

Physique de l'atmosphère : Thermodynamique

Nucléation homogène des gouttelettes de nuage

Nucléation homogène

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.

L'énergie libre de Gibbs - DPT

Une grandeur thermodynamique apte à décrire quantitativement les problèmes de changement de phase est la fonction de Gibbs appelée aussi l'énergie libre de Gibbs.

Pour un **système homogène**, on peut écrire : $g = f(T, p) = u + p\alpha - Ts = h - Ts$

$$dg \leq \alpha dp - s dT$$

Pour un procédé isotherme et isobare à l'équilibre on a donc que : $dg = 0$

Pour un procédé spontané (irréversible), du DPT on obtient que : $dg < \alpha dp - s dT$

Pour un procédé irréversible isotherme et isobare: $dg < 0$

Par conséquent, à température et pression constantes l'équilibre thermodynamique d'un système homogène est atteint lorsque l'énergie libre de Gibbs est minimum.

Énergie libre de Gibbs – Potentiel chimique

Parce qu'il peut y avoir **changement de phase** et que la composition chimique du système est susceptible de modification, il faut introduire la notion de **potentiel chimique** : $G = f(T, p, n_1, \dots, n_i, \dots)$,

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

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.**

La variation d'énergie libre pour un **système hétérogène** constitué d'un ensemble de phases homogènes distinctes peut alors s'écrire :

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

L'énergie libre de Gibbs et le travail

De façon générale, un système thermodynamique peut être soumis à d'autres formes de travail que celui de compression et d'expansion. Pour cela le PPT s'écrit

$$\delta q = du + \delta w_{tot}$$

où w_{tot} est le travail total sur le système. On a du DPT que pour un procédé réversible

$$T ds = du + \delta w_{tot}$$

Soit $\delta w = \delta w_{tot} - (-pd\alpha)$ **le travail autre que de compression et d'expansion**,

$$\left. \begin{array}{l} dg = du + p d\alpha + \alpha dp - s dT - T ds \\ T ds = du + \delta w_{tot} \\ \delta w = \delta w_{tot} + p d\alpha \end{array} \right\} \Rightarrow dg = \alpha dp - s dT + \delta w$$

Par conséquent, si la **température et la pression sont constantes** :

$$\delta w = dg$$

L'énergie libre de Gibbs

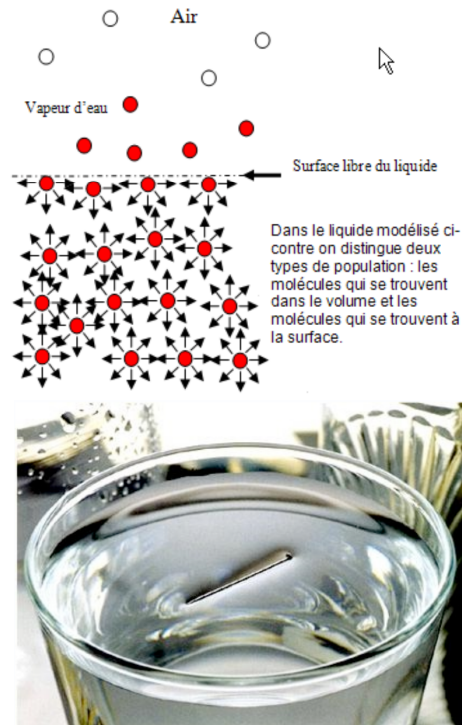
La variation d'énergie libre de Gibbs pour un **système ouvert et hétérogène** constitué d'un ensemble de phases homogènes distinctes soumis aussi à d'autres formes de travail que celui de compression et d'expansion peut alors s'écrire :

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

W : travail autre que celui de compression et d'expansion

Tension superficielle

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 un niveau d'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.



Énergie libre de Gibbs et tension superficielle

Pour augmenter cette surface d'une valeur dA , il faut fournir aux molécules qui composent une 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 pour un **système hétérogène** constitué d'un ensemble de **phases homogènes distinctes séparées par des pellicules superficielles** 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.

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

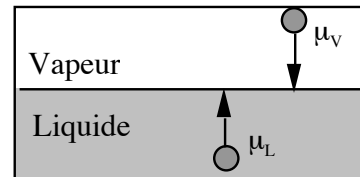
$$dG = (\mu_L - \mu_V) dn_L + \sigma_{LV} dA_{LV} = (\mu_L - \mu_V) N_L dV + \sigma_{LV} dA_{LV}$$

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 :

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

Calcul de $\mu_L - \mu_V(e)$

Soit $e_{w\infty}$ la tension de vapeur d'équilibre au-dessus d'une **surface plane infinie d'eau** liquide; $e_{w\infty}$ n'est fonction que de la température. À l'équilibre les molécules d'eau ont le même niveau d'énergie dans les deux état :



$$\mu_L = \mu_V(e_{w\infty}),$$

et elles peuvent passer indifféremment dans la vapeur ou dans le liquide.

