

Notes de cours de Physique de l'atmosphère
rédigées par Enrico Torlaschi

THERMODYNAMIQUE

AUTOMNE_2005v2010

TABLE DES MATIÈRES

1 RÉVISION DES CONCEPTS DE BASE	1
1.1 <i>Système</i>	1
1.2 <i>Propriétés</i>	1
1.3 <i>Composition</i>	1
1.4 <i>État d'un système</i>	1
1.5 <i>Température et équilibre thermique</i>	2
1.6 <i>Système international d'unités de mesure</i>	2
1.7 <i>Variables d'état et fonction d'état</i>	3
1.7.1 <i>Équation d'état pour un gaz parfait</i>	3
1.7.2 <i>Constante universelle des gaz</i>	4
1.7.3 <i>Mélange de gaz parfaits</i>	4
1.8 <i>Air atmosphérique</i>	5
1.8.1 <i>Air sec</i>	7
1.8.2 <i>Vapeur d'eau</i>	7
1.8.3 <i>Air humide. Température virtuelle</i>	7
2 CONSERVATION DE L'ÉNERGIE	9
2.1 <i>Notion de travail d'expansion ou de compression</i>	9
2.2 <i>L'énergie interne</i>	10
2.2.1 <i>Énergie interne d'un système de particules</i>	10
2.3 <i>Notion de chaleur</i>	12
2.4 <i>Le premier principe. Enthalpie</i>	12
2.5 <i>Chaleurs spécifiques</i>	13
2.5.1 <i>Gaz idéaux</i>	14
2.6 <i>Chaleur latente</i>	15
2.7 <i>Procédés adiabatiques</i>	16
2.7.1 <i>Définition de parcelle d'air</i>	16
2.7.2 <i>Équations de Poissons</i>	17
2.7.3 <i>Température potentielle</i>	18
3 ENTROPIE	19
3.1 <i>Limitations aux transformations d'énergie</i>	19
3.2 <i>Entropie</i>	19
3.3 <i>Le deuxième principe (DPT)</i>	21
3.4 <i>Usage conjoint du PPT et du DPT</i>	22
3.5 <i>Entropie d'un gaz idéal</i>	23
4 LES SYSTÈMES AIR-EAU	24
4.1 <i>Équation d'état pour la vapeur d'eau</i>	24
4.2 <i>Transition de phase de l'eau</i>	24
4.3 <i>Notion de sursaturation</i>	27
4.4 <i>Humidité dans l'air</i>	28
4.4.1 <i>Rapport de mélange</i>	28
4.4.2 <i>Humidité spécifique</i>	29
4.4.3 <i>Humidité relative</i>	30
4.5 <i>Propriétés de l'air humide sous-saturé</i>	30
5 FORMATION DES GOUTTELETTES DE NUAGE	32
5.1 <i>Énergie libre de Gibbs</i>	32

5.2 Nucléation homogène	33
5.2.1 Calcul de $\mu_L - \mu_V$	34
5.2.2 Formule de Kelvin	35
5.2.3 Taux de nucléation	38
5.2.3.1 Application numérique	40
5.3 Nucléation hétérogène.....	40
5.3.1 Les noyaux de condensation dans l'atmosphère	40
5.3.1.1 Classification selon la taille	41
5.3.1 Particules insolubles	42
5.3.2 Particules solubles	45
5.3.3 Noyaux mixtes	47
5.4 Les noyaux de condensation dans l'atmosphère.....	47
TABLE DE CONSTANTES PHYSIQUES	49

1 RÉVISION DES CONCEPTS DE BASE

1.1 Système

Système: Toute quantité de matière confinée dans un volume défini par une surface fermée.

$$\begin{array}{c} \text{Matière} \quad \text{Énergie} \\ \text{Système} \left\{ \begin{array}{l} \text{Ouvert} \\ \text{Fermé} \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} \\ \text{Isolé} \end{array} \right. \end{array}$$

Pour décrire les propriétés thermodynamiques de l'atmosphère, l'on convient de la considérer constituée de parcelles d'air dont le volume, caractérisant un système thermodynamique, peut modifier sa forme et sa valeur à la suite d'interactions avec son environnement.

1.2 Propriétés

Suivant la nature du système thermodynamique, des paramètres macroscopiques mesurables peuvent être définis.

$$\text{Paramètre} \left\{ \begin{array}{l} \text{Extensif (dépend de la quantité totale de substance)} \\ \text{Intensif (ne dépend pas de la quantité totale de substance)} \end{array} \right.$$

Les propriétés intensives peuvent être définies en tout point du système. Lorsque l'on divise un paramètre extensif par la masse, on qualifie de "spécifique" la quantité intensive résultante.

1.3 Composition

- i) Homogène : Toute variable intensive a la même valeur en tout point du système.
- ii) Hétérogène : Le système est constitué d'un ensemble des portions (phases) homogènes distinctes.
- iii) Inhomogène : Les valeurs des propriétés intensives varient de façon continue d'un point à un autre.

1.4 État d'un système

Les quantités requises pour spécifier l'état thermodynamique d'un système dépendent généralement de la nature de ce dernier.

L'**état d'équilibre** d'un système thermodynamique est caractérisé par le fait que les quantités caractéristiques du système dans un tel état sont constantes dans le temps.

On peut déplacer le système de son état d'équilibre en modifiant les conditions de son interaction avec le milieu extérieur. Toute modification des conditions d'interaction du système avec son environnement constitue un **procédé thermodynamique**.

Un procédé thermodynamique est appelé **réversible** si, au cours de celui-ci, tous les états intermédiaires caractérisant le système sont des états de quasi-équilibre. Un procédé thermodynamique est **irréversible** si, au cours de celui-ci, le système se trouve dans un état sensiblement distinct d'un état d'équilibre.

1.5 Température et équilibre thermique

Il existe une propriété scalaire universelle appelée température caractéristique de l'état d'équilibre de tout système thermodynamique. L'égalité des températures de deux systèmes en contact l'un avec l'autre est une condition nécessaire pour que ceux-ci soient en équilibre (*Équilibre thermique ou Loi zéro de la thermodynamique*).

$$\text{Echelles de température} \begin{cases} \text{Kelvin} & : T(K) \\ \text{Celsius} & : t(^{\circ}C) \\ \text{Fahrenheit} & : t(^{\circ}F) = \frac{9}{5} t(^{\circ}C) + 32 \end{cases}$$

1.6 Système international d'unités de mesure

Le système international d'unités de mesure, SI, comprend sept unités de base indépendantes (ou unités fondamentales) à partir desquelles sont obtenues par analyse dimensionnelle toutes les autres unités, ou unités dérivées.

Unités de base		
Mètre	m	Longueur
Kilogramme	kg	Masse
Seconde	s	Temps
Ampère	A	Intensité de courant électrique
Kelvin	K	Température
Mole	mol	Quantité de matière
Candela	cd	Intensité lumineuse

Préfixes du système international d'unités

Multiples	Préfixe		déca	hecto	kilo	méga	giga	téra	péta	exa	zetta	yotta
	Symbole		da	h	k	M	G	T	P	E	Z	Y
	Facteur	10^0	10^1	10^2	10^3	10^6	10^9	10^{12}	10^{15}	10^{18}	10^{21}	10^{24}
Sous-multiples	Préfixe		déci	centi	milli	micro	nano	pico	femto	atto	zepto	yocto
	Symbole		d	c	m	μ	n	p	f	a	z	y
	Facteur	10^0	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-6}	10^{-9}	10^{-12}	10^{-15}	10^{-18}	10^{-21}	10^{-24}

1.7 Variables d'état et fonction d'état

L'état d'équilibre d'un système thermodynamique est caractérisé par sa température ainsi que par toute autre variable de nature géométrique, mécanique, chimique, électrique ou magnétique requise pour le définir uniquement.

Si on considère un **fluide homogène** à l'équilibre le système possède une température T définie et occupe un volume V déterminé. On observe alors qu'il exerce une pression p uniforme en tout point de la surface qui le borne. (La masse du fluide est considérée comme partie de la définition du système)

Pour un fluide homogène en équilibre, p, V, T sont les variables d'état.

On observe alors que l'ensemble des divers états d'équilibre possibles pour le système satisfait une relation du type :

$$F(p, V, T) = 0$$

On appelle cette relation l'équation des états d'équilibre du système.

1.7.1 Équation d'état pour un gaz parfait

L'équation d'état qui définit le comportement idéal d'un gaz est représentée par

$$pV = nR^*T = \frac{m}{M}R^*T = mRT$$

où n est le nombre de moles, M la masse molaire, m la masse du gaz, R^* la constante universelle des gaz, R la constante spécifique des gaz pour l'espèce considéré.

Définissant α le volume spécifique ($\alpha = V/m$) et ρ la densité du gaz ($\rho = m/V$), on obtient que :

$$p \alpha = R T, \quad p = \rho R T$$

Dans un gaz idéal, la théorie cinétique suppose que

- i) Les molécules se déplacent de façon aléatoire, et le même nombre de molécules se déplace dans chaque direction;
- ii) Aucune force à distance s'exerce entre les molécules;
- iii) Les collisions entre les molécules sont élastiques;
- iv) La somme des volumes des molécules est négligeable par rapport au volume que le gaz occupe.

1.7.2 Constante universelle des gaz

Hypothèse d'Avogadro : Volumes égaux du même gaz ou de gaz différents aux mêmes conditions de température et pression contiennent le même nombre de molécules.

Une kilomole d'un gaz idéal contient $N_A = 6.022 \times 10^{26}$ molécules.

De l'hypothèse d'Avogadro on a que la constante des gaz pour 1 kilomole d'un gaz est donnée par :

$$R^* = 8314.3 \text{ J K}^{-1} \text{ kmol}^{-1}$$

$$\Rightarrow pV = nR^*T \quad \text{LGI}$$

où $n = \frac{m(\text{kg})}{M}$ est le nombre de kilomoles et M la masse molaire.

1.7.3 Mélange de gaz parfaits

Considérons un mélange de gaz parfaits dans une enceinte de volume V et que ce mélange atteint l'équilibre à la pression p et à la température T .

Soit p_i (pression partielle) la pression du $i^{\text{ème}}$ gaz du mélange s'il occupait seul le volume V à la température T , et

V_i (volume partiel) le volume occupé par le $i^{\text{ème}}$ gaz du mélange à la température T et à la pression p .

Or, la **loi de Dalton** dit

$$p = \Sigma p_i \qquad V = \Sigma V_i$$

Pour chaque espèce du mélange, on a que

$$p_i V = n_i R^* T = m_i R_i T$$

$$M_i = \frac{m_i}{n_i} = \frac{R^*}{R_i}$$

En appliquant la loi de Dalton, on obtient ainsi que

$$pV = \Sigma p_i V = (\Sigma n_i) R^* T = (\Sigma m_i R_i) T$$

où $\Sigma n_i = n$, est le nombre total de moles dans le mélange et R_i la constante spécifique des gaz pour le $i^{\text{ème}}$ gaz du mélange. Or, si on définit

$$\bar{R} = \frac{\Sigma m_i R_i}{m}$$

comme étant la constante spécifique moyenne des gaz du mélange, on obtient que

$$pV = nR^*T = m\bar{R}T$$

La masse molaire moyenne du mélange et la fraction molaire de chaque espèce sont alors obtenues respectivement par

$$\bar{M} = \frac{\Sigma n_i M_i}{n} = \frac{\Sigma m_i}{n} = \frac{m}{n} = \frac{R^*}{\bar{R}}$$

$$N_i = \frac{n_i}{n} = \frac{p_i}{p} = \frac{V_i}{V} \qquad N_i(ppm) = 10^6 N_i$$

1.8 Air atmosphérique

En comparaison au soleil, l'atmosphère de la Terre est remarquablement pauvre en gaz nobles (hélium, néon, argon, xénon, et krypton). Plusieurs théories ont été proposées pour comprendre l'absence virtuelle de ces éléments dans l'atmosphère de la Terre. L'hypothèse qui prévaut propose soit que la Terre s'est formée de façon d'exclure systématiquement les gaz, soit que les gaz qui composaient l'atmosphère originale se soient échappés après sa formation.

Dans les deux cas, il est probable que la Terre n'avait pas d'atmosphère quelque peu après sa formation, il y a 4.5×10^9 ans, et que l'atmosphère que l'on observe aujourd'hui dérive de la matière volatile émise par les volcans (voir Wallace et Hobbs § 1.2 pour une présentation des étapes évolutives de l'atmosphère).

Principaux gaz qui composent l'atmosphère de la Terre en dessous de 100 km

Gaz constituants		Fraction molaire (%)	Fraction molaire (ppm)
Azote	(N ₂)	78.084	
Oxygène	(O ₂)	20.946	
Argon	(Ar)	0.934	
Néon	(Ne)	0.00182	18.2
Hélium	(He)	0.000524	5.24
Méthane	(CH ₄)	0.00015	1.5
Krypton	(Kr)	0.000114	1.14
Hydrogène	(H ₂)	0.00005	0.5

Principaux gaz à concentration variable

Vapeur d'eau	(H ₂ O)	0-3	
Anhydride carbonique	(CO ₂)*	0.0350	350
Oxyde de carbone	(CO)		< 100
Dioxyde de soufre	(SO ₂)		0 - 1
Dioxyde d'azote	(NO ₂)		0 - 0.2
Ozone	(O ₃)		0 - 2

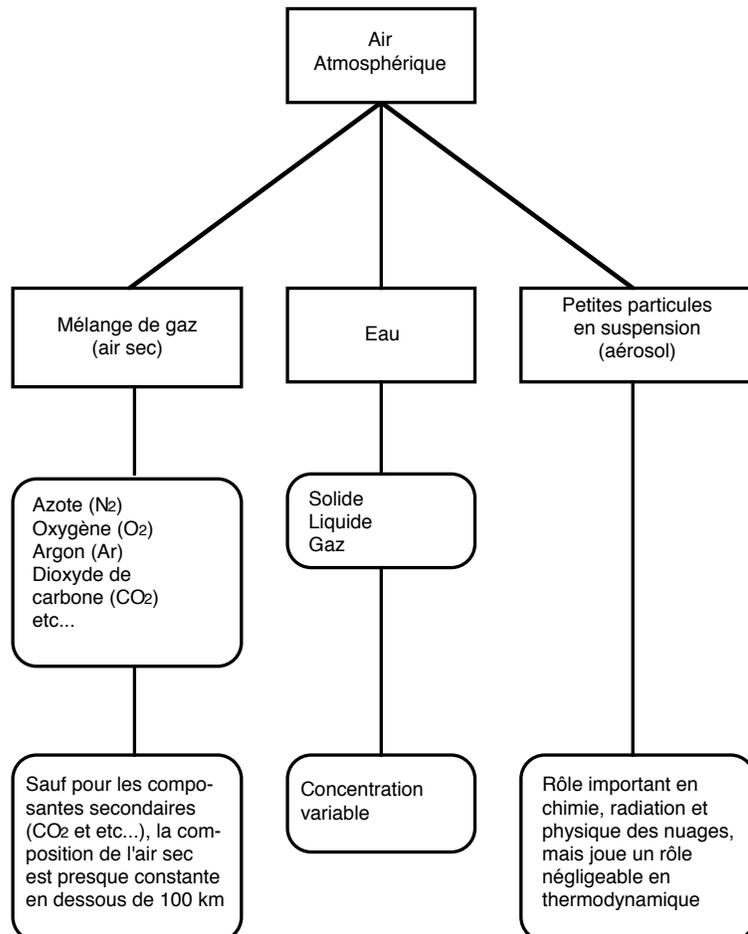
*Concentration en 1988.

