leurs actes, s'appuie sur le corpus de la théorie statistique.

Au delà du problème proprement ontologique de l'existence et de la nature d'une intelligence collective, persiste la question de l'origine des processus qui, se substituant à l'architecte comme un jeu d'engrenages parfaits, font émerger de l'unité naturelle les éléments de la construction. Où donc se cache le plan ? Sous certaines conditions de travail, si l'on propose à une colonie de fourmi une

fait la compréhension du passage d'un niveau descriptif à l'autre.

¹⁰ L'agrégation est un processus très important en biologie (animale en particulier) et son étude reste un sujet tout à fait ouvert. On distingue l'agrégation des individus entre eux du phénomène d'agrégation d'objets (matière) par les individus (cas qui nous intéresse dans le cadre de ce propos).

quantité de matière granulaire dispersée aléatoirement de façon homogène, les individus vont progressivement séparer l'espace en zones de concentrations différentes. Un travail expérimental et théorique alliant biologistes et physiciens a permis d'examiner de près ce problème, en particulier lorsque la matière mis à disposition des fourmis n'est autre qu'une multitude de cadavres de congénères ¹¹. Les cadavres sont agrégés, formant des tas dont la taille et l'agencement spatial ne semble rien devoir au hasard. Et pourtant, c'est d'un comportement individuel de nature aléatoire et d'apparence erratique que pourra naître la **séparation** de phases menant à l'organisation.

Une échelle en dessous

Revenons un instant sur les comportements individuels, ou du moins sur ceux qui semblent jouer un rôle dans ce processus d'auto-organisation. A commencer par le déplacement, assimilable à une marche aléatoire il est tout à fait surprenant de voir à quel point les insectes inspectent de façon incessante et désordonnée l'espace qui leur est proposé. Ce mécanisme est bien connu, il rentre dans la famille des déplacements diffusifs. A l'échelle individuelle, chacune des trajectoires stochastiques semble se perdre dans un dessin incohérent. Mais en le regardant de plus haut, en moyennant tout cet apparent désordre on constate que ce phénomène conduit inexorablement à une occupation de l'espace qui ne privilégie aucune zone sur une autre. Si les fourmis se retrouvent, à un instant donné, concentrées dans une partie de l'espace, l'aléatoire de leurs déplacements conduira à effacer progressivement les traces de cet état initial, conduisant in fine à une parfaite et homogène répartition. Viennent ensuite les activités à proprement parler, les actes de prise d'un cadavre (ou plus généralement d'une partie de matière) et les acte de dépôts.

¹¹ *Spatial patterns in ants colonies*. Theraulaz, G., Bonabeau, E., Nicolis, S.C., Sole, R.V., Fourcassie, V., Blanco, S., Fournier, R., Joly, J.-L., Fernandez, P., Grimal, A., Dalle, P., and Deneubourg, J.L. *PNAS* 99, 9645-9649 (2002).

Le comportement collectif des insectes. Theraulaz, G., Gautrais, J., Blanco, S., Fournier, R. and Deneubourg, J.L.

Pas plus que précédemment, il n'est possible, au cours de ces taches et sur chacun des individus, d'extraire un comportement parfaitement déterministe. Seules les probabilités d'occurrence des événements de prise et dépôt peuvent être quantifiés en fonction de l'environnement proche dans lequel évoluent les individus. On constate alors que les fourmis ont plutôt tendance à déposer davantage et à prendre moins souvent (phénomène ramené à la fréquence de rencontre) sur les gros agrégats. La prise est en effet plus difficile à effectuer mécaniquement sur un agrégat déjà constitué alors que le dépôt semble être stimulé par la présence d'une hétérogénéité à proximité. On sent bien qu'il y a simplement dans cette dissymétrie de comportement tous les éléments d'un emballement qui vont amener à faire croître les zones les plus concentrées au dépend des zones les plus diluées. Mais ce simple mécanisme conduit-il systématiquement à la destruction de l'état homogène ? Y a-t-il un déterminisme induit par ces lois comportementales menant à une nécessaire agrégation ? De ce point de vue, l'expérience est formelle, l'apparition d'un comportement agrégatif n'existe qu'au delà d'un certain niveau de concentration du matériau de construction. Comment cela peut-il être le cas ? Par quel moyen la colonie prend-elle la mesure de la concentration du milieu et par la même indirectement de sa dimension ?