Par conséquent :

$$\mu_L - \mu_V(e) = \mu_V(e_{w\infty}) - \mu_V(e)$$

Calcul de $\mu_V(e_{w\infty}) - \mu_V(e)$

Pour qu'une **molécule de vapeur d'eau** passe de façon isotherme de la pression e à la pression $e_{w\infty}$, on peut lui fournir une quantité d'énergie libre donnée par

$$\mu(e_{w\infty}) - \mu(e) = \int_e^{e_{w\infty}} v dp$$

où v est le volume moyen occupé par une molécule en phase 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 :

$$\mu_V(e_{w\infty}) - \mu_V(e) = \int_e^{e_{w\infty}} v dp = k T \int_e^{e_{w\infty}} \frac{dp}{p} = -k T \ln \frac{e}{e_{w\infty}}$$

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

$$\boxed{\mu_V(e_{w\infty}) - \mu_V(e) = -k T \ln(S)}$$

Équation de l'énergie libre

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 :

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

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

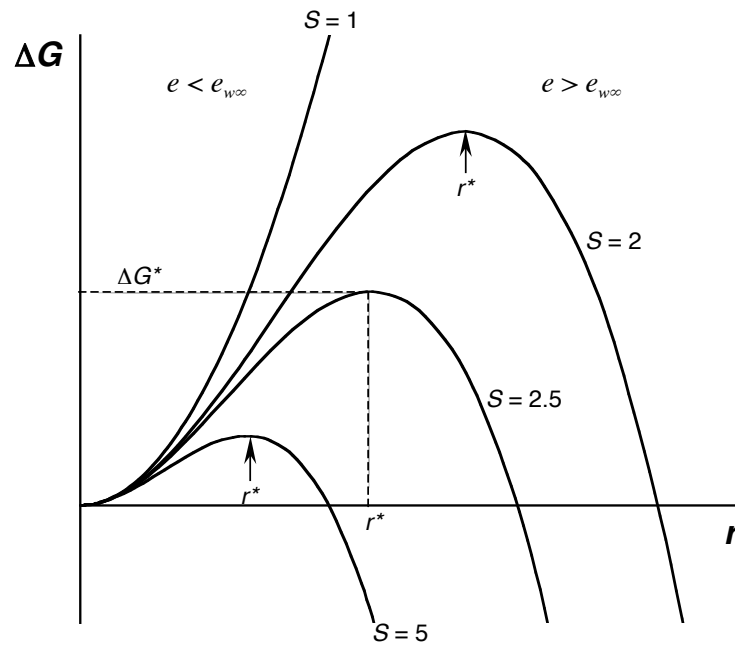
$$N_L k = N_L \frac{R^*}{N} = m N_L \frac{R^*}{m N} = \rho_L \frac{R^*}{M_V} = \rho_L R_V$$

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 $S = e/e_{w\infty}$)



Le rayon critique

On obtient r^* en posant

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

d'où

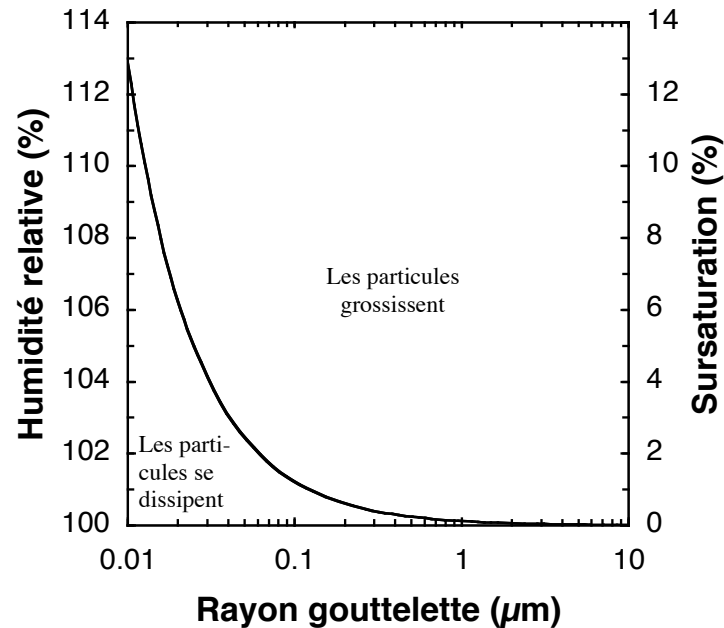
$$r^* = \frac{2 \sigma_{LV}}{\rho_L R_V T \ln(S)}$$

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

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

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

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 .



Formule de Kelvin

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

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

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.

**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

Mécanique statistique

Soit $T = 0^\circ\text{C}$.

Pour réussir à former un nuage de 10^8 à 10^9 gouttelettes par m^3 en moins de 20 minutes, il faut un taux de nucléation de gouttelettes J compris entre 10^5 et 10^6 goutte $\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$. Or la mécanique statistique nous montre que pour un tel taux de nucléation de gouttelettes 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.