

Sur la formation des germes de condensation et de solidification autour d'un noyau solide insoluble

Par

LOUIS DUFOUR, Météorologiste à l'Institut royal météorologique de Belgique

et

RAYMOND DEFAY, Professeur à l'Université de Bruxelles

(Manuscript received March 18, 1953)

Abstract

Solid insoluble nuclei help the formation of water or ice inasmuch as the adhesion-coefficient of water or ice on the solid be positive. If this coefficient is greater than 1 and if the solid nucleus is great enough this effect may be sufficient to render null the free energy of formation of germs and to provoke the condensation or the solidification without germ. These effects can be calculated *a priori*, assuming a certain degree of saturation of the atmospheric water vapour provided the suitable adhesion-coefficient be known.

1. Germe de condensation

WIGAND (1913) a montré expérimentalement que l'introduction artificielle de poussières dans l'air n'augmentait pas de façon appréciable la concentration en germes de condensation mesurée à l'aide d'un compteur d'Aitken. Ce résultat, confirmé par BOYLAN (1926), fut contesté par JUNGE (1936) qui, à la suite de nouvelles expériences, arriva à la conclusion que même les noyaux solides insolubles non mouillables pouvaient servir de germe de condensation.

Théoriquement, le problème se présente de la façon suivante. Appelons *germe de condensation* la gouttelette d'eau se formant autour d'un noyau insoluble et dont le rayon est tel qu'elle soit en équilibre instable avec la vapeur d'eau atmosphérique. Le germe étant formé, le système comprend trois phases volumiques:

une phase volumique gazeuse composée de vapeur d'eau et d'air sec, une phase volumique liquide composée d'eau, une phase volumique solide composée du corps insoluble et deux phases superficielles séparant respectivement la phase gazeuse de la phase liquide et la phase liquide de la phase solide.

Désignons respectivement par 1, 2, 3 les phases gazeuse, liquide et solide et par 12, 23 les phases superficielles interface gaz-liquide et liquide-solide. Appelons l'air sec: constituant 1, l'eau: constituant 2 et le corps insoluble: constituant 3.

Supposons que la phase gazeuse puisse être considérée comme un gaz parfait; admettons également que la formation du germe ait lieu à température et à volume constants. Désignons par A_c l'affinité de condensation, par v_2^2 le

volume spécifique de l'eau dans la phase liquide, par p^1 et p_2^1 la pression de la phase gazeuse et la pression partielle de la vapeur d'eau dans cette phase, par r^{12} et σ^{12} le rayon et la tension superficielle du germe, par R_2 la constante spécifique de la vapeur d'eau et par T la température absolue. On a alors, en admettant que v_2^2 ne dépend pas de la pression (DUFOUR 1951),

$$A_c = R_2 T \log \frac{p_2^1}{(p_{2\infty}^1)_{\text{cau}}} - \frac{2 \sigma^{12} v_2^2}{r^{12}} \quad (1)$$

où l'indice ∞ correspond à un état d'équilibre ($A_{c\infty} = 0$) où la phase liquide est plane ($r^{12} = \infty$) et où la température et la pression ont les mêmes valeurs qu'à l'état considéré ($T_\infty = T$; $p_\infty^1 = p^1$).

Pour qu'une gouttelette soit un germe, il faut d'abord qu'elle soit en équilibre avec la vapeur d'eau atmosphérique, c'est-à-dire que

$$A_c = 0. \quad (2)$$

Son rayon est alors donné, compte tenu de (1) et de (2), par la formule

$$r^{12} = - \frac{2 \sigma^{12} v_2^2}{R_2 T \lg \frac{p_2^1}{(p_{2\infty}^1)_{\text{cau}}}}. \quad (3)$$

Comme σ^{12} et v_2^2 sont des quantités positives, le germe ne se produira que si l'air atmosphérique est sursaturé par rapport à une surface plane d'eau pure, c'est-à-dire si $p_2^1 > (p_{2\infty}^1)_{\text{cau}}$.

Quant à l'équilibre d'adsorption de l'eau sur le solide, on peut le considérer comme automatiquement et instantanément établi du fait que la phase liquide est ici un corps pur. De même, l'adsorption des constituants de l'air sec n'a aucune raison de se faire plus lentement que la fixation des molécules d'eau et l'on peut admettre que l'équilibre d'adsorption de la phase superficielle 12 est établi en même temps que l'équilibre de condensation.

