

CHAPITRE 3. AMAS OU AGREGATS ATOMIQUES

Exercices

I. GOUTTES LIQUIDES

- 1. Equation de Clausius-Clapeyron.** Deux phases d'une même espèce atomique ou moléculaire coexistent en équilibre sous certaines conditions de température et de pression. En partant de l'égalité des potentiels chimiques des deux phases et en utilisant la relation de Gibbs-Duhem entre les variations du potentiel chimique, de la température et de la pression, établir l'équation de Clausius-Clapeyron pour la dérivée de la pression par rapport à la température en termes des différences d'entropie et de volume moléculaires (c'est-à-dire par molécule) entre les deux phases qui coexistent. Intégrer cette équation différentielle sous les hypothèses que la chaleur latente $l \equiv T\Delta s$ est constante le long de la ligne de coexistence liquide-vapeur, que le volume moléculaire de la phase liquide est négligeable par rapport à celui de la phase vapeur et que l'équation d'état des gaz parfaits est satisfaite dans celle-ci. Obtenir ainsi une expression approchée pour la ligne de coexistence entre les deux phases dans le diagramme de la pression en fonction de la température.
- 2. Equation de Laplace.** Retrouver l'équation de Laplace donnant le rayon R d'une goutte sphérique liquide en équilibre avec de la vapeur en termes de la tension superficielle γ de l'interface liquide-vapeur et de la différence de pression entre les deux phases et ceci en minimisant l'énergie libre de Helmholtz du système.
- 3. Equation de Thompson-Gibbs.** Trouver l'équation de Thompson-Gibbs donnant le rayon R d'une goutte sphérique liquide en équilibre avec de la vapeur en termes de la tension superficielle γ de l'interface liquide-vapeur, du volume moléculaire du liquide et de la différence de potentiel chimique entre les deux phases et ceci en minimisant l'énergie libre de Gibbs du système.
- 4.** A quelle pression, une goutte liquide de rayon R est-elle en équilibre avec de la vapeur ?

En déduire le changement de température d'ébullition pour une telle goutte.

5. En utilisant l'enthalpie d'évaporation et la tension superficielle données dans la table ci-dessous pour différents liquides, estimer la taille du domaine occupé par une molécule ou un atome de surface. A cette fin, estimer d'abord l'énergie de cohésion comme étant égale à l'énergie d'évaporation associée à l'enthalpie d'évaporation (donnée à la température d'ébullition). Dans chaque cas, comparer à la taille du volume cubique occupé par une molécule ou un atome au sein du liquide qui est d'environ $a \simeq 4,6 \text{ \AA}$ pour l'éthanol, $a \simeq 2 \text{ \AA}$ pour l'eau et $a \simeq 3 \text{ \AA}$ pour le mercure.

liquide	$\Delta H_{\text{evap.}}$ (kJ/mol)	tension superficielle (mN/m)
éthanol	38,6 (351 K)	23
eau	40,65 (373 K)	72
mercure	59,23 (234 K)	485

6. La tension superficielle est donnée pour différents liquides à la température ambiante dans la table ci-dessus. Déterminer le rayon d'une goutte liquide dont la pression interne serait supérieure d'une atmosphère à la pression externe ($1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$).
7. Refaire la "Classical Nucleation Theory" dans 2 dimensions:

- Quel est la rayon critique?
- Qu'elle est la barrier énergétique?
- Déterminer la taux de nucleation par la méthode de "steepest descents".
- En supposant que le taux de fixation des monomères $f(R) \sim R$ déterminer la taux de nucleation sans la méthode de "steepest descents". Comparer avec l'évaluation approximatif.