L'unité rompue et la naissance de l'ordre

La compréhension de la transition conduisant à la création d'un ordre nouveau (phases séparées) devient un problème d'apparition des échelles de longueurs cachées, en un sens plus intéressant car il ouvre la porte à toute une richesse possible dans la structuration et à l'éventualité d'un contrôle indirect des formes émergentes. Les comportements aléatoires individuels permettent à l'évidence de balayer de façon plus ou moins probable l'espace des possibles. Rien n'étant écarté a priori, la sélection d'une voie efficace se fera en symbiose

avec l'environnement, sans modifications des règles élémentaires. Mais en parallèle de cela, l'aléatoire impose la compétition entre les processus, rendant possible le basculement entre les différents bassins d'attraction. Ainsi la marche aléatoire, qui sous tend le phénomène de diffusion, aura tendance à tirer vers une homogénéisation en ne favorisant de fait aucune zone spatiale. Dans ce contexte, si les mécanismes de dépôt et de prise se déroulent dans un milieu très dilué, les probabilités d'occurrence d'une stimulation par un environnement déjà quelque peu agrégé sont très faibles et il en résultera une redistribution en moyenne de la matière. Ainsi, malgré le ballet incessant des individus en activité, l'état moyen homogène aura alors une probabilité très forte de subsister, la **séparation** des phases ne pourra pas se faire. Inversement, si la concentration est suffisamment élevée, les effets stimulants des agrégats naissants seront prédominants et les quelques actes de dépôt isolés ne pourront contrer la dynamique à rétroaction positive qui se met en route. Les agrégats vont alors se former et comme pour compenser les erreurs d'une dynamique qui se cherche, ils vont se livrer une bataille finale qui aura pour effet de n'en laisser survivre que quelques uns dans une structure stabilisée. L'unité est détruite mais les objets restants ne sont pas distribués aléatoirement, une sélection ultime se met en place contrôlant l'espace de façon globale en introduisant dans la structure des échelles de longueurs privilégiées.

Pour ces raisons, on ne peut s'en tenir à comprendre simplement le lieu de la transition. La compétition entre les structures lorsqu'elles sont créées devient d'un intérêt majeur, mais malheureusement les outils théoriques manquent et l'exploration de ces dynamiques non-linéaires ¹² en souffre cruellement. Il est pratiquement impossible que deux agrégats coexistent à des distances très proches, la disparition d'un des deux est inévitable; l'accélération de son effondrement qui croît dramatiquement vers le néant semble nous indiquer qu'un

¹² La relation proportionnelle de cause à effet qui caractérise les systèmes linéaires est mise en défaut pour les dynamiques non linéaires, entraînant potentiellement des changements brutaux de comportement ce qui rend

rapport de forces est véritablement à l'oeuvre. Bien évidemment cette apparence est exploitable et des modèles macroscopiques peuvent alors être construits sur une phénoménologie tout à fait pertinente.