L'atmosphère est constituée essentiellement de: i) un mélange des gaz, ii) eau en phase gazeuse, liquide et solide en proportion éminemment variable dans le temps et l'espace, iii) aérosols (particules liquides et/ou solides de très petite taille) en proportion éminemment variable dans le temps et l'espace.

La composition verticale de l'atmosphère est déterminée par :

- i) diffusion moléculaire
- ii) mélange turbulent

La diffusion moléculaire produirait une atmosphère stratifiée avec les gaz plus lourds en bas et



ceux plus légers en haut. Par contre, le mélange turbulent produirait une atmosphère bien mélangée. Il se trouve qu'en bas de 100 km, la turbulence mécanique et la convection thermique assurent un mélange vigoureux des constituants atmosphériques. Cela entraîne une composition uniforme et stable du mélange de gaz (homosphère). Autour de $z = 100$ km, la diffusion moléculaire et le mélange turbulent sont à peu près en équilibre (turbopause) et au-delà de 100 km, la diffusion moléculaire domine (hétérosphère).

1.8.1 Air sec

Gaz	M_i	N_i	R_i (J kg ⁻¹ K ⁻¹)	$m_i R_i / m$ (J kg ⁻¹ K ⁻¹)
Azote (N ₂)	28.013	0.7808	296.80	224.15
Oxygène (O ₂)	31.999	0.2095	259.83	60.15
Argon (Ar)	39.948	0.0093	208.13	2.66
Dioxyde de carbone (CO ₂)	44.010	0.0003	188.92	0.09
etc...

Ainsi, pour l'air sec on trouve que la constante spécifique des gaz est donnée par

$$R_d = 287.05 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

et la masse molaire par

$$M_d = \frac{R^*}{R_d} = 28.964 \text{ g mole}^{-1}$$

1.8.2 Vapeur d'eau

Pour la vapeur d'eau, on écrit : $e \alpha_v = R_v T$

où $R_v = \frac{R^*}{M_w} = 461 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ est la constante des gaz pour 1 kg de vapeur d'eau, et $M_w = 18.016 \text{ g mole}^{-1}$ est la masse moléculaire de l'eau.

1.8.3 Air humide. Température virtuelle

Soit un volume V d'air humide à la température T et à la pression p qui contient m_d kilogrammes d'air sec et m_v kilogrammes de vapeur d'eau. La densité de cet air est donnée par

$$\rho_m = \frac{m_d + m_v}{V} = \rho'_d + \rho'_v$$

où ρ'_d et ρ'_v sont les "densités partielles".

Or $e = R_v \rho'_v T$, $p'_d = R_d \rho'_d T$

et $p = p'_d + e$

d'où $\rho_m = \frac{p - e}{R_d T} + \frac{e}{R_v T}$

$$\rho_m = \frac{p}{R_d T} \left[1 - \frac{e}{p} (1 - \varepsilon) \right] \quad \text{ou } \varepsilon = \frac{R_d}{R_v}$$

$$\Rightarrow \boxed{p = R_d \rho_m T_v}$$

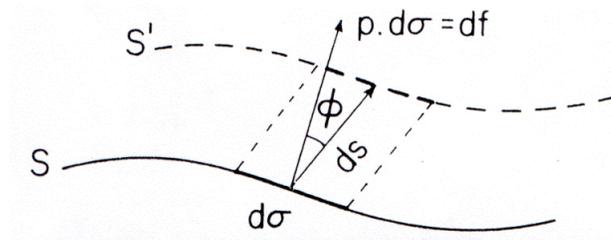
où $T_v = \frac{T}{1 - \frac{e}{p}(1 - \varepsilon)}$ est la température virtuelle.

Puisque $\rho_m < \rho_d \Rightarrow T_v > T$.

2 CONSERVATION DE L'ÉNERGIE

2.1 Notion de travail d'expansion ou de compression

On peut modifier l'état d'un système en exerçant sur celui-ci une force d'origine extérieure. Considérons une surface fermée S délimitant un volume V de fluide.



$$(dW)_{d\sigma} = df ds \cos \varphi = p d\sigma ds \cos \varphi = p(dV)_{d\sigma}$$

Si la force extérieure est appliquée de façon qu'à tout moment l'on puisse considérer le fluide dans un état de quasi-équilibre, alors

$$dW^{REV} = p \int_S (dV)_{d\sigma} = p dV$$

Si on provoque un changement fini du volume du système

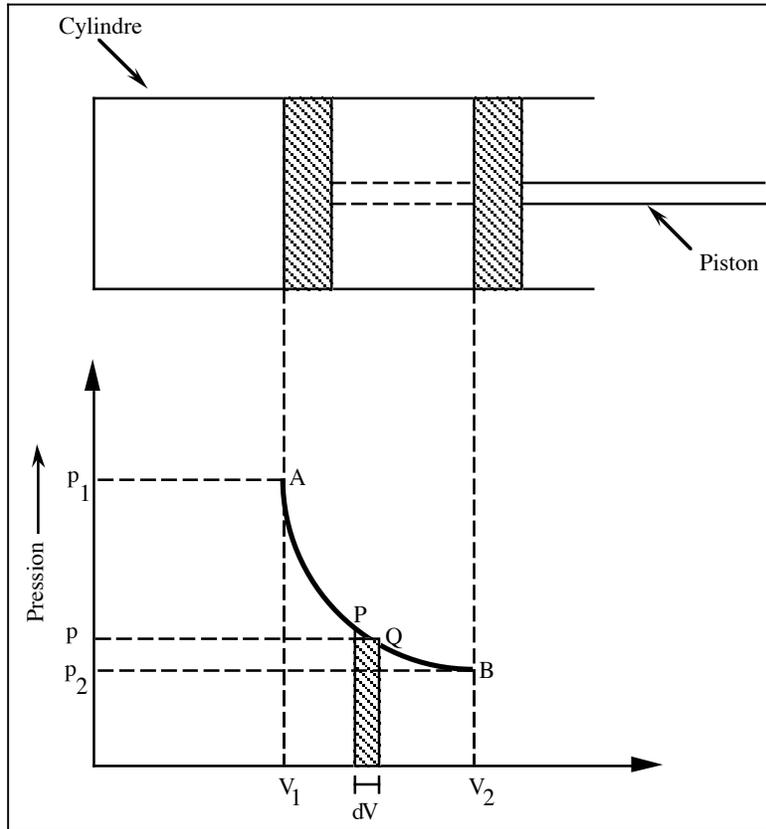
$$W^{REV} = \int_i^f p dV$$

Nous complétons la définition de travail d'expansion ou de compression dans un fluide en convenant de considérer:

<i>positif</i>	le travail effectué sur le système
<i>négatif</i>	le travail effectué par le système sur l'environnement

Cette convention supplémentaire conduit à l'expression du travail d'expansion ou de compression dans un fluide sous la forme:

$$\boxed{dW^{REV} = -p dV}$$



Exemple de diagramme thermodynamique

2.2 L'énergie interne

Expérimentalement nous observons que le travail W_{ad} effectué par une force d'origine extérieure pour amener un système thermodynamique borné par des parois adiabatiques (isolé thermiquement) d'un état d'équilibre initial à un état d'équilibre final, ne dépend pas du procédé. Par conséquent, ce travail peut s'exprimer par la variation ΔU d'une fonction ou variable d'état appelée énergie interne :

$$W_{ad} = \Delta U$$

2.2.1 Énergie interne d'un système de particules

L'énergie cinétique d'un système de particules est

$$E_c = \sum_{\text{Toutes les particules}} \frac{1}{2} m_i v_i^2$$

La variation d'énergie cinétique d'un système de particules est égale au travail exercé sur le système par les forces extérieures et intérieures. Autrement dit,

$$E_c - E_{c,0} = W_{ext} + W_{int}$$

Le travail exercé par les forces extérieures quand le système va d'un état A à un état B est :

$$W_{ext} = \sum_{\substack{\text{Toutes les} \\ \text{particules}}} \int_A^B \vec{F}_i \cdot d\vec{r}_i$$

Le travail des forces intérieures est donné par:

$$W_{int} = \sum_{\substack{\text{Toutes les} \\ \text{paires}}} \int_A^B \vec{F}_{ij} \cdot d\vec{r}_{ij}$$

Le travail accompli par les forces intérieures dépend donc du déplacement relatif des particules.

Considérons un système de particules dans lequel nous supposons que les forces intérieures dérivent d'un potentiel, $E_{p,int}$, tel que

$$W_{int} = \sum_{\substack{\text{Toutes les} \\ \text{paires}}} \int_A^B \vec{F}_{ij} \cdot d\vec{r}_{ij} = E_{p,int,0} - E_{p,int}$$

où $E_{p,int}$ est la valeur en B et $E_{p,int,0}$ la valeur en A . $E_{p,int}$ est l'énergie potentielle interne du système. Des équations précédentes nous obtenons

$$E_c - E_{c,0} = W_{ext} + E_{p,int,0} - E_{p,int}$$

ou

$$(E_c + E_{p,int}) - (E_c + E_{p,int})_0 = W_{ext}$$

La quantité

$$U = E_c + E_{p,int}$$

est appelée énergie propre du système.

Puisque l'énergie cinétique dépend de la vitesse, la valeur d' E_c dépend du référentiel utilisé pour étudier le mouvement du système. Nous appelons énergie cinétique interne $E_{c, int}$ l'énergie cinétique calculée par rapport au référentiel du centre de gravité du système. L'énergie potentielle interne, qui ne dépend que de la distance entre les particules, a la même valeur dans tous les référentiels. Nous définissons donc l'énergie interne d'un système comme la somme de son énergie cinétique interne et de son énergie potentielle interne, soit

$$U_{int} = E_{c,int} + E_{p,int}$$

Par la suite nous ne parlerons que de l'énergie interne, même si nous n'écrivons pas l'indice *int*.

2.3 Notion de chaleur

Par ailleurs, si le système thermodynamique subit le même changement d'état d'équilibre qu'auparavant, mais ses parois sont conductrices, le travail W effectué n'est plus le même:

$$W \neq W_{ad}$$

Nous définissons la chaleur Q absorbée par le système comme

$$Q = W_{ad} - W = \Delta U - W$$

ou

$$\delta Q = dU - \delta W$$

Pour un procédé adiabatique $\delta Q = 0$

2.4 Le premier principe. Enthalpie

Tout système thermodynamique possède une variable d'état d'équilibre appelée son énergie interne U dont le changement dU au cours de toute transformation de l'état du système est égal à la quantité de chaleur δQ absorbée par le système plus la quantité δW de travail effectué sur le système :

$$dU = \delta W + \delta Q$$

L'énergie interne d'un système isolé est constante.

Le travail de compression ou expansion pour un procédé réversible est donné par $\delta W = -p dV$, de telle sorte que l'on peut réécrire :

$$dU = \delta Q^{REV} - p dV \quad \text{PPTR}$$

Pour un fluide homogène, p, V, T, U sont des variables d'état. Il s'ensuit que toute fonction de ces variables est aussi une variable d'état. Parmi toutes les fonctions possibles, certaines d'entre elles réfèrent de façon pratique à certaines situations expérimentales d'intérêt. Par exemple, nous définissons l'enthalpie H d'un système par la relation

$$H = U + pV$$

Il découle de cette définition que

$$dH = \delta Q^{REV} + V dp \quad \text{PPTR}$$

L'enthalpie H d'un système est donc une quantité caractéristique de son état d'équilibre dont le changement $(dH)_p$ au cours d'un procédé réversible à pression constante s'identifie à la quantité de chaleur $(\delta Q^{REV})_p$ échangée entre le système et son environnement.

2.5 Chaleurs spécifiques

Nous avons que :

$$U = f(T, V) \text{ \& (PPTR) : } \quad \delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV$$

$$H = f(T, p) \text{ \& (PPTR) : } \quad \delta Q = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V \right] dp$$

Dès ces dernières relations, nous définissons la chaleur spécifique à volume constant par

$$c_v = \left(\frac{\delta q}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_V$$

et la chaleur spécifique à pression constante par

$$c_p = \left(\frac{\delta q}{dT} \right)_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p$$

2.5.1 Gaz idéaux

Considérons deux cavités rigides à parois adiabatiques. Un gaz idéal initialement contenu dans une des cavités subit une expansion libre au travers d'une valve lui donnant accès à l'autre cavité où préalablement nous avons fait le vide.

D'une part, le système ne peut pas échanger de la chaleur avec son environnement ($Q = 0$). D'autre part, le volume total du système est demeuré le même, donc le travail est nul ($W = 0$):

$$PPT \rightarrow \Delta U = 0$$

Puisque la pression finale du gaz est changée tandis que la température est demeurée la même, nous pouvons conclure qu' U pour un gaz idéal est fonction seulement de T :

$$U = U(T)$$

Pour un gaz idéal nous avons donc que

$$c_v = \frac{du}{dT}$$

Puisque $h = u + p \alpha = u(T) + R T = h(T)$ nous obtenons que

$$c_p = \frac{dh}{dT}$$

Or

$$\begin{aligned} dh &= c_v dT + d(p\alpha) \\ &= (c_v + R) dT \end{aligned}$$

d'où

$$c_p = c_v + R$$

Les valeurs de c_p et c_v peuvent être trouvées expérimentalement ou théoriquement à partir de la mécanique statistique :

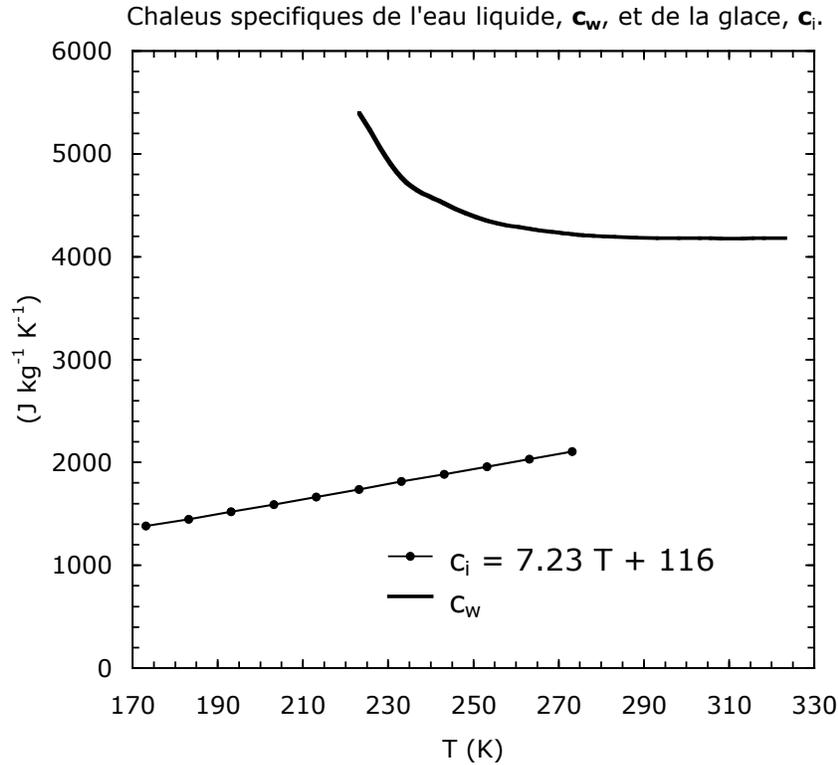
Gaz monoatomique : $c_v = (3/2) R$; $c_p = c_v + R = (5/2) R$

Gaz diatomique : $c_v = (5/2) R$; $c_p = (7/2) R$.