Pour que la gouttelette de rayon r^{12} soit un germe, il faut également que son équilibre soit instable, c'est-à-dire que (PRIGOGINE et DEFAY 1946)

$$\left(\frac{\partial A_c}{\partial m_2^2} \right)_{T, p_2^1} > 0 \quad (4)$$

où m_2^2 est la masse de l'eau dans la phase liquide.

Si le germe est supposé sphérique,

$$m_2^2 v_2^2 = \frac{4}{3} \pi [(r^{12})^3 - (r^{23})^3] \quad (5)$$

où r^{23} est le rayon du noyau.

Il résulte de (1) et de (5) que

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial A_c}{\partial m_2^2} \right)_{T, p_2^1} &= \frac{\partial A_c}{\partial r^{12}} \cdot \frac{\partial r^{12}}{\partial m_2^2} = \frac{2 \sigma^{12} v_2^2}{(r^{12})^2} \cdot \frac{v_2^2}{4 \pi (r^{12})^2} = \\ &= \frac{2 \sigma^{12} (v_2^2)^2}{4 \pi (r^{12})^4} > 0 \end{aligned} \quad (6)$$

compte tenu du fait que r^{23} est une constante et qu'il en est de même de v_2^2 à température constante si l'on suppose le fluide incompressible. La gouttelette dont le rayon est défini par (3) est donc bien un germe de condensation puisqu'elle est en équilibre instable avec la vapeur d'eau atmosphérique.

La formule (3) est la même que celle que l'on obtient en étudiant la formation d'un germe de condensation dans de l'air atmosphérique ne contenant pas de noyau. On trouvera, au tableau I, pour différentes températures, les valeurs du rayon des germes de condensation en fonction de la sursaturation par rapport à une surface plane d'eau pure. Le calcul de ces rayons a été effectué à l'aide de la formule (3), où nous avons posé $R_2 = 4,6150 \times 10^6$ erg/g, $v_2^2 = 1$ cm³/g, la valeur de σ^{12} ayant été déduite de la formule utilisée par KÖHLER (1950), à savoir: $\sigma^{12} = 137,048$ (1 — 0,0016 T) dyne/cm.

Passons maintenant à l'énergie de formation du germe. Lorsque le corps solide sec insoluble est introduit dans l'air, il commence par se recouvrir d'une couche adsorbée de vapeur d'eau et d'air sec. Ce premier phénomène, qui tend spontanément vers un état d'équilibre thermodynamique, ne doit pas être pris en considération dans le calcul de l'énergie de formation du germe, celle-ci étant essentiellement liée à la période où une fluctuation anormale réalise le passage de cet état d'équilibre stable à l'équilibre instable de la gouttelette-germe. En considérant, à la même température T et dans le même volume total V , le système dans ces deux états, on appelle énergie libre de formation du germe (DEFAY et PRIGOGINE 1951, Ch. XVI, 63), la différence

$$(\Delta F)_{TV} = F - F_0 \quad (7)$$

Tableau I. — Valeurs du rayon des germes de condensation en centimètres en fonction de la température et de la sursaturation par rapport à une surface plane d'eau pure.

$\frac{p}{p_{\frac{1}{2}\infty}} \backslash T$ $(p_{\frac{1}{2}\infty})_{\text{eau}}$	273°	263°	253°	243°	233°	223°
1,01	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$
1,03	$4,1 \cdot 10^{-6}$	$4,4 \cdot 10^{-6}$	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$5,1 \cdot 10^{-6}$	$5,4 \cdot 10^{-6}$	$5,8 \cdot 10^{-6}$
1,05	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$2,7 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$	$3,1 \cdot 10^{-6}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$
1,10	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$
2,00	$1,8 \cdot 10^{-7}$	$1,9 \cdot 10^{-7}$	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$2,2 \cdot 10^{-7}$	$2,3 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$
3,00	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$
4,00	$8,8 \cdot 10^{-8}$	$9,4 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$
5,00	$7,6 \cdot 10^{-8}$	$8,1 \cdot 10^{-8}$	$8,7 \cdot 10^{-8}$	$9,3 \cdot 10^{-8}$	$9,9 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$
6,00	$6,8 \cdot 10^{-8}$	$7,3 \cdot 10^{-8}$	$7,8 \cdot 10^{-8}$	$8,3 \cdot 10^{-8}$	$8,9 \cdot 10^{-8}$	$9,6 \cdot 10^{-8}$

