

## Condensation d'un brouillard.

### Question 1 :

Rappeler, pour un corps pur monophasé, l'expression de la différentielle  $dg$  de l'enthalpie libre massique.

Pour une transformation élémentaire d'un système entre un état de paramètres  $(p, V, T)$  et un état infiniment voisin  $(p + dp, V + dV, T + dT)$ , la variation d'énergie interne est, quelle que soit la transformation,  $dU = \delta W + \delta Q$  avec  $\delta W = -p_{ext} dV$  et  $\delta Q \leq T_{ext} dS$ . Choisissons une transformation réversible pour laquelle la température et la pression du système sont homogènes et égales à la température extérieure et à la pression extérieure et pour laquelle le second principe devient une égalité, alors  $\delta W = -p_{ext} dV = -p dV$ ,  $\delta Q = T_{ext} dS = T dS$  et  $dU = -p dV + T dS$ .

Il importe de comprendre que, bien que le second membre ait été calculé pour une transformation réversible, le résultat est valable pour toute transformation, car  $dU$  ne dépend que des états de départ et d'arrivée; pour une transformation irréversible entre les mêmes états, on aurait  $\delta W \neq -p dV$ ,  $\delta Q \neq T dS$  mais toujours  $dU = -p dV + T dS$ .

Comme  $G = U + pV - TS$ , on en déduit

$$dG = dU + d(pV) - d(TS) = (-p dV + T dS) + (p dV + dpV) - (T dS + dTS) = V dp - S dT$$

En divisant par la masse  $m$  et en introduisant les grandeurs massiques  $g = G/m$ ,  $v = V/m$  et  $s = S/m$ , on a donc

$$\boxed{dg = v dp - s dT}$$

### Question 2 :

Justifier que, pour un gaz parfait, l'enthalpie libre massique varie avec la pression selon une loi dont l'allure est la suivante :  $g_g(T, p) = g_g^0(T) + \frac{RT}{M} \ln(p/p_0)$

La différentielle de  $g$  nous apprend — entre autres — que

$$\left. \frac{\partial g}{\partial p} \right|_T = v$$

Pour un gaz parfait

$$pV = nRT = \frac{m}{M} RT \Rightarrow v = \frac{V}{m} = \frac{RT}{Mp}$$

et

$$\left. \frac{\partial g}{\partial p} \right|_T = \frac{RT}{Mp}$$

Si l'on intègre, à température constante, entre une pression de référence  $p_0$  et  $p$ , on en déduit

$$g(p, T) - g(p_0, T) = \frac{RT}{M} \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)$$

et en reprenant la notation des chimistes  $g^0(T) = g(p_0, T)$ , on a bien, en mettant un indice «g» pour «gaz»

$$\boxed{g_g(p, T) = g_g^0(T) + \frac{RT}{M} \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)}$$

**Question 3 :**

**Justifier que, pour un liquide, l'enthalpie libre massique ne dépend quasiment pas de la pression ; on notera donc  $g_\ell^0(T)$ .**

Pour un liquide, incompressible de volume massique  $v_0$  constant, la même démarche conduit à

$$\left. \frac{\partial g}{\partial p} \right|_T = v_0 \Rightarrow g(p, T) = g(p_0, T) + (p - p_0) v_0$$

Cela dit, on sait, parce que l'on travaille sa chimie, que l'ordre de grandeur des fonctions énergétiques molaires est de 100 kJ/mol, celle des masses molaires de 10 g/mol=0,01 kg/mol donc par division,  $g$  est de l'ordre de 10 MJ/kg. Or l'ordre de grandeur des masses volumiques de liquides est de 1 kg/L soit 1000 kg/m<sup>3</sup>, donc de 0,001 m<sup>3</sup>/kg pour les volumes massiques donc aux pressions ordinaires (10<sup>5</sup> Pa) les produits  $p v_0$  et  $p_0 v_0$  sont de l'ordre de 100 J/kg et sont donc négligeables.

c'est pourquoi, l'on peut écrire

$$g_\ell(p, T) = g_\ell^0(T)$$

N.B. Les questions qui précèdent servent surtout à réviser sa thermodynamique chimique. Merci qui ?

**Question 4 :**

**On considère la formation à pression et température extérieures données la formation d'une goutte d'eau de rayon  $r$  à partir d'une masse  $m$  de vapeur. Si l'on tient compte des phénomènes énergétiques de surface, l'expression de l'enthalpie libre est :**

$$G(T, p, r) = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho g_\ell(T, p) + (m - \frac{4}{3} \pi r^3 \rho) g_g(T, p) + 4 \pi A r^2$$

**où  $\rho$  désigne la masse volumique de l'eau et  $A$  un coefficient positif. A quoi correspondent ces trois termes ?**

$m_\ell = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho$  est bien évidemment la masse d'une goutte d'eau de rayon  $r$  et  $m_g = m - \frac{4}{3} \pi r^3 \rho$  la masse de vapeur puisque le système a une masse totale  $m$ . L'enthalpie libre étant une grandeur extensive, on devrait avoir pour le mélange diphasé  $G = m_\ell g_\ell + m_g g_g$ , ce qui correspond aux deux premiers termes de l'expression proposée. Le troisième, manifestement proportionnel à la surface  $S = 4 \pi r^2$  de la goutte, doit être donc considéré comme un terme énergétique lié à l'interface liquide-vapeur. Il s'agit d'un phénomène de *tension superficielle* (on dit aussi de *capillarité*), phénomène dont la théorie est hors programme mais dont on peut avoir un très modeste aperçu sur mon site (téléchargements/divers : petit "topo" n°1).