En négligeant les proportions de Ar, CO₂ et des composantes secondaires, l'air sec est considéré comme un gaz diatomique d'où

$$c_{vd} = 718 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1} = 171 \text{ cal kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$c_{pd} = 1005 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1} = 240 \text{ cal kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$



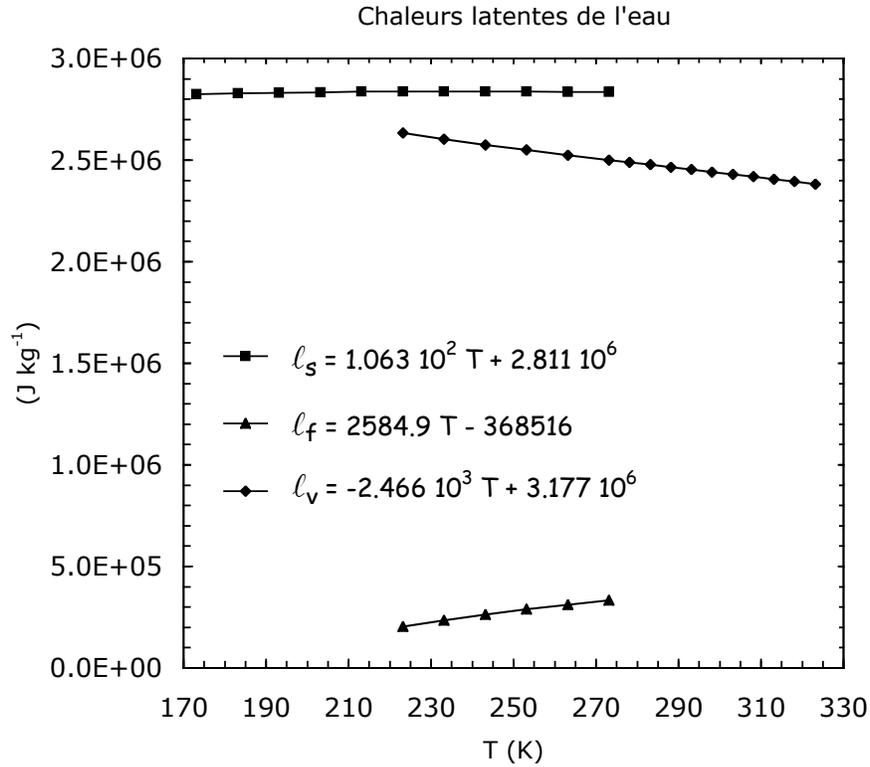
2.6 Chaleur latente

Si nous appelons $(\delta Q)_p$ la quantité de chaleur requise pour transformer une masse δm de substance chimiquement pure d'une phase à l'autre (ex. : de solide à liquide), nous définissons le coefficient ℓ de chaleur latente pour la transition à pression constante observée :

$$\ell \equiv \left(\frac{\delta Q}{\delta m} \right)_p$$

Du PPTR, nous avons qu'à $p = \text{cte}$ $dH = \delta Q$ et donc

$$\ell = \left(\frac{\delta Q}{\delta m} \right)_p = \frac{\delta m \Delta h}{\delta m} = \Delta h.$$



Considérons maintenant une transition de phase entre l'état a et l'état b de sorte que $\Delta h = \ell = h_b - h_a$, nous avons que :

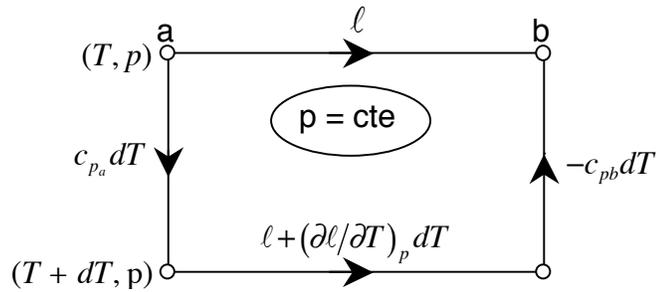
$$\ell = c_{p_a} dT + \ell + \left(\frac{\partial \ell}{\partial T}\right)_p dT - c_{p_b} dT$$

$$0 = c_{p_a} + \left(\frac{\partial \ell}{\partial T}\right)_p - c_{p_b}$$

⇒

$$\boxed{\left(\frac{\partial \ell}{\partial T}\right)_p = c_{p_b} - c_{p_a}}$$

Équation de Kirchhoff



2.7 Procédés adiabatiques

2.7.1 Définition de parcelle d'air

Pour décrire les propriétés thermodynamiques de l'atmosphère, on convient de la considérer constituée de parcelles d'air auxquelles on peut assigner des valeurs déterminées de

température, de pression, etc... La grandeur des parcelles d'air considérées est fonction du phénomène atmosphérique dont on tente de comprendre les aspects thermodynamiques.

Pour bien comprendre la nature thermodynamique des mouvements dans l'atmosphère, on considère qu'une parcelle d'air est:

- i) Thermiquement isolée de l'air environnant et que sa température varie de façon adiabatique,
- ii) À la même pression que l'air environnant au même niveau, lequel est à l'équilibre hydrostatique, et
- iii) En mouvement assez lent pour négliger son énergie cinétique.

2.7.2 Équations de Poissons

Du PPTR et des définitions des chaleurs spécifiques pour les gaz idéaux nous avons que

$$\delta q = c_v dT + p d\alpha$$

et

$$\delta q = c_p dT - \alpha dp$$

Pour un procédé adiabatique

$$\delta q = 0 = c_v dT + p d\alpha = c_p dT - \alpha dp$$

En divisant par T et en utilisant la loi des gaz idéaux nous obtenons

$$\begin{aligned} 0 &= c_v d\ln T + R d\ln \alpha \\ &= c_p d\ln T - R d\ln p && \leftarrow d\ln p + d\ln \alpha = d\ln T \\ &= c_v d\ln p + c_p d\ln \alpha \end{aligned}$$

et une fois intégrées

$$\boxed{\begin{array}{l} T^{c_v} \alpha^R = cte \\ T^{c_p} p^{-R} = cte \\ p^{c_v} \alpha^{c_p} = cte \end{array}} \quad \text{ou} \quad \boxed{\begin{array}{l} T \alpha^{\eta-1} = cte \\ T p^{-\chi} = cte \\ p \alpha^{\eta} = cte \end{array}} \quad \begin{array}{l} \text{Équations de} \\ \text{Poisson} \end{array}$$

où $\chi = R/c_p$, $\eta = c_p/c_v$. Pour l'air sec: $\chi_d = 2/7 = 0.286$ et $\eta_d = 7/5 = 1.4$

2.7.3 Température potentielle

De la deuxième équation de Poisson nous avons que

$$\frac{T_0}{T} = \left(\frac{p_0}{p} \right)^\chi$$

et en choisissant $p_0 = 1000 \text{ hPa}$, T_0 devient, par définition, la température potentielle θ :

$$\theta = T \left(\frac{1000 \text{ hPa}}{p} \right)^\chi$$

La température potentielle d'un gaz est la température que ce gaz aurait après compression ou expansion adiabatique jusqu'à la pression de 1000 hPa.

Pour un procédé non adiabatique ("diabatique") nous avons d'un part que

$$d \ln \theta = d \ln T - \chi d \ln p$$

et d'autre part que

$$\delta q = c_p dT - \alpha dp$$

$$\delta q = c_p T \frac{dT}{T} - RT \frac{dp}{p}$$

$$\delta q = c_p T d \ln T - RT d \ln p$$

$$\Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \delta q = c_p T \left(d \ln T - \frac{R}{c_p} d \ln p \right) \\ \delta q = c_p T d \ln \theta = c_p \left(\frac{p}{p_0} \right)^\chi d \theta \quad \text{PPTR} \end{array} \right.$$

3 ENTROPIE

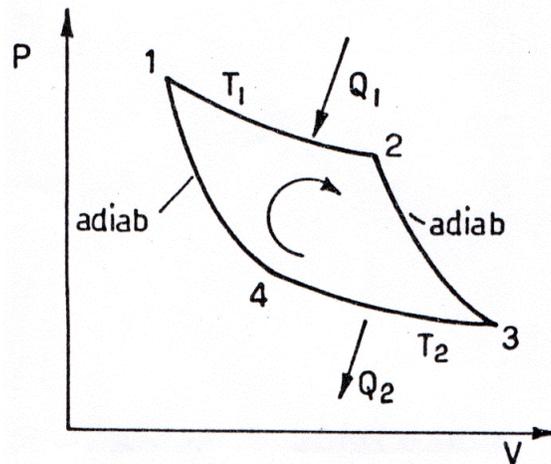
3.1 Limitations aux transformations d'énergie

Procédés thermodynamiques $\left\{ \begin{array}{l} \text{naturels (irréversibles)} \\ \text{impossibles} \\ \text{réversibles} \end{array} \right.$

DPT formulation de Kelvin-Planck : Il est impossible de réaliser un procédé thermodynamique qui a comme seul résultat d'absorber de la chaleur d'un réservoir chaud et de la transformer complètement dans du travail.

3.2 Entropie

i) Cycle de Carnot



$$Q_1 = W_1 = -\int_1^2 p \, dV = -\int_{V_1}^{V_2} R T \frac{dV}{V} = -R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

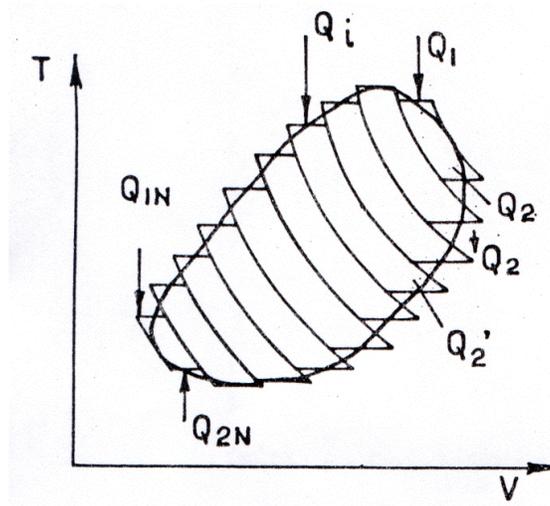
$$Q_2 = W_2 = -R T_2 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

$$\Rightarrow \frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \frac{\ln \frac{V_2}{V_1}}{\underbrace{\ln \frac{V_4}{V_3}}_{=-1}^{(1)}}$$

et par conséquent

$$\boxed{\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0}$$

ii) Cycles réversibles



$$\frac{Q_{1i}}{T_{1i}} + \frac{Q_{2i}}{T_{2i}} = 0$$

Donc nous pouvons écrire

$$\sum_1^N \left(\frac{Q_{1i}}{T_{1i}} + \frac{Q_{2i}}{T_{2i}} \right) = 0$$

(1)

$$\left. \begin{array}{l} \boxed{p_2 V_2^\eta = p_3 V_3^\eta} \\ \boxed{p_1 V_1^\eta = p_4 V_4^\eta} \end{array} \right\} \Rightarrow \boxed{\frac{p_2}{p_1} \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^\eta = \frac{p_3}{p_4} \left(\frac{V_3}{V_4} \right)^\eta} \left. \begin{array}{l} \boxed{p_1 V_1 = p_2 V_2} \\ \boxed{p_4 V_4 = p_3 V_3} \end{array} \right\} \Rightarrow \left. \begin{array}{l} \boxed{\frac{p_1}{p_2} = \frac{V_2}{V_1}} \\ \boxed{\frac{p_4}{p_3} = \frac{V_3}{V_4}} \end{array} \right\} \Rightarrow \boxed{\frac{V_1}{V_2} \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^\eta = \frac{V_4}{V_3} \left(\frac{V_3}{V_4} \right)^\eta} \downarrow \boxed{\left(\frac{V_2}{V_1} \right) = \left(\frac{V_4}{V_3} \right)^{-1}}$$

Or en faisant tendre vers 0 les procédés isothermes de chaque cycle de Carnot, on a que :

$$\oint \frac{\delta Q^{REV}}{T} = 0$$

Puisque le long d'un cycle $\int \delta Q / T = 0$, alors $\delta Q/T$ est un différentiel exact. Par conséquent, il est le différentiel d'une fonction d'état. Nous appelons cette fonction entropie S :

$$dS = \frac{\delta Q^{REV}}{T}$$

iii) Cycles irréversibles

Il est possible de montrer que pour un cycle irréversible

$$\oint \frac{\delta Q^{IRR}}{T} < 0$$

donc $\delta Q/T$ n'est plus un différentiel exact et il ne correspond plus au différentiel de l'entropie S :

$$dS > \frac{\delta Q^{IRR}}{T}$$

3.3 Le deuxième principe (DPT)

Tout système thermodynamique possède une variable d'état d'équilibre appelée son entropie S dont le changement dS , ou cours d'un procédé infinitésimal réversible² pendant lequel une quantité de chaleur δQ^{REV} est absorbée par le système, est donné par :

$$dS = \frac{\delta Q^{REV}}{T}$$

où T est la température thermodynamique absolue du système simultanément définie.

L'entropie de tout système isolé et à l'équilibre est maximum.