où F représente l'énergie libre du système dans l'état considéré et F_0 l'énergie libre du même système fermé avant la formation du germe, c'est-à-dire dans l'état où le noyau solide est en équilibre d'adsorption avec la phase gazeuse. Dans cet état, le système comprend deux phases volumiques: une phase volumique gazeuse composée de vapeur d'eau et d'air sec, une phase volumique solide composée du corps insoluble et une phase superficielle 13 séparant la phase gazeuse de la phase solide.

On a, par définition (DEFAY et PRIGOGINE 1951, Ch. V)

$$F_0 = F_0^1 + F_0^3 + F_0^{13} = m_{10}^1 \mu_{10}^1 + m_{20}^1 \mu_{20}^1 - p_0^1 V_0^1 + m_{30}^3 \mu_{30}^3 - p_0^3 V_0^3 + m_{10}^{13} \mu_{10}^{13} + m_{20}^{13} \mu_{20}^{13} + m_{30}^{13} \mu_{30}^{13} - \sigma_0^{13} \Omega_0^{13}, \quad (8)$$

où l'indice 0 indique que la grandeur se rapporte au système avant la formation du germe, et l'on a aussi

$$F = F^1 + F^2 + F^3 + F^{12} + F^{23} = m_1^1 \mu_1^1 + m_2^1 \mu_2^1 - p^1 V^1 + m_2^2 \mu_2^2 - p^2 V^2 + m_3^3 \mu_3^3 - p^3 V^3 + m_1^{12} \mu_1^{12} + m_2^{12} \mu_2^{12} + \sigma^{12} \Omega^{12} + m_2^{23} \mu_2^{23} + m_3^{23} \mu_3^{23} + \sigma^{23} \Omega^{23} \quad (9)$$

où V^α représente le volume de la phase volumique α , $\Omega^{\alpha\alpha'}$ l'aire de la surface qui porte la phase superficielle $\alpha\alpha'$, μ_γ^α et m_γ^α le potentiel chimique et la masse du constituant γ dans la phase α , $\mu_\gamma^{\alpha\alpha'}$ et $m_\gamma^{\alpha\alpha'}$ le potentiel chimique et la masse du constituant γ adsorbé dans la phase superficielle $\alpha\alpha'$, $\sigma^{\alpha\alpha'}$ la tension superficielle de la phase superficielle $\alpha\alpha'$.

Mais les systèmes étant supposés en équilibre,

$$\begin{cases} \mu_{10}^1 = \mu_{10}^{13}, \mu_{20}^1 = \mu_{20}^{13}, \mu_{30}^3 = \mu_{30}^{13}; \\ \mu_1^1 = \mu_1^{12}, \mu_2^1 = \mu_2^{12} = \mu_2^2 = \mu_2^{23}, \mu_3^3 = \mu_3^{23}. \end{cases} \quad (10)$$

Tellus V (1953), 3

D'autre part, le système étant fermé,

$$\begin{cases} m_{10}^1 + m_{10}^{13} = m_1^1 + m_1^{12} = m_1, \\ m_{20}^1 + m_{20}^{13} = m_2^1 + m_2^{12} + m_2^2 + m_2^{23} = m_2, \\ m_{30}^3 + m_{30}^{13} = m_3^3 + m_3^{23} = m_3 \end{cases} \quad (11)$$

où m_1 , m_2 et m_3 sont des constantes.

En soustrayant (8) de (9) on a, compte tenu de (10) et de (11),

$$(\Delta F)_{TV} = m_1 (\mu_1^1 - \mu_{10}^1) + m_2 (\mu_2^1 - \mu_{20}^1) + m_3 (\mu_3^3 - \mu_{30}^3) - p^1 V^1 - p^2 V^2 - p^3 V^3 + p_0^1 V_0^1 + p_0^3 V_0^3 + \sigma^{12} \Omega^{12} + \sigma^{23} \Omega^{23} - \sigma_0^{13} \Omega_0^{13}. \quad (12)$$