Mais la simplicité des comportements sous jacents ne peut pas nous laisser sans un minimum d'éclairage. Imaginons deux agrégats très proches et de tailles similaires, la proximité s'entendant ici au sens de deux échelles de longueur. La première, liée au déplacement concerne la distance moyenne que parcourt un individu en ligne droite avant de modifier sa direction. Plus cette distance est petite et plus il sera difficile à l'individu partant d'un tas d'arriver sur l'autre avant de retomber sur lui même, elle permet en quelque sorte de quantifier la capacité d'échange entre les deux tas. La seconde longueur concerne la distance moyenne parcourue par un individu avant de déposer son fardeau en l'absence de toute stimulation. Nous nous plaçons donc dans le cas où ces distances sont faibles devant l'inter-tas, rendant maximal l'échange réciproque. Ainsi au grè des aléas on verra fluctuer modestement la taille des agrégats puis, au détour d'un événement d'échange un peu plus extrême que la norme, un des deux verra sa surface grandir, favorisant, très faiblement mais de fait, la probabilité qu'auront les fourmis de le rencontrer et par la même de contribuer à nouveau à son extension. Créant ainsi un déséquilibre toujours plus grand dans sa capacité d'attraction, il ne faut plus compter que sur un miracle statistique pour inverser la tendance, un agrégat aura absorbé l'autre. En interdisant certaines configurations, ce mécanisme participe à la sélection des longueurs caractéristiques. On pourrait développer davantage ces idées en introduisant en sus la sélection des échelles de temps, mais on tombe très vite sur des difficultés descriptives qui sortent du propos de ce texte.

Point de vue

Quand bien même le mécanisme décrit ci dessus serait intellectuellement satisfaisant, il serait probablement totalement inadapté à décrire des situations plus complexes où les tas seraient en plus grand nombre et où toutes les distances flirteraient avec le même ordre de grandeur. Convenons en, la dynamique finale n'est pas facile à apprivoiser, et les modèles pour aussi pertinents qu'ils soient dans leurs capacités prédictives ne nous autorisent pour le moment qu'une attitude contemplative laissant nos capacités interprétatives loin derrière nos prétentions. Bien sûr, il y a aussi dans le choix descriptif de tous ces phénomènes un ensemble de filtres de lecture que l'on peut critiquer, mais l'expérience nous rappelle à l'ordre faisant progresser sans cesse notre intuition et la solidité de nos convictions.

On pourrait penser que juger de la pertinence d'un modèle macroscopique se fait à partir de sa capacité à simuler les comportements collectifs observés. Est ce que le modèle simule bien le nombre d'agrégats formés, leur vitesses de formation, leurs tailles, etc ?. En réalité c'est une nécessité dangereuse et non une finalité, et il est bien plus intéressant d'évaluer le modèle sur la façon avec laquelle les éléments conceptuels qu'il contient sont eux même en accord avec les observations faites à une autre échelle. En effet il est toujours possible de s'appuyer sur les grandes familles des modèles non-linéaires utilisés dans d'autres contextes et, par de petites modifications successives, obtenir une simulation très convaincante des dynamiques d'agrégation observées. C'est alors un acte purement théorique (pour lequel on ne peut nier un certain intérêt dans certains contextes), mais très loin de la biologie pour aussi séduisantes que soient les simulations.

Arrivés au terme de cette petite excursion dans le monde de la **séparation** de phases et plus généralement des dynamiques non linéaires et systèmes bifurquants, nous sommes amenés à livrer quelques mises en garde, non pas sur le ton de la sagesse mais plus sur celui de la crainte véritable de voir s'appauvrir

un univers conceptuel qui semble de plus en plus être servi sans garde fou à l'étude d'une multitude de problèmes encore totalement ouverts. C'est un univers enivrant, et la formidable complexité des mécanismes à l'oeuvre qui devrait nous inciter à la plus grande des modesties nous pousse souvent vers l'utilisation confortable de la pure simulation, hors toute tentative interprétative visant à faire progresser le noyau d'intelligibilité. Les dynamiques non linéaires sont incroyablement créatives, et la tentation du jeu de la mimétique n'en est que plus accrue. A prétendre dans ces domaines à une universalité découplée d'une causalité mécanistique éprouvée par l'expérience, il y aurait un risque certain à enfermer la pensée dans un ensemble de concepts et théories que seul le délire ou la naïveté pourraient parer d'attraits.