²Dans le cas où un système serait transformé de façon irréversible

$$dS > \frac{\delta Q^{IRR}}{T}$$

Autres formes du DPT :

$$\text{Procédé fini:} \quad \Delta S \geq \int_A^B \frac{\delta Q}{T}$$

$$\text{Procédé adiabatique:} \quad dS \geq 0$$

$$\text{Procédé isentropique:} \quad 0 \geq \delta Q$$

$$\text{Procédé isotherme fini:} \quad \Delta S \geq \frac{Q}{T}$$

$$\text{Cycle:} \quad \oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

Or, considérons un système qui effectue un cycle en échangeant seulement de la chaleur avec un réservoir à la température T . Du DPT nous avons que $Q/T \leq 0$ et car $T > 0$, $\Rightarrow Q \leq 0$. D'autre part on a que du PPT $W = -Q$. Par conséquent, il est impossible de réaliser un cycle qui a comme seul résultat de produire du travail ($W < 0$) avec comme seul autre effet d'absorber de la chaleur ($Q > 0$) d'un seul réservoir.

$$\xrightarrow{\text{DPT}} \frac{Q}{T} \leq 0$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{cycle} \quad : \Delta U = 0 \\ \text{travail produit} : W \leq 0 \end{array} \right\} \xrightarrow{\text{PPT}} Q = -W \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} Q \geq 0 \\ T \geq 0 \end{array} \right. \Rightarrow \underbrace{\frac{Q}{T}}_{\text{faux!}} \geq 0$$

3.4 Usage conjoint du PPT et du DPT

Lorsqu'un système est soumis à une transformation de son état d'équilibre, le PPT nous permet de poser

$$dU = \delta Q + \delta W$$

$$\text{et en vertu du DPT} \left(dS \geq \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow T dS \geq \delta Q \right)$$

$$dU \leq T dS + \delta W$$

Dans le cas où $\delta W = -p dV$

$$dU \leq T dS - p dV$$

$$dH \leq T dS + V dp$$

3.5 Entropie d'un gaz idéal

Pour un gaz idéal nous avons que :

$$ds = c_p d\ln T - R d\ln p$$

$$(\text{=} c_v d\ln T + R d\ln \alpha)$$

$$(\text{=} c_v d\ln p + c_p d\ln \alpha)$$

De la définition de température potentielle, nous avons :

$$d\ln \theta = d\ln T - \chi d\ln p$$

et donc pour l'entropie

$$ds = c_p d\ln \theta$$

ou

$$s = c_p \ln \theta + \text{cte.}$$

4 LES SYSTÈMES AIR-EAU

4.1 Équation d'état pour la vapeur d'eau

Dans la mesure où la vapeur d'eau est à une température éloignée de la température critique (647 K)³, on peut approcher son comportement en l'assimilant à un gaz idéal :

$$e \alpha_v = R_v T$$

où e est la tension de vapeur et

$$R_v = 461 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$$

la constante spécifique des gaz. La masse molaire de la vapeur d'eau est donnée par

$$M_w = 18.016 \text{ g mole}^{-1}$$

La vapeur d'eau est composée de molécules triatomiques d'où

$c_{vV} = 1410 \text{ J deg}^{-1} \text{ kg}^{-1} \approx (6/2) R_v$ $c_{vP} = 1870 \text{ J deg}^{-1} \text{ kg}^{-1} \approx (8/2) R_v$

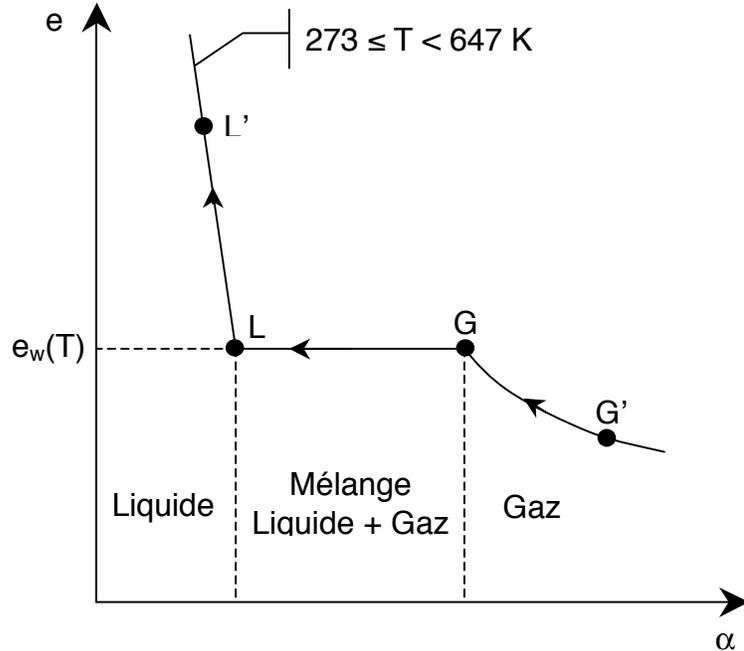
4.2 Transition de phase de l'eau

La substance H₂O existe sous plusieurs formes: solide (glace), liquide (eau), gazeuse (vapeur). On appelle phases ces formes distinguables qu'une substance peut prendre. Si l'on considère les propriétés d'une substance chimiquement pure, **on observe** qu'il existe des conditions de température et de pression où une seule phase de la substance se réalise alors que pour d'autres conditions de température et de pression, plusieurs phases de la substance coexistent.

Si, à une température $273 \leq T < 647 \text{ K}$, on considère de la vapeur d'eau en équilibre à une pression e faible occupant un volume spécifique α relativement grand et qu'on la comprime de façon isotherme, on observe d'abord ($G' \rightarrow G$) un comportement "normal" pour un gaz homogène. Si l'on tente alors de poursuivre la compression de la vapeur, on observe que la pression du système demeure constante à la valeur $e_w(T)$ que l'on dit d'"équilibre entre la vapeur et le liquide" en même temps qu'apparaît du liquide, résultat de la condensation de la vapeur. De G à L, on assiste à la transformation graduelle de la phase gazeuse à la phase

³ Au point critique l'eau en forme liquide et la vapeur d'eau ont la même densité.

liquide dans des conditions stables de température et de pression. Au point L, la transition de phase est complétée et la substance est entièrement liquide. Cela se manifeste par le fait qu'une diminution subséquente du volume spécifique ($L \rightarrow L'$) n'est possible qu'au prix d'une augmentation considérable de la pression.



Entre les points L et G, le système a une composition hétérogène où le liquide et sa vapeur en proportions diverses sont en équilibre thermodynamique à la température T et à la pression d'équilibre $e_w(T)$ constantes. Pour la transition $L \leftrightarrow G$

$$\ell_v = \int_L^G \delta q = \int_{u_l}^{u_g} du + \int_{\alpha_l}^{\alpha_g} p d\alpha = u_g - u_l + e_w(\alpha_g - \alpha_l)$$

Puisque T aussi est constante

$$\ell_v = T \int_{q_l}^{q_g} \frac{\delta q}{T} = T(s_g - s_l)$$

et donc

$$u_g + e_w \alpha_g - T s_g = u_l + e_w \alpha_l - T s_l$$

Le procédé de transformation (liquide \leftrightarrow gaz) constitue un procédé réversible isotherme et isobare; dans tous les états, la **fonction de Gibbs** ($g = u + e_w \alpha - T s$) du système reste constante. Or

$$dg = du + e_w d\alpha + \alpha de_w - T ds - s dT$$

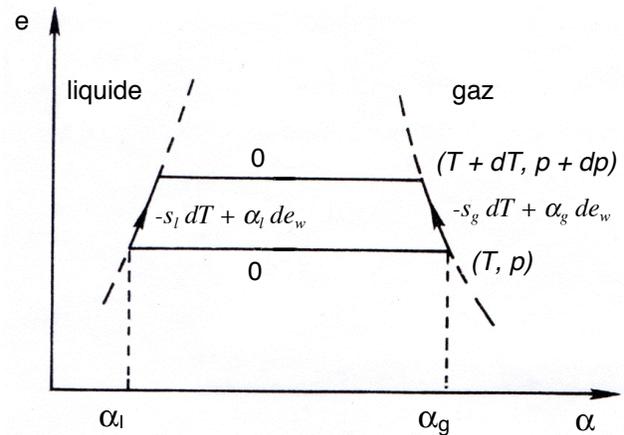
$$\leftarrow T ds = du + e_w d\alpha$$

$$dg = \alpha de_w - s dT$$

Puisque g reste constante lors des transitions de phase $\Rightarrow dg_g = dg_l$.

$$\alpha_g de_w - s_g dT = \alpha_l de_w - s_l dT$$

$$(\alpha_g - \alpha_l) de_w = (s_g - s_l) dT$$



$$\frac{de_w}{dT} = \frac{s_g - s_l}{\alpha_g - \alpha_l} = \frac{\ell_v}{T(\alpha_g - \alpha_l)}$$

Équation de Clausius – Clapeyron

Lorsque la transition traitée comporte la phase vapeur :

$$e_w \alpha_g = R_v T$$

D'autre part, les phases condensées (liquide ou solide) ont un volume spécifique $\alpha_{l,s}$ beaucoup plus petit que la phase gazeuse : $\alpha_g - \alpha_l \approx \alpha_g$. En substituant dans l'équation de Clausius-Clapeyron :

$$\frac{de_w}{dT} \cong \frac{\ell e_w}{R_v T^2} \Rightarrow d\{\ln e_w\} \cong \frac{\ell}{R_v T^2} dT$$

$$\ln \frac{e_w}{e_{w0}} \cong \frac{\ell}{R_v} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$$

où e_{w0} est la valeur de pression saturante à T_0 . L'équation de Clausius-Clapeyron est applicable aux trois transitions de phase: sublimation, fusion, vaporisation. Chaque transition est caractérisée par une courbe de saturation.

Le schéma ci-dessous illustre le diagramme de saturation que l'on obtient pour l'eau. Le point d'intersection des courbes de saturation s'appelle le point triple de la substance. À l'équilibre thermodynamique, la substance, dans les conditions de température et pression définies par son point triple peut coexister simultanément dans ses trois phases.

Pour l'eau:

$T_t = 0.01^\circ\text{C}$

$e_{wt} = 6.11 \text{ mb}$

$\alpha_{it} = 1.091 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$

$\rho_i = 917 \text{ kg m}^{-3}$

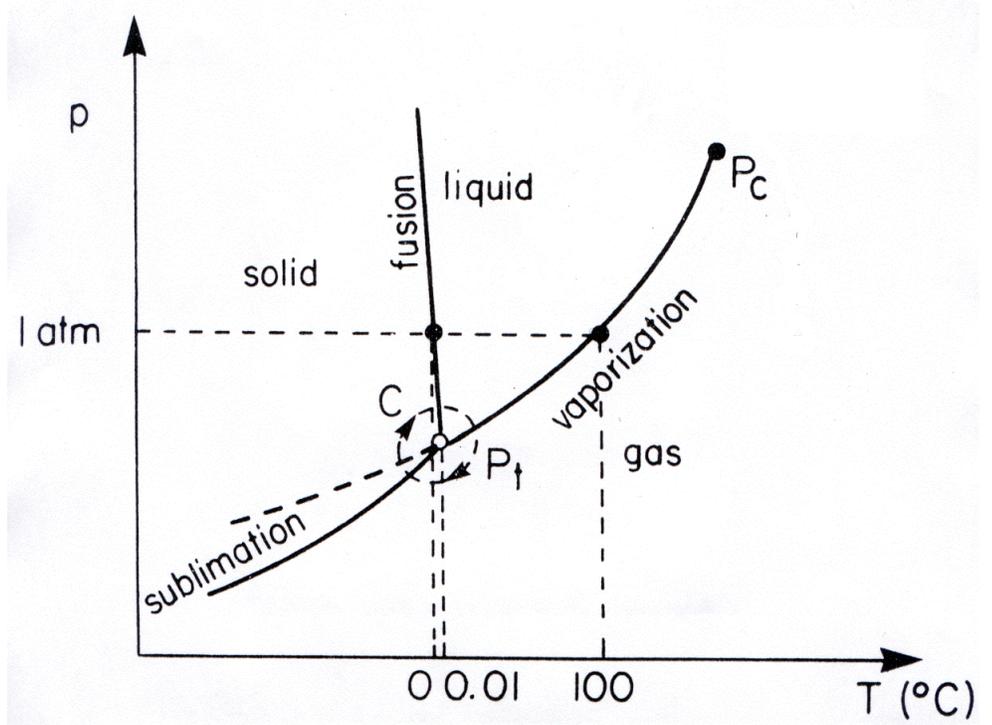
$\alpha_{wt} = 1.000 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$

$\alpha_{vt} = 206 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$

$\ell_{vt} = 2.5008 \times 10^6 \text{ J kg}^{-1}$

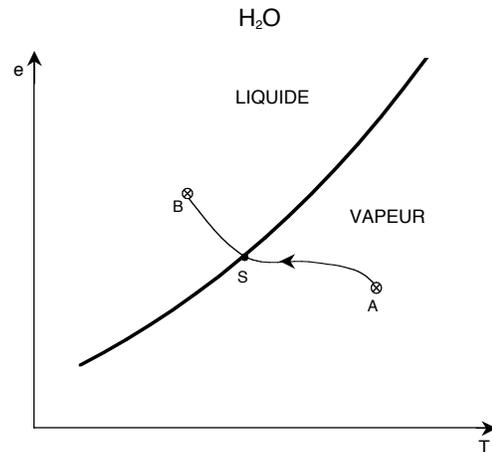
$\ell_{st} = 2.8345 \times 10^6 \text{ J kg}^{-1}$

$\ell_{ft} = 0.3337 \times 10^6 \text{ J kg}^{-1}$



4.3 Notion de sursaturation

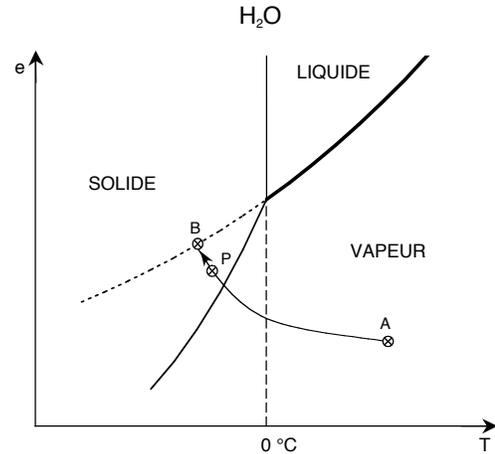
Considérons, à titre d'exemple, de la vapeur d'eau, prise initialement dans l'état A, à laquelle on fait subir le processus représenté par AB. De A à S la substance est dans la phase gazeuse. "Normalement", en S, on assiste à la transformation de phase vapeur → liquide et de S à B la substance se manifeste sous forme liquide.



Sous certaines conditions, il peut cependant arriver que la substance se manifeste sous forme de vapeur de A jusqu'à B. Les états de la *vapeur* représentés par le segment SB sont alors dits sursaturés ($e > e_w$).

Il se trouve que dans l'atmosphère libre, il se réalise des états de sursaturation de la vapeur par rapport à la glace alors que l'on n'observe à peu près jamais de sursaturation par rapport à l'eau; cela entraîne que de la vapeur soumise au procédé AP demeure sous la forme

vapeur tout au long du procédé. En P, la vapeur est alors dans un état de sursaturation par rapport à la glace puisque l'on se trouve dans la région où la substance H₂O devrait être "normalement" sous forme solide. Si cette vapeur dans l'état P (sursaturé par rapport à la glace) est amenée en B (équilibre vapeur-liquide) on assiste à la condensation de la vapeur dans la phase liquide. On peut donc facilement observer en atmosphère libre, des gouttelettes d'eau liquide jusqu'à des températures de -40°C.