Mais,

$$V = V^1 + V^2 + V^3 = V_0^1 + V_0^3 \quad (13)$$

d'où

$$\begin{aligned} -p^1 V^1 - p^2 V^2 - p^3 V^3 + p_0^1 V_0^1 + p_0^3 V_0^3 &= \\ &= -(p^1 - p_0^1) V + (p^1 - p^2) (V^2 + V^3) + \\ &\quad + (p^2 - p^3) V^3 - (p_0^1 - p_0^3) V_0^3. \end{aligned} \quad (14)$$

L'équilibre mécanique étant réalisé

$$\begin{aligned} p^1 - p^2 &= -\frac{2 \sigma^{12}}{r^{12}}, \quad p^2 - p^3 = -\frac{2 \sigma^{23}}{r^{23}}, \\ p_0^1 - p_0^3 &= -\frac{2 \sigma_0^{13}}{r_0^{13}}. \end{aligned} \quad (15)$$

D'autre part, le noyau étant insoluble,

$$\begin{cases} \Omega^{23} = \Omega_0^{13}, V^3 = V_0^3, r^{23} = r_0^{13}, \\ \mu_3^3 \cong \mu_{30}^3. \end{cases} \quad (16)$$

Le germe étant très petit par rapport à la phase gazeuse, on peut admettre que la pression de cette phase et la pression partielle de la

vapeur d'eau dans cette phase sont peu altérées par la formation du germe, d'où

$$\mu_1^1 \cong \mu_{10}^1, \mu_2^1 \cong \mu_{20}^1 \text{ et } p^1 = p_0^1. \quad (17)$$

Compte tenu de (14), (15), (16) et (17), l'équation (12) prend alors la forme

$$(\Delta F)_{TV} \cong \sigma^{12} \left[\Omega^{12} - \frac{2(V^2 + V^3)}{r^{12}} \right] - (\sigma^{13} - \sigma^{23}) \left[\Omega^{23} - \frac{2V^3}{r^{23}} \right] \quad (18)$$

où nous avons écrit σ^{13} pour σ_0^{13} .

Cette formule peut se transformer en d'autres expressions équivalentes. On a notamment, si le germe et le noyau sont sphériques,

$$(\Delta F)_{TV} \cong \frac{1}{3} \sigma^{12} \Omega^{12} - \frac{1}{3} (\sigma^{13} - \sigma^{23}) \Omega^{23}, \quad (18')$$

ou encore

$$(\Delta F)_{TV} \cong \frac{4}{3} \pi (r^{12})^2 \sigma^{12} - \frac{4}{3} \pi (r^{23})^2 (\sigma^{13} - \sigma^{23}). \quad (18'')$$

Appelons

$$k_e = \frac{\sigma^{13} - \sigma^{23}}{\sigma^{12}} \quad (19)$$

le coefficient d'adhésion¹ de l'eau sur le solide en présence d'air. La formule (18'') s'écrit alors

$$(\Delta F)_{TV} \cong \frac{4}{3} \pi \sigma^{12} [(r^{12})^2 - k_e (r^{23})^2]. \quad (18''')$$

¹ Un article de R. Defay sur ce coefficient d'adhésion est en préparation et sera publié ultérieurement.

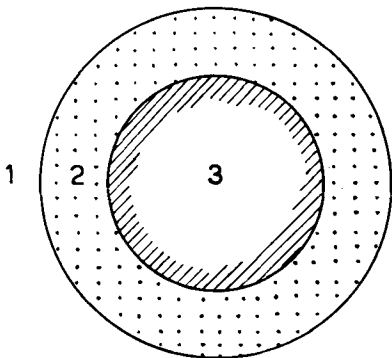


Fig. 1. Cas du germe de condensation qui enrobe le noyau solide.

Rappelons qu'en l'absence de noyau ($r^{23} = 0$), l'énergie libre de formation du germe est donnée par la formule

$$(\Delta F)_{TV}^s \cong \frac{4}{3} \pi \sigma^{12} (r^{12})^2 \quad (20)$$

où le rayon du germe r^{12} , donné par (3), a la même valeur que dans (18''') et où l'indice s indique que la goutte est seule et sans noyau.

