

Physique de l'atmosphère : Thermodynamique

Les phases de l'eau

Propriétés de la vapeur d'eau

Dans la mesure où la vapeur d'eau est à une température éloignée de la température critique (647 K)¹, 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

$$\begin{aligned} c_{vv} &= 1410 \text{ J deg}^{-1} \text{ kg}^{-1} \approx (6/2) R_v \\ c_{vp} &= 1870 \text{ J deg}^{-1} \text{ kg}^{-1} \approx (8/2) R_v \end{aligned}$$

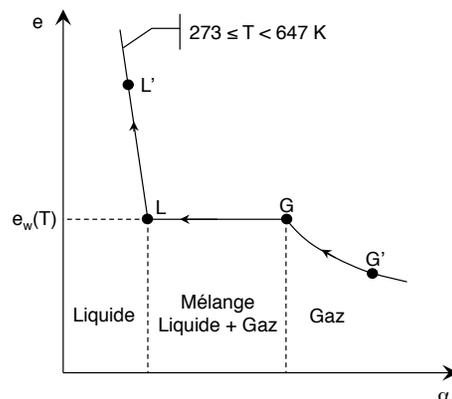
¹ Au point critique l'eau en forme liquide et la vapeur d'eau ont la même densité.

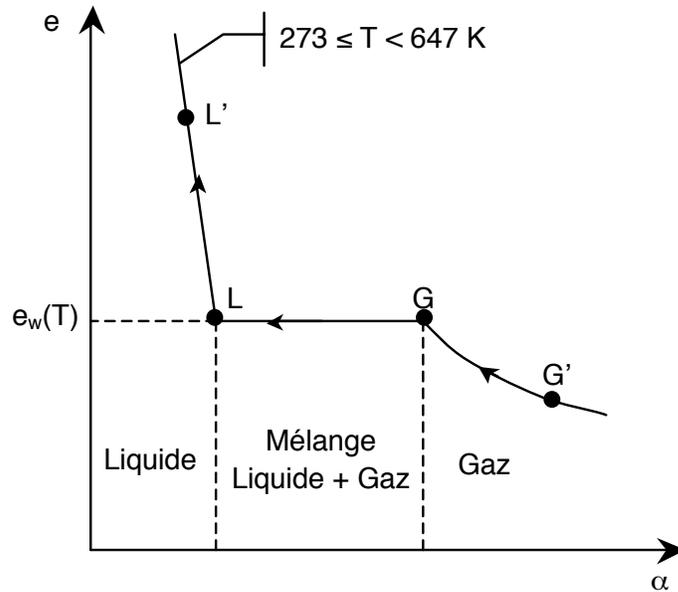
Transition de phase de l'eau

La substance H_2O 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.

Transition de phase de l'eau

Si, à une température $273 \leq T < 647$ 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 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.

L'énergie libre de Gibbs

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

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

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, l'**énergie libre de Gibbs** ($g = u + e_w \alpha - T s = h - T s$) du système reste constante. Or

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

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

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

Équation de Clausius-Clapeyron - 1

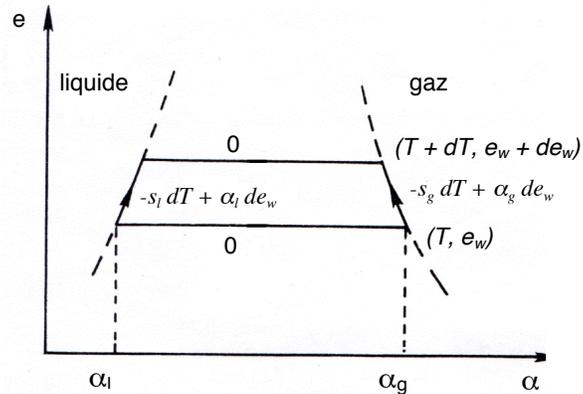
Puisque g reste constante lors des transitions de phase

$$\Rightarrow dg_g = dg_l.$$

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

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

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



Équation de Clausius-Clapeyron - 2

L'équation de Clausius-Clapeyron est applicable aux trois transitions de phase : vaporisation, sublimation, et fusion. Chaque transition est caractérisée par une courbe d'équilibre entre les phases. Lorsque la transition traitée comporte la phase vapeur (**vaporisation et sublimation**) :

$$e_w \alpha_g = R_v T$$

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

$$\frac{de_w}{dT} \approx \frac{\ell_{v,s}}{R_v T^2} e_w \Rightarrow d\{\ln e_w\} \approx \frac{\ell_{v,s}}{R_v T^2} dT \Rightarrow \boxed{\ln \frac{e_w}{e_{w0}} \approx \frac{\ell_{v,s}}{R_v} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)}$$

où e_{w0} est la valeur de pression saturante à T_0 .