4.4 Humidité dans l'air

Considérons une masse m d'air humide contenant de la vapeur d'eau (m_v) mélangée à de l'air sec (m_d) de telle sorte que: $m = m_d + m_v$ et dans des conditions de température et de pression telles qu'il n'y ait pas de produit de condensation (liquide ou solide) en suspension dans la masse d'air humide.

4.4.1 Rapport de mélange

On décrit la proportion de vapeur d'eau dans le mélange d'air humide en spécifiant le rapport en masse de la vapeur à l'air sec constituant le mélange:

$$r \equiv \frac{m_v}{m_d}$$

Rapport de mélange

r est un nombre pur $< \sim 0.02$. Il est cependant noté en g kg^{-1} . Dans ces unités, $r < \sim 20 \text{ g kg}^{-1}$.

Comme

$$e V = m_v R_v T$$

et

$$p_d V = m_d R_d T$$

on a :

$$r \equiv \frac{m_v}{m_d} = \frac{R_d}{R_v} \frac{e}{p_d} = \varepsilon \frac{e}{p - e}$$

où

$$\varepsilon = R_d / R_v = 0.622$$

En pratique, e est toujours beaucoup plus petit que p . On fait donc souvent l'approximation

$$r = 0.622 \frac{e}{p-e} \cong 0.622 \frac{e}{p}$$

4.4.2 Humidité spécifique

On décrit aussi la proportion de vapeur d'eau dans le mélange d'air humide par le coefficient d'humidité spécifique q :

$$\boxed{q \equiv \frac{m_v}{m}} \quad \text{Humidité spécifique}$$

On a alors:

$$p V = (p_d + e) V = m_d R_d T + m_v R_v T$$

$$p V = m \left(\frac{m_d}{m} R_d T + \frac{m_v}{m} R_v T \right)$$

$$p V = m [(1 - q) R_d + q R_v] T$$

Or, $R_v/R_d = 1/\varepsilon = 1.61$

$$p V = m [(1 - q) + 1.61 q] R_d T$$

$$p V = m (1 + 0.61 q) R_d T$$

qui avec $\rho = m/V$ nous donne

$$p = \rho (1 + 0.61 q) R_d T$$

$$\boxed{T_v = (1 + 0.61 q) T} \quad \text{Température virtuelle}$$

En outre,

$$\begin{cases} r = \frac{m_v}{m_d} \\ q = \frac{m_v}{m_v + m_d} \end{cases} \Rightarrow \frac{1}{q} = \frac{m_v + m_d}{m_v} = 1 + \frac{1}{r}$$

$$\boxed{q = \frac{r}{1+r} ; r = \frac{q}{1-q}}$$

Puisque r et q sont $< \sim 0.02 \Rightarrow \boxed{q \approx r}$

4.4.3 Humidité relative

Une masse d'air humide sous-saturée dans les conditions de température et de pression (T, p) possède un coefficient d'humidité relative défini de la façon suivante:

$$\boxed{U = \frac{e}{e_w(T)} \times 100} \quad \text{Humidité relative}$$

Puisque e est toujours beaucoup plus petite que p , on fait donc l'approximation

$$r = 0.622 \frac{e}{p-e} \cong 0.622 \frac{e}{p}$$

$$r_w = 0.622 \frac{e_w}{p-e_w} \cong 0.622 \frac{e_w}{p}$$

et dans le cadre de cette approximation, on a :

$$\frac{e}{e_w} \cong \frac{r}{r_w} \quad \text{et} \quad \boxed{U = \frac{e}{e_w} \times 100 \cong \frac{r}{r_w} \times 100}$$

4.5 Propriétés de l'air humide sous-saturé

i) Constante spécifique des gaz R_m

$$R_d = 287 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad R_v = 461 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\begin{aligned} R_m &= \frac{m_d R_d + m_v R_v}{m} = (1-q)R_d + q R_v = \\ &= \left[1 + q \left(\frac{1}{\varepsilon} - 1 \right) \right] R_d = (1 + 0.608 q) R_d \end{aligned}$$

Or: $q < \sim 0.02 \quad \rightarrow \quad 1 \leq (1 + 0.608 q) \leq 1.012$

$$\boxed{R_m \cong R_d}$$

ii) Chaleurs spécifiques c_{pm} et c_{vm}

$$c_{pd} = 1004 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad c_{pv} = 1870 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$c_{vd} = 717 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad c_{vv} = 1410 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

À pression constante

$$m c_{pm} dT = m_d c_{pd} dT + m_v c_{pv} dT$$

$$c_{pm} = (1-q)c_{pd} + q c_{pv} = \left[1 + \left(\frac{c_{pv}}{c_{pd}} - 1 \right) q \right] c_{pd} =$$

$$= (1 + 0.87q)c_{pd}$$

or : $q < \sim 0.02 \quad \rightarrow \quad 1 \leq (1 + 0.87 q) \leq 1.017$

$$\boxed{c_{pm} \cong c_{pd}}$$

À volume constant

$$m c_{vm} dT = m_d c_{vd} dT + m_v c_{vv} dT$$

$$c_{vm} = (1-q)c_{vd} + q c_{vv} = \left[1 + \left(\frac{c_{vv}}{c_{vd}} - 1 \right) q \right] c_{vd} =$$

$$= (1 + 0.97q)c_{vd}$$

or : $q < \sim 0.02 \quad \rightarrow \quad 1 \leq (1 + 0.97 q) \leq 1.019$

$$\boxed{c_{vm} \cong c_{vd}}$$

iii) Finalement, il est bon de définir

$$\chi_m = \frac{R_m}{c_{pm}} = \frac{1+0.61q}{1+0.87q} \frac{R_d}{c_{pd}} = \frac{1+0.61q}{1+0.87q} \chi_d =$$

$$\cong (1-0.26q)\chi_d \cong (1-0.26r)\chi_d$$

or : $q \leq 0.02 \quad \rightarrow \quad 1 \geq (1 - 0.26 q) \geq 0.995$

$$\boxed{\chi_m \cong \chi_d}$$

et $\eta_m = \frac{c_{pm}}{c_{vm}} \cong (1-0.10q)\eta_d \cong (1-0.10r)\eta_d$

or : $q \leq 0.02 \quad \rightarrow \quad 1 \geq (1 - 0.10 q) \geq 0.998$

$$\boxed{\eta_m \cong \eta_d}$$

5 FORMATION DES GOUTTELETTES DE NUAGE

Si la vapeur est pure, la nucléation ne peut s'effectuer qu'à partir de l'agglomération d'un grand nombre de molécules qui s'entrechoquent sous l'effet de l'agitation thermique. On dit alors qu'il y a nucléation homogène.

Si la vapeur n'est pas pure, les impuretés (aérosol) peuvent servir de support à la condensation de façon très efficace. C'est la nucléation hétérogène.

Bien que son rôle soit secondaire dans l'atmosphère, nous étudierons d'abord le processus de nucléation homogène car il permet de mieux comprendre les problèmes que pose la nucléation.

5.1 Énergie libre de Gibbs

Une grandeur thermodynamique adaptée aux problèmes de changement de phase dans une transformation atmosphérique est la fonction de Gibbs appelée aussi l'énergie libre de Gibbs :

$$G = U - T S + p V$$

Pour **un système homogène**, on peut écrire : $G = f(T, p)$

$$dG = -S dT + V dp.$$

Et lorsque le système est à l'équilibre (p et T constants), G est stationnaire et passe par un minimum.

Parce qu'il peut y avoir **changement de phase** et que la composition chimique d'une solution est susceptible de modification, il faut introduire la notion de **potentiel chimique** :

$$G = f(T, p, n_1, \dots, n_i, \dots),$$

$$\mu_i = \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{p, T, n_j, \dots, n_k, \dots}$$

où n_i est le nombre de molécules du composant i et μ_i est la variation d'énergie libre enregistrée lorsqu'on apporte au système une molécule du composant i à $p, T, n_j, \dots, n_k, \dots$ constant. C'est aussi l'énergie libre d'une molécule dans la phase i . La variation d'énergie libre peut alors s'écrire :

$$dG = -S dT + V dp + \sum_i \mu_i dn_i$$

Considérons le cas d'un équilibre de phase entre un liquide et sa vapeur. Une molécule à l'intérieur du liquide est entourée de molécules voisines qui lui appliquent un champ de forces. Les molécules qui se trouvent à l'interface ont d'une côté des voisines de la même phase et de l'autre les molécules très dispersées de la phase vapeur. Les forces de cohésion intermoléculaire qui leur sont appliquées sont moins importantes et elles possèdent donc une énergie libre supérieure à celle des molécules qui se trouvent à l'intérieur du liquide. Si l'on veut augmenter la surface de contact entre un liquide et sa vapeur, il faut fournir de l'énergie à des molécules qui sont à l'intérieur du liquide afin de les amener sur la surface de contact avec la vapeur. Pour augmenter cette surface d'une valeur dA , il faut fournir aux molécules qui composent la goutte une énergie $dG = \sigma_{LV} dA$ où σ_{LV} est la **tension de surface**. σ_{LV} est une énergie par unité de surface ou une force par unité de longueur. L'énergie libre de Gibbs prend alors la forme:

$$dG = -S dT + V dp + \sum_i \mu_i dn_i + \sum_{i,j} \sigma_{ij} dA_{ij}$$

où i et j représentent les phases en présence. Par exemple, si l'on est en présence de vapeur d'eau, d'eau liquide et de glace:

$$dG = -S dT + V dp + \mu_V dn_V + \mu_L dn_L + \mu_S dn_S + \sigma_{LV} dA_{LV} + \sigma_{SV} dA_{SV} + \sigma_{LS} dA_{LS}$$

où les indices V , L et S réfèrent respectivement aux phases vapeur, liquide et solide de l'eau.

5.2 Nucléation homogène

À pression et température constante, la formation à partir des molécules de vapeur d'eau d'un embryon d'eau liquide, nécessite un apport d'énergie libre:

$$dG = \mu_L dn_L + \mu_V dn_V + \sigma_{LV} dA_{LV}$$

où L et V réfèrent respectivement aux phases liquides et vapeur de l'eau. Les molécules qui forment l'embryon sont celles qui quittent la vapeur, donc $dn_L = -dn_V$ et

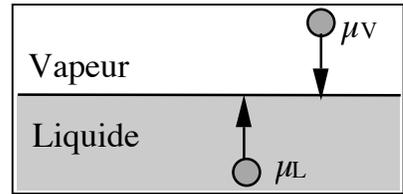
$$dG = (\mu_L - \mu_V) dn_L + \sigma_{LV} dA_{LV} = (\mu_L - \mu_V) N_L dV + \sigma_{LV} dA_{LV}$$

N_L est le nombre de molécules par unité de volume d'eau liquide, dV est la variation de volume de l'embryon, dA_{LV} est la variation de surface de l'interface liquide - vapeur. Pour former un embryon sphérique de rayon r , il faut fournir :

$$\Delta G(r) = \int_{G(r=0)}^{G(r)} dG = (\mu_L - \mu_V) N_L \frac{4}{3} \pi r^3 + \sigma_{LV} 4 \pi r^2 .$$

5.2.1 Calcul de $\mu_L - \mu_V$

Dans le liquide, les molécules ont un potentiel chimique μ_L et dans la vapeur de tension e , un potentiel $\mu_V(e)$. Soit $e_{w\infty}$ la tension de vapeur saturante au-dessus d'une surface plane infinie d'eau liquide. $e_{w\infty}$ n'est fonction que de la température. À saturation ($e = e_{w\infty}$), il y a équilibre entre les phases, les molécules ont le même niveau d'énergie dans les deux états : $\mu_L = \mu_V(e_{w\infty})$ et elles peuvent passer indifféremment dans la vapeur ou dans le liquide. Pour qu'une molécule de vapeur à la température T et à la pression e , $\mu_V(e)$, soit en équilibre avec les molécules du liquide, on peut :



- Soit lui fournir l'énergie libre $\Delta G' = \mu_L - \mu_V(e)$,
- Soit la ramener de façon isotherme à la pression $e_{w\infty}$ et pour cela lui fournir une énergie libre:

$$\Delta G' = \int_{G(e)}^{G(e_{w\infty})} dG = \int_e^{e_{w\infty}} v dp$$

où v est le volume moyen occupé par une molécule dans la vapeur. Or pour un gaz parfait:

$$v = \frac{V}{N} = \frac{R^* T}{N p} = \frac{k T}{p}$$

où V est le volume molaire, N le nombre d'Avogadro, R^* la constante universelle des gaz parfaits et k la constante de Boltzmann. Finalement :

$$\Delta G' = \mu_L - \mu_V(e) = \int_e^{e_{w\infty}} v dp = k T \int_e^{e_{w\infty}} \frac{dp}{p} = -k T \ln \frac{e}{e_{w\infty}}$$

où $e/e_{w\infty} = S$ est le rapport de saturation, donc :

$$\boxed{\mu_L - \mu_V(e) = -k T \ln(S)}$$

5.2.2 Formule de Kelvin

Revenons à l'équation qui indique l'énergie à fournir pour former un embryon sphérique de rayon r et reportons dans cette équation la valeur de $\mu_L - \mu_V$ calculée ci-dessus:

$$\Delta G = -k T \ln(S) N_L \frac{4}{3} \pi r^3 + 4 \pi r^2 \sigma_{LV}$$

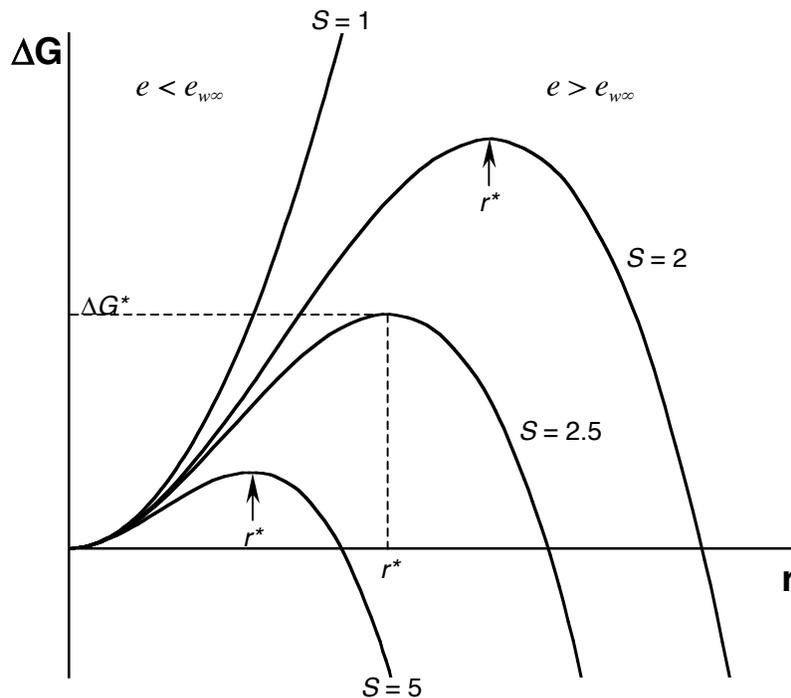
m étant la masse d'une molécule de vapeur, nous pouvons écrire:

$$N_L k = N_L \frac{R^*}{N} = m N_L \frac{R^*}{m N} = \rho_L \frac{R^*}{M_V} = \rho_L R_V$$

d'où

$$\Delta G = -\frac{4}{3} \pi \rho_L R_V T r^3 \ln(S) + 4 \pi r^2 \sigma_{LV}$$

ΔG représente l'énergie libre qu'il faut apporter aux molécules de cette vapeur pour former une goutte d'eau liquide de rayon r à S constant. Les variations de ΔG par rapport à r sont représentées dans la figure suivante.