**Question 5 :**

**A quelle(s) condition(s) une goutte de rayon initial  $r_1$  peut-elle croître spontanément à  $T$  et  $p$  fixées ? Pourquoi la condensation d'un brouillard s'effectue-t-elle autour des grains de poussière en suspension dans l'air humide ? Montrer, qu'à  $T$  fixé, il faut que la pression de vapeur dépasse une valeur minimale. A quoi correspond cette valeur ?**

On sait qu'à température extérieure et pression extérieure fixées, l'enthalpie libre ne peut que diminuer. Nous sommes donc amenés à chercher dans quel sens  $G$  varie avec  $r$ . Pour ce faire, dérivons par rapport à  $r$ , à  $p$  et  $T$  constants, donc avec  $g_\ell(T, p)$  et  $g_g(T, p)$  constants :

$$\left. \frac{\partial G}{\partial r} \right|_{p, T} = 4 \pi r^2 \rho (g_\ell(T, p) - g_g(T, p)) + 8 \pi A r = 4 \pi [-\rho \Delta g r + 2 A] r$$

où  $\Delta g = g_g(T, p) - g_\ell(T, p)$

Si  $g_g(T, p) < g_\ell(T, p)$ , la vapeur est thermodynamiquement plus stable que le liquide ; alors  $\Delta g < 0$  et  $\frac{\partial G}{\partial r}$  est manifestement positive pour tout  $r$  (bien sûr,  $r$  est positif). Donc une éventuelle goutte

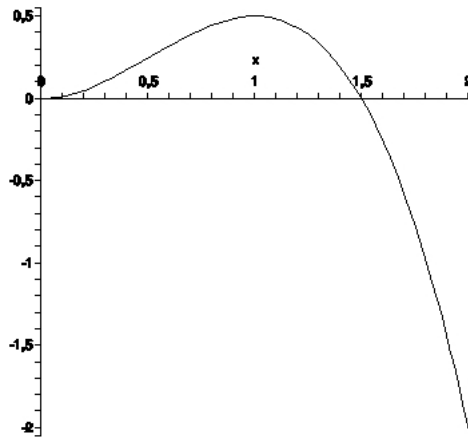
d'eau va voir son rayon décroître jusque  $r = 0$  pour atteindre le minimum de  $G$  : le goutte s'évapore rapidement et l'atmosphère s'assèche.

Si  $g_g(T, p) > g_\ell(T, p)$ , le liquide est thermodynamiquement plus stable que la vapeur ; alors  $\Delta g > 0$  et  $\frac{\partial G}{\partial r}$  est positif entre  $r = 0$  et  $r = r_1 = \frac{2A}{\rho \Delta g}$  et négatif au-delà.

Pour tracer une courbe, on cherche à faire apparaître des grandeurs réduites adimensionnées, par exemple on trace  $y = \frac{G(T, p, r) - m g_g(T, p)}{\frac{4}{3} \pi \rho r_1^3 \Delta g}$  (ce qui revient à prendre comme référence l'état totalement gazeux et comme unité l'enthalpie libre d'une goutte de rayon critique) en fonction de  $\frac{r}{r_1}$  (ce qui revient à prendre le rayon critique comme unité). Un calcul de routine aboutit à

$$y = -x^3 + \frac{3}{2} x^2$$

que trace notre Maple préféré :



Il faut donner à cela l'interprétation correcte : même lorsque l'état liquide est le plus stable, une goutte d'eau de rayon inférieur à  $r_1$  s'évapore ; une goutte ne peut croître que si elle a *déjà* un rayon supérieur ou égal à  $r_1$ . En particulier une vapeur qu'on aurait rendue *sursaturante* en augmentant la pression (cf évolution de  $g_g$  donc de  $\Delta g$  avec  $p$ ) ne peut se condenser spontanément. Par contre s'il y a dans la vapeur des poussières sphériques de rayon  $a$  supérieur à  $r_1$ , alors les premiers atomes qui se condensent forment, autour de la poussière, une sphère de rayon  $a$  qui peut croître ; ceci illustre le rôle fondamental des *noyaux de condensation* dans une vapeur. De la même façon et c'est le problème inverse de celui de l'exercice, quand on met de l'eau à bouillir, les gouttes se forment à partir d'aspérités hémisphériques sur le fond de la casserole, c'est pourquoi les bulles se forment en chapelet à partir des mêmes points.

Remarquons que la valeur de la pression qui annule  $\Delta g$ , ce qui fait la charnière entre les deux comportements, est celle de la pression d'équilibre liquide-vapeur (égalité des enthalpies libres molaires).

Remarquons aussi que plus la pression augmente, plus la valeur de  $\Delta g$  augmente et plus  $r_1$  diminue, ce qui, physiquement, fixe une limite à la sursaturation : lorsque  $r_1$  atteint la taille atomique, la vapeur condense sur les atomes, donc automatiquement.