Lors de la **fusion** $\alpha_l - \alpha_s \approx cte$ et l'on obtient :

$$\Rightarrow \boxed{e_w - e_{w0} \approx \frac{\ell_f}{\alpha_l - \alpha_s} \ln \frac{T}{T_0}}$$

Diagramme de phase pour l'eau

Point triple de l'eau :

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

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

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

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

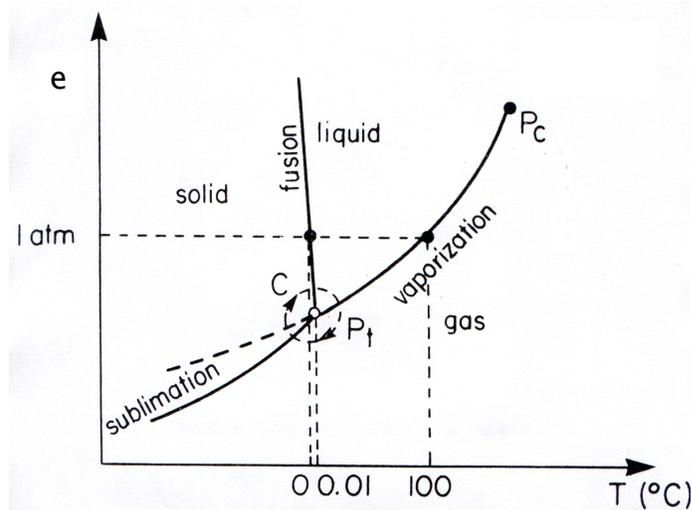
$$\alpha_{wt} = 1.000 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$$

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

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

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

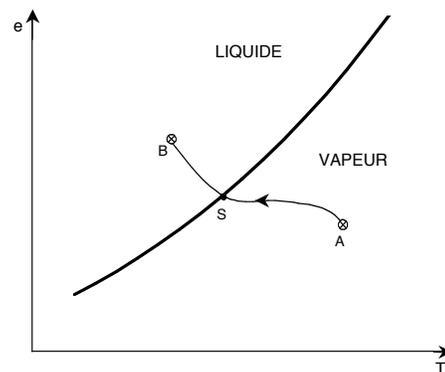
$$\ell_{ft} = 0.3337 \times 10^6 \text{ J kg}^{-1}$$



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.

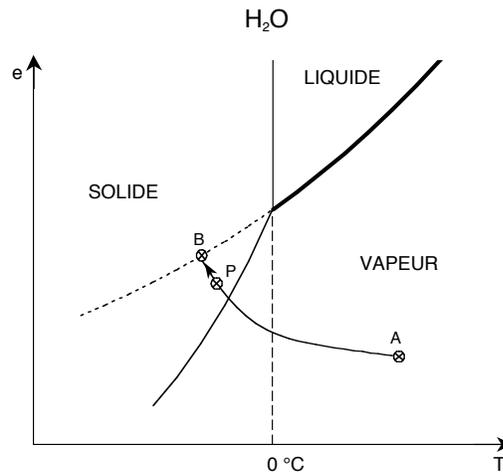
"Normalement", en S, on assiste à la transformation de phase vapeur → liquide et de S à B la substance se manifeste sous forme liquide.



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 ($e > e_w$).

Sursaturation dans l'atmosphère

Dans l'atmosphère libre, ils se réalisent des états de sursaturation de la vapeur par rapport à la glace alors que l'on n'observe à peu près jamais de la 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.

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:

$$U \triangleq \frac{e}{e_w(T)} \times 100$$

Humidité relative

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

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

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

et dans le cadre de cette approximation, on a :

$$\frac{e}{e_w} \approx \frac{r}{r_w} \quad \text{et}$$

$$U \triangleq \frac{e}{e_w} \times 100 \approx \frac{r}{r_w} \times 100$$