Énergie libre ΔG nécessaire à la formation d'une goutte liquide de rayon r dans une vapeur de pression partielle e . (Saturation $S = e/e_{w\infty}$)

En régime sous-saturé ($e < e_{w\infty}$), G tendant vers un minimum, tous les embryons sont instables et disparaissent. En présence de sursaturation ($e > e_{w\infty}$ et donc $S > 1$), les courbes passent par un maximum et indiquent la présence d'un équilibre instable pour les embryons de rayon $r^*(S)$. Les embryons de rayon $r < r^*$ sont instables et tendent à disparaître; les embryons de rayon $r > r^*$ tendent à grossir rapidement et deviennent des gouttelettes de nuage. r^* est le rayon critique de croissance des embryons à saturation constante. On obtient r^* en posant

$$\left. \frac{\partial \Delta G}{\partial r} \right|_{S=cte} = 0$$

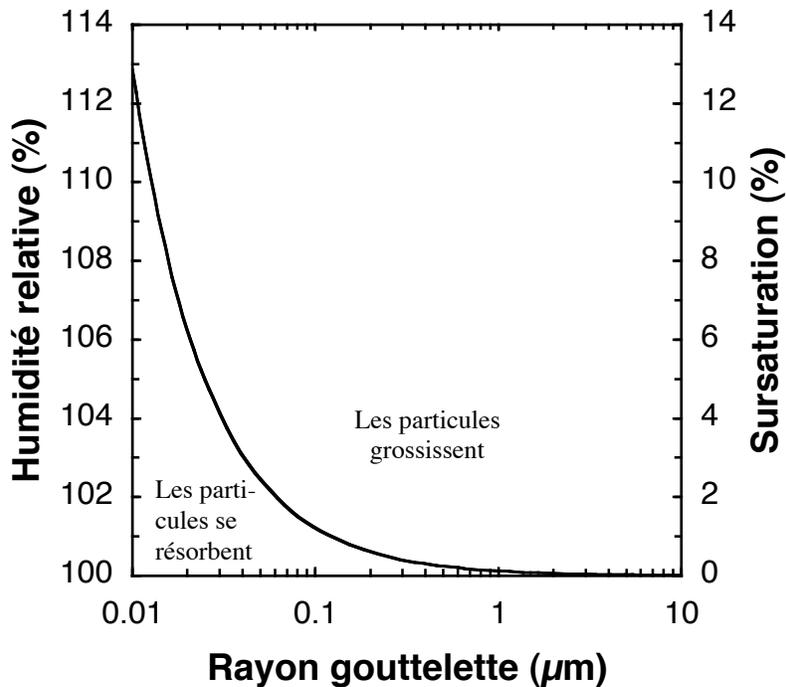
d'où

$$r^* = \frac{2 \sigma_{LV}}{\rho_L R_V T \ln(S)} \quad \text{et} \quad \Delta G(r^*) = \frac{4}{3} \pi r^{*2} \sigma_{LV} = \frac{16 \pi \sigma_{LV}^3}{3 [\rho_L R_V T \ln(S)]^2}$$

La saturation d'équilibre au-dessus d'une goutte de rayon r peut donc s'écrire:

$$S_{\text{eq}} = \exp \left\{ \frac{2 \sigma_{LV}}{\rho_L R_V T r^*} \right\}$$

La figure suivante montre la courbe d'équilibre métastable $S(r^*)$.



Rapport de saturation au-dessus d'une goutte de rayon r^* . Cette courbe représente l'état d'équilibre instable entre une goutte de liquide et sa vapeur à 0°C.

À droite de cette courbe, les particules grossissent; à gauche, elles ont tendance à se résorber.

Puisque $S_{\acute{e}q} = e_{wr}/e_{w\infty}$, la tension d'équilibre liquide-vapeur au-dessus d'une goutte de rayon r a donc pour expression:

$$e_{wr} = e_{w\infty}(T) \exp\left\{\frac{2\sigma_{LV}}{\rho_L R_V T r}\right\}$$

Formule de Kelvin

La tension de vapeur saturante au-dessus d'une goutte sphérique est donc supérieure à la tension de vapeur saturante au-dessus d'une surface plane infinie ayant la même température T que la goutte. La formule de Kelvin montre aussi que la tension de vapeur saturante au-dessus d'une petite goutte est supérieure à celle au-dessus d'une grosse goutte. Pour assurer sa croissance, une grosse goutte aura donc besoin d'une tension de vapeur moins importante qu'une petite goutte.

5.2.3 Taux de nucléation

Soit r le rayon des embryons contenant n molécules et r^* le rayon de ceux qui en contiennent n^* .

Rayon critique et nombre de molécules pour des gouttelettes d'eau pure à 0°C et à l'équilibre avec la vapeur

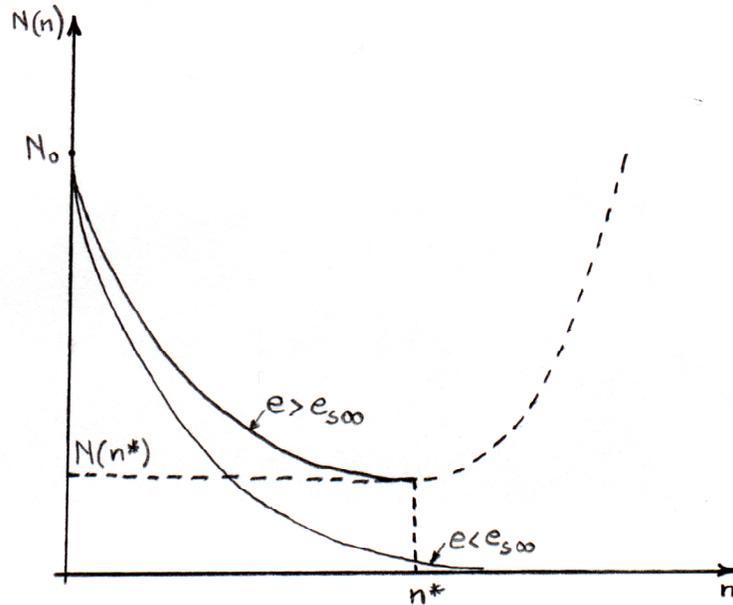
Rapport de saturation S	Rayon critique r^* (μm)	Nombre de molécules n^*
1	∞	∞
1.01	1.208×10^{-1}	2.468×10^8
1.10	1.261×10^{-2}	2.807×10^5
1.5	2.964×10^{-3}	3.645×10^3
2	1.734×10^{-3}	730
3	1.094×10^{-3}	183
4	8.671×10^{-4}	91
5	7.468×10^{-4}	58
10	5.221×10^{-4}	20

En raison de l'agitation thermique, on suppose que les embryons sont répartis suivant une distribution de Boltzmann (distribution la plus probable). Par unité de volume, le nombre d'embryons contenant n molécules, $N(n)$, est alors:

$$N(n) = N_0 \exp\left\{-\frac{\Delta G(n)}{kT}\right\}$$

où N_0 est le nombre de molécules libres par unité de volume. Pour $e > e_{\text{wcc}}$, il faut limiter cette distribution à $n \leq n^*$, car $\Delta G(n)$ serait négatif et $N(n)$ tendrait alors vers l'infini avec n afin de ramener G vers une valeur minimale. Comme il n'existe qu'un nombre fini de molécules ceci n'est pas réaliste. Nous nous limiterons donc à $n \leq n^*$. Le nombre des embryons qui ont la taille r^* est alors:

$$N(r^*) = N_0 \exp\left\{-\frac{\Delta G(r^*)}{kT}\right\} = N_0 \exp\left\{-\frac{16\pi\sigma_{LV}^3}{3k^3T^3 N_L^2 [\ln(S)]^2}\right\}$$



Concentration $N(n)$ des embryons contenant n molécules dans une vapeur de pression partielle e . (Hypothèse d'une distribution de Boltzmann).

Les embryons qui atteignent un rayon supérieur à r^* peuvent grossir rapidement pour devenir des gouttelettes. Le flux de formation de gouttelettes est donc aussi le flux d'embryons à travers la dimension r^* . Chaque fois qu'une molécule rencontre un embryon de rayon r^* , celui-ci dépasse sa valeur critique et peut grossir pour devenir une gouttelette. En raison de l'agitation thermique, le taux de collision des molécules de vapeur par unité de surface est:

$$\text{Taux de collision par unité de surface} = \frac{e}{\sqrt{2\pi m k T}} = \frac{S e_{w\infty}}{\sqrt{2\pi m k T}}$$

où m est la masse d'une molécule. Le taux de collision de ces molécules avec les $N(r^*)$ embryons de taille r^* est donc:

$$J = \frac{S e_{w\infty}}{\sqrt{2\pi m k T}} N(r^*) 4\pi r^{*2}$$

C'est aussi le flux d'embryons à travers la valeur critique r^* et donc le flux de formation de gouttelettes. Dans l'établissement de ce terme, nous avons négligé la possibilité d'évaporation de certains embryons de taille r^* . Pour tenir compte de ce phénomène, Becker et Döring (1935) ont défini un terme correctif

$$C = \sqrt{\frac{\ln(S)}{8N_L r^{*3}}} \cong 0.1$$

où N_L est le nombre de molécules par unité de volume d'eau liquide. J devient donc:

$$J = \underbrace{\sqrt{\frac{\ln(S)}{8N_L r^{*3}}}}_C \underbrace{\frac{S e_{w\infty} 4\pi r^{*2}}{\sqrt{2\pi m k T}}}_A N_0 \exp\left\{-\frac{16\pi\sigma_{LV}^3}{3k^3 T^3 N_L^2 [\ln(S)]^2}\right\}$$

5.2.3.1 Application numérique

Soit $T = 0^\circ\text{C}$, $\sigma_{LV} = 0.075 \text{ J m}^{-2}$, $N_L \cong 3.3 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$, $A \times C \times N_0 \cong 10^{31} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Pour réussir à former un nuage de 10^8 à 10^9 gouttelettes par m^3 en moins de 20 minutes, il faut un flux de gouttelettes J compris entre 10^5 et 10^6 goutte $\text{m}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Si l'on applique ces valeurs dans l'équation précédente pour calculer la saturation S qui correspond à de telles valeurs de J , on trouve que S doit être compris entre 4.0 et 4.8. C'est-à-dire que la formation d'un nuage par nucléation homogène de l'eau liquide exigerait une humidité relative comprise entre 400% et 480%. (Même une variation de plusieurs ordres de grandeur sur les valeurs utilisées dans l'application numérique ne change pas le résultat de manière significative). Or de telles sursaturations n'existent pas dans l'atmosphère où l'on considère 102% d'humidité relative comme une valeur exceptionnelle. La nucléation homogène ne peut donc que jouer un rôle secondaire dans la formation des gouttelettes de nuage.

5.3 Nucléation hétérogène

5.3.1 Les noyaux de condensation dans l'atmosphère

Certains aérosols présents dans l'atmosphère jouent le rôle de noyaux de condensation. Leur nombre et leurs caractéristiques varient énormément dans l'espace et dans le temps. Ils dépendent fortement de la température de l'air et de la force du vent. Tous les aérosols ne jouent pas le rôle de noyau de condensation. Généralement, les plus gros n'effectuent qu'un court séjour en altitude et retombent sous l'effet des forces de pesanteur, et les plus petits ne pourraient être activés qu'avec des sursaturations supérieures à celles qui existent dans l'atmosphère. On considère en général que seuls les aérosols de diamètre supérieur à $0.2 \mu\text{m}$ peuvent servir de noyau de condensation atmosphérique. La formation incessante d'aérosols

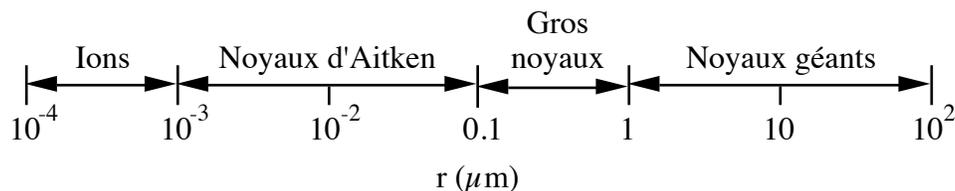
est compensée par leur retombée vers le sol sous l'effet des forces de pesanteur et par le lavage de l'atmosphère dû aux précipitations.

L'érosion due au vent fournit de fines particules de sol et de sable. La décomposition des animaux et des végétaux apporte à l'atmosphère des composés ammoniacés. Les étangs et les marécages dégagent des hydrocarbures. L'atmosphère au-dessus des villes comporte beaucoup d'aérosols produit par la combustion du fuel et de charbons (particules de carbone, CO_2 , SO_2 , ...).

Au-dessus des mers, des embruns créés par le vent permettent la dispersion de fines gouttelettes d'eau salée qui peuvent s'évaporer et libérer ainsi de petits noyaux salins qui forment la majeure partie des aérosols présents dans les masses d'air maritime. Certains sels (NaCl , ZnCl_2 , ...) restent sous forme de solution jusqu'à des humidités relatives aussi basse que 40%. Dans une masse d'air sec, les noyaux salins qui se forment au-dessus des mers et des océans peuvent être transportés plusieurs centaines de kilomètres à l'intérieur des terres.

Les masses d'air d'origine continentale sont généralement plus riches en noyaux actifs à faible sursaturation que les masses d'air maritime. Des mesures effectuées à Hawaï montrent deux fois plus de noyaux actifs à 1% de sursaturation lorsqu'on se trouve à 2 ou 3 km à l'intérieur des terres qu'au-dessus de l'océan. On compte en moyenne 15 fois plus de noyaux au-dessus des villes qu'à la campagne et 10 fois plus au-dessus des terres qu'au-dessus des océans.

5.3.1.1 Classification selon la taille



La concentration des aérosols est très variable dans le temps et dans l'espace. L'intervalle de tailles est énorme: de 10^{-4} à $10^2 \mu\text{m}$. Les plus petits noyaux (10^{-4} - $10^{-3} \mu\text{m}$) ont tendance à coaguler pour former des aérosols de taille supérieure. Les aérosols géants (10 - $10^2 \mu\text{m}$) ont un temps de vie très court: ils ont tendance à sédimenter. Ces deux types d'aérosols n'ont pas un rôle important dans la formation des nuages.

La connaissance de la distribution de taille des aérosols est importante puisque est un des facteurs qui influence le type de nuage et de précipitation formée. Le type de masse d'air (continental ou maritime) est caractérisé par sa répartition granulométrique d'aérosol.

	Aitken (Nb cm ⁻³)	Gros (Nb cm ⁻³)	Géant (Nb cm ⁻³)
Ville industriel	10 ⁴	10 ²	1
Océan	10 ² -10 ³	1-10	1

Il existe une formule approchée qui donne le nombre de noyaux de condensation activés en fonction du rapport de saturation:

$$n(S) = C(S-1)^k$$

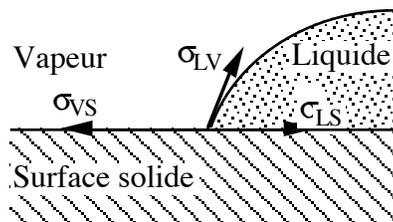
C , k dépendent de la masse d'air.

	C (cm ⁻³)	k
Air maritime	30 - 300	0.3 - 1.0
Air continental	300 - 3000	0.2 - 2.0

Dans l'atmosphère, les gouttes de nuage se forment sur des aérosols qui peuvent être insolubles dans l'eau (poussières, grains de sable, ...), solubles (sels marins, gouttelettes de solution, ...) ou mixtes (particules composées d'une partie insoluble recouverte ou mélangée à une substance hygroscopique).

5.3.1 Particules insolubles

- Cas d'une surface plane



Lorsqu'il y a condensation sur une surface plane insoluble, l'eau liquide fait avec le solide un angle θ qui dépend de l'affinité de l'eau pour le solide considéré. L'eau mouille le solide s'il est hydrophile et θ tend alors vers 0. S'il est hydrophobe, la goutte tend au contraire à éviter le contact avec le solide ($\theta \rightarrow \pi$).

Si σ_{LV} , σ_{LS} et σ_{VS} sont les tensions superficielles des interfaces liquide-vapeur, liquide-solide et vapeur-solide, lorsque le système est en équilibre mécanique les interfaces liquide-vapeur et liquide-solide font entre elles un angle θ qui est donné par:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{VS} - \sigma_{LS}}{\sigma_{LV}}$$

Pour transformer n molécules de vapeur en eau liquide et former ainsi une gouttelette dont le rayon de courbure est r , il faut fournir à ces molécules l'énergie libre:

$$\Delta G = (\mu_L - \mu_V) \Delta n + \sigma_{LV} \Delta A_{LV} + (\sigma_{SL} - \sigma_{VS}) \Delta A_{LS}$$

où $\mu_L - \mu_V = -k T \ln(S)$, $\Delta A_{LV} = A_{LV}$ est la surface de contact liquide-vapeur, $\Delta A_{LS} = A_{LS}$ est la surface de contact eau liquide - corps insoluble, $\Delta n = n_L = N_L V_L$ où N_L est le nombre de molécules par unité de volume d'eau liquide et V_L le volume d'eau liquide.

Le calcul géométrique de A_{LV} , A_{LS} et V_L donne:

$$\begin{aligned} A_{LV} &= 2 \pi r^2 (1 - \cos \theta) \\ A_{LS} &= \pi r^2 (1 - \cos^2 \theta) \\ V_L &= \frac{\pi}{3} r^3 (2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2. \end{aligned}$$

Le rayon critique que doit dépasser l'embryon pour grossir rapidement à saturation constante est donné par la valeur stationnaire de G , c'est-à-dire par:

$$\left. \frac{\partial \Delta G(r)}{\partial r} \right|_{S=cte} = 0$$

d'où

$$r_c = \frac{2 \sigma_{LV}}{N_L k T \ln(S)} = \frac{2 \sigma_{LV}}{\rho_L R_v T \ln(S)}$$

L'énergie libre qu'il faudrait fournir aux molécules de vapeur pour former un embryon r_c est donc:

$$\Delta G(r_c) = \frac{16 \pi \sigma_{LV}^3}{3 [\rho_L R_v T \ln(S)]^2} \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4}$$

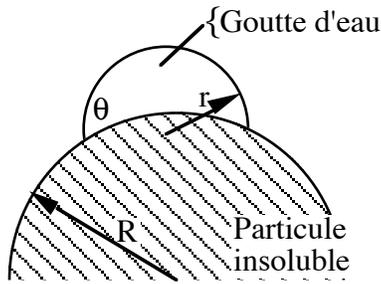
Or

$$\Delta G(r_c)_{\text{sur une particule insoluble}} = \Delta G(r_c)_{\text{homogène}} \times f(\cos \theta) \leq \Delta G(r_c)_{\text{homogène}}$$

puisque $0 \leq f(\cos \theta) < 1$. Les corps étrangers ont donc la propriété de réduire l'énergie libre nécessaire à la formation d'une gouttelette. Pour une particule hydrophobe ($\theta \rightarrow \pi$) et $\Delta G_{\text{hétérogène}} = \Delta G_{\text{homogène}}$, et la nucléation se passe comme en absence de la particule insoluble (nucléation homogène). Pour une particule hydrophile ($\theta \rightarrow 0$), $\Delta G_{\text{hétérogène}} \rightarrow 0$ ce qui correspond à une suppression de la barrière d'énergie libre. La nucléation est alors automatique.

- Cas de particules sphériques

La théorie peut être étendue à une particule sphérique insoluble de rayon R dans le cas où $R > r_c$.



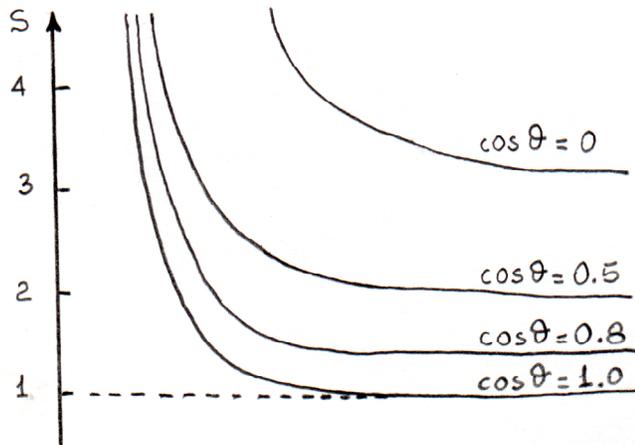
Soit
$$x = \frac{R}{r_c} = \frac{\rho_L R_V T \ln(S)}{2\sigma_{LV}} R.$$

L'énergie libre qu'il faut apporter aux molécules de vapeur pour former une gouttelette de nuage est:

$$\Delta G(r_c) = \frac{16\pi\sigma_{LV}^3}{3[\rho_L R_V T \ln(S)]^2} f(\cos \theta, x)$$

La figure ci-dessous montre le rapport de saturation critique pour la nucléation d'une gouttelette sur une particule de rayon donné R et dont les propriétés de surface sont définies par la valeur de $\cos \theta$. Pour des particules hydrophobes ($\cos \theta < 0$), la saturation nécessaire à la nucléation d'une gouttelette est nettement supérieure à celle rencontrées dans l'atmosphère.

Rapport de saturation critique en fonction du rayon de particules insolubles pour différentes valeurs de l'angle de contact.



5.3.2 Particules solubles

La tension de vapeur saturante au-dessus d'une solution ($e'_{s\infty}$) est inférieure à la tension de vapeur saturante au-dessus de l'eau pure ($e_{s\infty}$).

Loi de Raoult :

$$\mathcal{M} = \frac{e'_{s\infty}}{e_{s\infty}}$$

où \mathcal{M} est la fraction molaire de l'eau, $e'_{s\infty}$ et $e_{s\infty}$ sont les tensions de vapeur saturante au-dessus de surfaces planes infinies de solution et d'eau liquide pure.

Soit m grammes de soluté de masse moléculaire M , formant avec de l'eau une goutte de rayon r et de densité. $A = i m/M$ est le nombre de moles de soluté effectivement contenues dans la goutte. Le coefficient i tient compte de la nature chimique et du degré de dissociation du soluté.

Le nombre de moles d'eau étant $B = \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \rho'_L - m \right) / M_0$, la fraction molaire de l'eau est

$$\mathcal{M} = \frac{B}{A+B} = \left[1 + \frac{A}{B} \right]^{-1} = \left[1 + \frac{\frac{i m}{M} M_0}{\frac{4}{3} \pi r^3 \rho'_L - m} \right]^{-1}$$

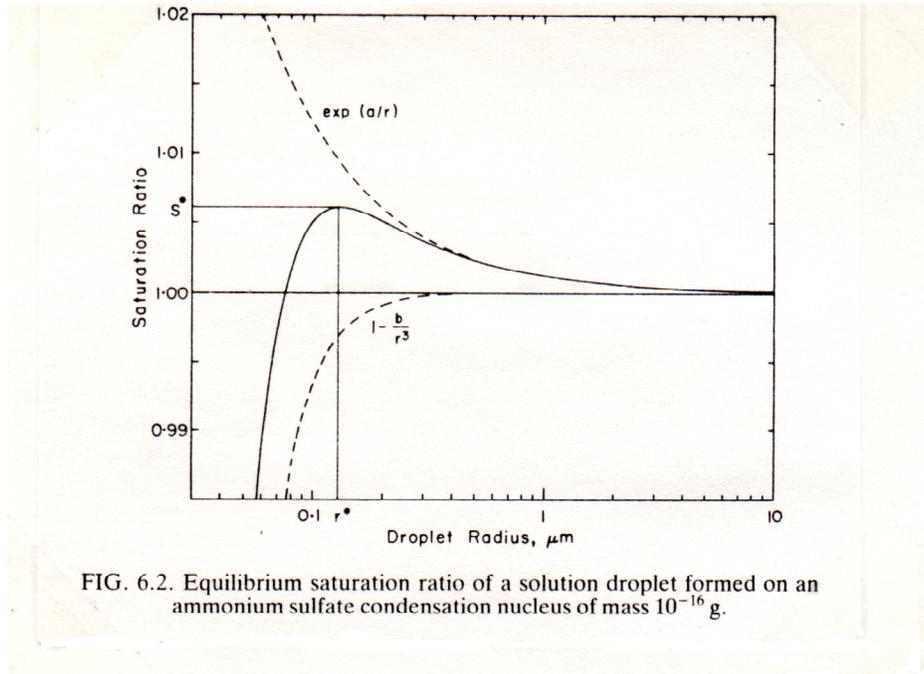
où M_0 est la masse molaire de l'eau. Appliquons l'équation de Kelvin au cas d'une goutte de solution:

$$\frac{e'_{sr}}{e'_{s\infty}} = \exp \left\{ \frac{2 \sigma'_{LV}}{\rho'_L R_V T r} \right\}$$

où e'_{sr} est la tension d'équilibre liquide-vapeur au-dessus d'une goutte de solution et σ'_{LV} est la tension de surface pour une interface entre la solution et la vapeur d'eau. Le rapport de saturation d'équilibre liquide-vapeur au-dessus d'une goutte de solution est donc:

$$S_{\acute{e}q} = \frac{e'_{sr}}{e_{s\infty}} = \frac{e'_{sr}}{e'_{s\infty}} \frac{e'_{s\infty}}{e_{s\infty}} = \exp \left\{ \frac{2 \sigma'_{LV}}{\rho'_L R_V T r} \right\} \left[1 + \frac{\frac{i m}{M} M_0}{\frac{4}{3} \pi r^3 \rho'_L - m} \right]^{-1}$$

Nous pouvons représenter les valeurs de $S_{\text{éq}}$ en fonction du rayon de la goutte et des caractéristiques de la solution. Nous obtenons alors les courbes de Köhler.



Valeurs de r^* et de $(S^* - 1)$ en fonction de la masse et du rayon du noyau pour de sphère de NaCl à la température de 273 K.

Masse de sel (g)	r_s (μm)	r^* (μm)	$(S^* - 1)$ (%)
10^{-16}	0.0223	0.19	0.42
10^{-15}	0.0479	0.61	0.13
10^{-14}	0.103	1.9	0.042
10^{-13}	0.223	6.1	0.013
10^{-12}	0.479	19	0.0042

Lorsque la goutte a suffisamment grossi, m est petit devant $\pi r^3 \rho'_L$ et l'équation ci-dessus peut s'écrire

$$S_{\text{éq}} = \left(1 + \frac{b}{r^3}\right)^{-1} \exp\left\{\frac{a}{r}\right\}$$

où

$$a = \frac{2\sigma'_{LV}}{\rho'_L R_V T} \quad \text{et} \quad b = \frac{\frac{im}{M} M_0}{\frac{4}{3}\pi \rho'_L}$$

Si a/r et b/r^3 sont petits devant 1, on obtient la valeur approchée:

$$S_{eq} \cong 1 + \underbrace{\frac{a}{r}}_{\text{Terme de courbure}} - \underbrace{\frac{b}{r^3}}_{\text{Terme de solution}}$$

De façon approchée, le rayon critique que doit dépasser l'embryon pour grossir est donné par

$$r_c = \sqrt{\frac{3b}{a}}$$

La saturation critique d'équilibre au-dessus d'une goutte de rayon r^* peut donc s'écrire:

$$S_c = 1 + \sqrt{\frac{4a^3}{27b}}$$

5.3.3 Noyaux mixtes

Si un aérosol est composé d'un mélange de corps solubles et insolubles, la nucléation a lieu principalement sur les corps solubles mais la présence des composants insolubles augmente l'efficacité de la solution puisque moins d'eau liquide est nécessaire pour la formation d'une gouttelette de taille donnée. La solution qui en résulte est donc plus concentrée.

5.4 Les noyaux de condensation dans l'atmosphère

Certains aérosols présents dans l'atmosphère jouent le rôle de noyaux de condensation. Leur nombre et leurs caractéristiques varient énormément dans l'espace et dans le temps. Ils dépendent fortement de la température de l'air et de la force du vent. Tous les aérosols ne jouent pas le rôle de noyau de condensation. Généralement, les plus gros n'effectuent qu'un court séjour en altitude et retombent sous l'effet des forces de pesanteur, et les plus petits ne pourraient être activés qu'avec des sursaturations supérieures à celles qui existent dans l'atmosphère. On considère en général que seuls les aérosols de diamètre supérieur à $0.2 \mu\text{m}$ peuvent servir de noyau de condensation atmosphérique. La formation incessante d'aérosols est compensée par leur retombée vers le sol sous l'effet des forces de pesanteur et par le lavage de l'atmosphère dû aux précipitations.

L'érosion due au vent fournit de fines particules de sol et de sable. La décomposition des animaux et des végétaux apporte à l'atmosphère des composés ammoniacés. Les étangs et les marécages dégagent des hydrocarbures. L'atmosphère au-dessus des villes comporte beaucoup d'aérosols produit par la combustion du fuel et de charbons (particules de carbone, CO_2 , SO_2 , ...).

Au-dessus des mers, des embruns créés par le vent permettent la dispersion de fines gouttelettes d'eau salée qui peuvent s'évaporer et libérer ainsi de petits noyaux salins qui forment la majeure partie des aérosols présents dans les masses d'air maritimes. Certains sels (NaCl , ZnCl_2 , ...) restent sous forme de solution jusqu'à des humidités relatives aussi basse que 40%. Dans une masse d'air sec, les noyaux salins qui se forment au-dessus des mers et des océans peuvent être transportés plusieurs centaines de kilomètres à l'intérieur des terres.

Les masses d'air d'origine continentale sont généralement plus riches en noyaux actifs à faible sursaturation que les masses d'air maritime. Des mesures effectuées à Hawaï montrent deux fois plus de noyaux actifs à 1% de sursaturation lorsqu'on se trouve à 2 ou 3 km à l'intérieur des terres qu'au-dessus de l'océan.

On compte en moyenne 15 fois plus de noyaux au-dessus des villes qu'à la campagne et 10 fois plus au-dessus des terres qu'au-dessus des océans.

TABLE DE CONSTANTES PHYSIQUES

Constantes Universelles

Constante des gaz idéaux:	$R^* = 8.3143 \times 10^3 \text{ J } ^\circ\text{K}^{-1} \text{ kmole}^{-1}$
Constante de Boltzman:	$k = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J } ^\circ\text{K}^{-1}$
Constante de Stephan-Boltzman:	$\sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ } ^\circ\text{K}^{-4}$
Constante de Planck:	$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Constante gravitationnelle:	$G = 6.668 \times 10^{-11} \text{ N m}^2 \text{ kg}^{-2}$
Nombre d'Avogadro:	$N_A = 6.022 \times 10^{26} \text{ moléc. kmole}^{-1}$
Vitesse de la lumière (vide):	$c^* = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$

Paramètres planétaires

Masse Atmosphérique:	$5.14 \times 10^{18} \text{ kg}$
Masse Hydrosphère:	$1.36 \times 10^{21} \text{ kg}$
Masse Terre:	$5.97 \times 10^{24} \text{ kg}$
Masse Soleil:	$2 \times 10^{30} \text{ kg}$
Rayon Terre:	$R_T = 6.37 \times 10^6 \text{ m}$
Surface Terre:	$S_T = 5.1 \times 10^{14} \text{ m}^2$
Vitesse angulaire Terre:	$\Omega = 7.29 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
Accélération gravité (niveau de la mer):	$g_0 = 9.80665 \text{ m s}^{-2}$
Pression (niveau de la mer):	$p_0 = 1.013 \times 10^5 \text{ N m}^{-2}$
Épaisseur hydrosphère (densité uniforme, 10^3 kg m^{-3}):	2.7 km
Épaisseur atmosphère (densité uniforme, 1.27 kg m^{-3}):	7.9 km
Rayon Soleil:	$R_S \cong 7 \times 10^8 \text{ m}$
Distance Terre-Soleil:	$D_{TS} \cong 1.5 \times 10^{11} \text{ m}$

Propriétés de l'air sec

Masse moléculaire moyenne (homosphère):	$M_d = 28.97 \text{ kg kmole}^{-1}$
Constante du mélange (R^*/M_d):	$R_d = 287 \text{ J } ^\circ\text{K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$
Densité (0 °C et 1000 mb):	$\rho_0 = 1.275 \text{ kg m}^{-3}$
Coefficients thermodynamiques:	$c_{vd} = 718 \text{ J } ^\circ\text{K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$
	$c_{pd} = 1005 \text{ J } ^\circ\text{K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$
	$c_{pd}/c_{vd} = \eta_d = 1.4$
	$R_d/c_{pd} = \chi_d = 0.286$

Propriétés de l'eau

Masse moléculaire:

Densité liquide (0 °C et 1000 mb):

Densité solide (0 °C et 1000 mb):

Constante de la vapeur (R^*/M_v):

Coefficients thermodynamiques:

Point critique:

Point triple

$M_w = 18.015 \text{ kg kmole}^{-1}$

$\rho_w = 10^3 \text{ kg m}^{-3}$

$\rho_i = 0.92 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$

$R_v = 461.51 \text{ J }^\circ\text{K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$

$c_{vv} = 1390 \text{ J }^\circ\text{K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$

$c_{pv} = 1850 \text{ J }^\circ\text{K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$

$T_c = 647 \text{ }^\circ\text{K}, p_c = 218 \text{ atm}$

$T_t = 0.01 \text{ }^\circ\text{C}$

$e_{st} = 6.11 \text{ mb}$

$\alpha_{it} = 1.091 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$

$\rho_i = 917 \text{ kg m}^{-3}$

$\alpha_{wt} = 1.000 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$

$\alpha_{vt} = 206 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$

$l_{vt} = 2.5008 \times 10^6 \text{ J kg}^{-1}$

$l_{st} = 2.8345 \times 10^6 \text{ J kg}^{-1}$

$l_{ft} = 0.3337 \times 10^6 \text{ J kg}^{-1}$

Propriétés thermodynamiques de l'eau condenséeCoefficient chaleur spécifique ($p = 1000 \text{ mb}$) pour la glace:Coefficient chaleur spécifique ($p = 1000 \text{ mb}$) pour l'eau:

Coefficient de chaleur latente de sublimation:

Coefficient de chaleur latente de fusion:

Coefficient de chaleur latente de vaporisation:

Tension superficielle de l'eau:

 c_{pi} c_{pw} l_s l_f l_v σ

T °C	c_{pi} $\text{J }^\circ\text{K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$	c_{pw} $\text{J }^\circ\text{K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$	l_s 10^6 J kg^{-1}	l_f 10^6 J kg^{-1}	l_v 10^6 J kg^{-1}	σ N m^{-1}
-100	1882		2.824			
-90	1449		2.828			
-80	1520		2.832			
-70	1591		2.834			
-60	1662		2.837			
-50	1738	5400	2.8383	0.2035	2.6348	
-40	1813	4770	2.8387	0.2357	2.6040	0.0839
-30	1884	4520	2.8387	0.2638	2.5749	
-20	1959	4350	2.8383	0.2889	2.5494	0.07914
-10	2031	4270	2.8366	0.3119	2.5247	0.07729
0	2106	4218	2.8345	0.3337	2.5008	0.07570
5		4202			2.4891	
10		4192			2.4774	0.07422
15		4186			2.4656	
20		4182			2.4535	0.07275
25		4180			2.4318	
30		4179			2.4300	0.07118
35		4178			2.4183	
40		4178			2.4062	
45		4179			2.3945	
50		4181			2.3823	
100		4216			2.25	

Tensions de vapeur saturée au-dessus de la glace (e_{si}) et de l'eau (e_{sw})

T(°C)	$e_{sw}(mb)$	$e_{si}(mb)$	T	e_{sw}	e_{si}	T	e_{sw}	T	e_{sw}
-50	0.0635	0.0393	-24	0.8826	0.6983	1	6.565	26	33.6064
-49	0.0712	0.0445	-23	0.9647	0.7708	2	7.054	27	35.646
-48	0.0797	0.0502	-22	1.0536	0.8501	3	7.574	28	37.793
-47	0.0892	0.0567	-21	1.1498	0.9366	4	8.128	29	40.052
-46	0.0996	0.0639	-20	1.2538	1.032	5	8.718	30	42.427
-45	0.1111	0.0720	-19	1.3661	1.135	6	9.345	31	44.924
-44	0.1230	0.0810	-18	1.4874	1.248	7	10.012	32	47.548
-43	0.1379	0.0910	-17	1.6183	1.371	8	10.720	33	50.303
-42	0.1533	0.1021	-16	1.7594	1.505	9	11.473	34	53.197
-41	0.1704	0.1145	-15	1.9114	1.651	10	12.271	35	56.233
-40	0.1891	0.1283	-14	2.0751	1.810	11	13.118	36	59.418
-39	0.2097	0.1436	-13	2.2512	1.983	12	14.016	37	62.759
-38	0.2322	0.1606	-12	2.4405	2.171	13	14.967	38	66.260
-37	0.2570	0.1794	-11	2.6380	2.375	14	15.975	39	69.930
-36	0.2841	0.2002	-10	2.8622	2.597	15	17.042	40	73.773
-35	0.3138	0.2232	-9	3.0965	2.837	16	18.171	41	77.798
-34	0.3463	0.2487	-8	3.3478	3.097	17	19.365	42	82.011
-33	0.3817	0.2768	-7	3.6171	3.379	18	20.628	43	86.419
-32	0.4204	0.3078	-6	3.9055	3.684	19	21.962	44	91.029
-31	0.4627	0.3420	-5	4.2142	4.014	20	23.371	45	95.850
-30	0.5087	0.3797	-4	4.5444	4.371	21	24.858	46	100.89
-29	0.5588	0.4212	-3	4.8974	4.756	22	26.428	47	106.15
-28	0.6133	0.4668	-2	5.2745	5.173	23	28.083	48	111.65
-27	0.6726	0.5169	-1	5.6772	5.622	24	29.829	49	117.40
-26	0.7369	0.5719	0	6.1070	6.106	25	31.668	50	123.39
-25	0.8068	0.6322	--	--	--	--	--	--	--

Valeurs de la viscosité dynamique μ et du coefficient de conductivité thermique K de l'air, et du coefficient de diffusion D de la vapeur d'eau dans l'air

T (°C)	μ (kg m ⁻¹ s ⁻¹)	K (J m ⁻¹ s ⁻¹ °K ⁻¹)	D (m ² s ⁻¹)
-40	1.512x10 ⁻⁵	2.07x10 ⁻²	1.62x10 ⁻⁵
-30	1.564x10 ⁻⁵	2.16x10 ⁻²	1.76x10 ⁻⁵
-20	1.616x10 ⁻⁵	2.24x10 ⁻²	1.91x10 ⁻⁵
-10	1.667x10 ⁻⁵	2.32x10 ⁻²	2.06x10 ⁻⁵
0	1.717x10 ⁻⁵	2.40x10 ⁻²	2.21x10 ⁻⁵
10	1.766x10 ⁻⁵	2.48x10 ⁻²	2.36x10 ⁻⁵
20	1.815x10 ⁻⁵	2.55x10 ⁻²	2.52x10 ⁻⁵
30	1.862x10 ⁻⁵	2.63x10 ⁻²	2.69x10 ⁻⁵

Les valeurs de D sont données pour une pression de 100 kPa. Puisque D est proportionnel à μ/ρ , D est inversement proportionnel à la pression pour une température donnée. Pour obtenir D à une pression arbitraire p (kPa), il faut multiplier les valeurs du tableau par (100/p).

Atmosphère Type (OACI, 1964)

1. L'air est un gaz pur et sec de masse molaire $M = 28.966 \text{ g mole}^{-1}$.
2. L'air obéit à la loi des gaz parfaits: $p = \rho RT$, où $R = 287.05 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$.
3. L'accélération de la pesanteur au niveau moyen de la mer est $g_0 = 9.80665 \text{ m s}^{-2}$.
4. L'air obéit à l'équation hydrostatique.
5. La pression au niveau moyen de la mer est $p_0 = 1 \text{ atm} = 101.325 \text{ kPa}$, et la température au niveau moyen de la mer est $T_0 = 15^\circ\text{C} = 288.16 \text{ K}$, d'où $\rho_0 = 1.2250 \text{ kg m}^{-3}$.
6. De la surface à la tropopause, $H = 11000 \text{ m}$, le taux de décroissance de la température est $\gamma_0 = 6.5 \text{ K km}^{-1}$.
7. Pour $11000 \leq H \leq 20000 \text{ m}$ l'atmosphère est isotherme: $T = 216.650 \text{ K}$. De 20000 m jusqu'à 32000 m , le taux de décroissance de la température est de -1 K km^{-1} .

Z (m)	H (m)	Température (K)	Pression (kPa)	Densité (kg m ⁻³)
0	0	288.150	101.325	1.2250
200	200	286.850	98.945	1.2017
400	400	285.550	96.611	1.1786
600	600	284.250	94.322	1.1560
800	800	282.951	92.077	1.1337
1 000	1 000	281.651	89.876	1.1117
1 200	1 200	280.351	87.718	1.0900
1 400	1 400	279.052	85.602	1.0687
1 600	1 600	277.753	83.528	1.0476
1 800	1 799	276.453	81.494	1.0269
2 000	1 999	275.154	79.501	1.0066
2 500	2 499	271.906	74.692	0.9570
3 000	2 999	268.659	70.121	0.9093
3 500	3 498	265.413	65.780	0.8634
4 000	3 997	262.166	61.660	0.8194
4 500	4 497	258.921	57.753	0.7770
5 000	4 996	255.676	54.048	0.7364
5 500	5 495	252.431	50.539	0.6975
6 000	5 994	249.187	47.218	0.6601
6 500	6 493	245.943	44.075	0.6243
7 000	6 992	242.700	41.105	0.5900
7 500	7 491	239.457	38.300	0.5572
8 000	7 990	236.215	35.652	0.5258
8 500	8 489	232.974	33.154	0.4958
9 000	8 987	229.733	30.801	0.4671
9 500	9 486	226.492	28.585	0.4397
10 000	9 984	223.252	26.500	0.4135
10 500	10 483	220.013	24.540	0.3886
11 000	10 981	216.774	22.700	0.3648
11 500	11 479	216.650	20.985	0.3374
12 000	11 977	216.650	19.399	0.3119
12 500	12 475	216.650	17.934	0.2884
13 000	12 973	216.650	16.580	0.2666
13 500	13 471	216.650	15.328	0.2465
14 000	13 969	216.650	14.170	0.2279
14 500	14 467	216.650	13.101	0.2107
15 000	14 965	216.650	12.112	0.1948
15 500	15 462	216.650	11.198	0.1801
16 000	15 960	216.650	10.353	0.1665
16 500	16 457	216.650	9.572	0.1539
17 000	16 955	216.650	8.850	0.1423
17 500	17 452	216.650	8.182	0.1316
18 000	17 949	216.650	7.565	0.1217
18 500	18 446	216.650	6.995	0.1125
19 000	18 943	216.650	6.468	0.1040
19 500	19 440	216.650	5.980	0.0962
20 000	19 937	216.650	5.529	0.0889

Facteurs de conversion

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N m}^{-2}$$

$$1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ mb} = 10^2 \text{ Pa} = 10^3 \text{ dyn cm}^{-2}$$

$$1 \text{ mm Hg} = 4/3 \text{ mb}$$

$$1 \text{ IT cal} = 4.1868 \text{ J} = 4.1868 \times 10^7 \text{ erg}$$