En soustrayant (18''') de (20), on a

$$(\Delta F)_{TV}^s - (\Delta F)_{TV} = \frac{4}{3} \pi \sigma^{12} k_e (r^{23})^2 \quad (21)$$

ce qui montre que l'énergie de formation du germe sur le noyau sera moindre que l'énergie de formation du germe en l'absence du noyau dans tous les cas où k_e est positif. Cette conclusion, qui découle directement de (21) lorsque la goutte liquide enrobe le noyau solide (fig. 1), est encore vraie, comme nous allons le voir, lorsque le liquide ne mouille qu'une partie du noyau solide avec un angle de raccordement $\varphi \leq \frac{\pi}{2}$ (fig. 2).

Nous nous bornerons ici à étudier le cas où le noyau solide est assimilable à une sphère de rayon r^{23} . Rappelons d'abord les propriétés du coefficient d'adhésion. Lorsqu'un liquide mouille un solide avec un angle de raccordement φ , on a (fig. 4)

$$\sigma^{23} + \sigma^{12} \cos \varphi = \sigma^{13} \quad (22)$$

ce qui montre que le coefficient d'adhésion k_e s'identifie avec le cosinus de l'angle de raccordement tant que k_e est compris entre

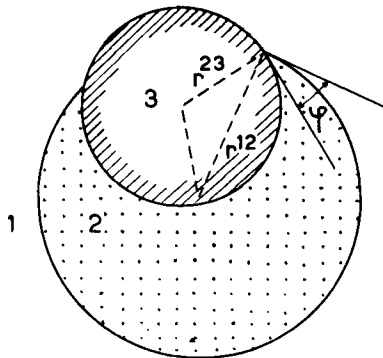


Fig. 2. Cas du germe de condensation qui mouille le noyau solide avec un angle de raccordement inférieure à 90° .

— 1 et + 1. On dit alors que le liquide mouille imparfaitement le solide.

Lorsque $k_e \geq 1$ le liquide mouille parfaitement le solide et lorsque $k_e \leq -1$ le liquide ne mouille pas du tout le solide. Attirons l'attention sur la fait que la formule (22) n'est plus applicable dans ce cas.

La disposition de la fig. 2 peut se présenter lorsque k_e est compris entre zéro et l'unité. En raisonnant comme plus haut, on établit aisément que dans ce cas l'énergie libre de formation du germe liquide est

$$\begin{aligned} (\Delta F)_{TV} &= \frac{1}{3} (\sigma^{12} \Omega^{12} + \sigma^{23} \Omega^{23} - \sigma^{13} \Omega^{23}) \quad (23) \\ &= \frac{1}{3} \sigma^{12} (\Omega^{12} - k_e \Omega^{23}). \quad (24) \end{aligned}$$

La goutte germe sans noyau a le même rayon r^{12} que la goutte de la fig. 2 et son énergie de formation est

$$(\Delta F)_{TV}^s = \frac{1}{3} \sigma^{12} \Omega_s^{12} \quad (25)$$

où Ω_s^{12} est l'aire de la sphère complète.

On a donc

$$(\Delta F)_{TV}^s - (\Delta F)_{TV} = \frac{1}{3} \sigma^{12} (\Omega_s^{12} - \Omega^{12} + k_e \Omega^{23}). \quad (26)$$

Cette expression est évidemment positive si k_e est positif ou nul. On voit donc que dans tous les cas où $k_e \geq 0$ il n'y a aucun doute: le noyau favorise la formation du germe.

Étudions de plus près ce qui arrive lorsque k_e est négatif. Pour k_e compris entre 0 et -1, on aura la disposition de la fig. 3 où φ est un angle obtus. L'expression (26) est encore valable. Appelons d la distance des centres $C_2 C_3$, α_2 et α_3 les angles au centre indiqués sur la fig. 3. Les rayons r^{12} , r^{23} et l'angle φ déterminent toute la géométrie du système. Pour la brièveté des formules nous écrivons ici r_2 pour r^{12} et r_3 pour r^{23} . On a

$$d^2 = (r_2)^2 + (r_3)^2 - 2 r_2 r_3 \cos \varphi \quad (27)$$

$$\sin \alpha_3 = \frac{r_2 \sin \varphi}{d}, \quad \sin \alpha_2 = \frac{r_3 \sin \varphi}{d}. \quad (28)$$

La calotte sphérique de contact a pour aire

$$\Omega^{23} = 2 \pi (r_3)^2 (1 - \cos \alpha_3) \quad (29)$$

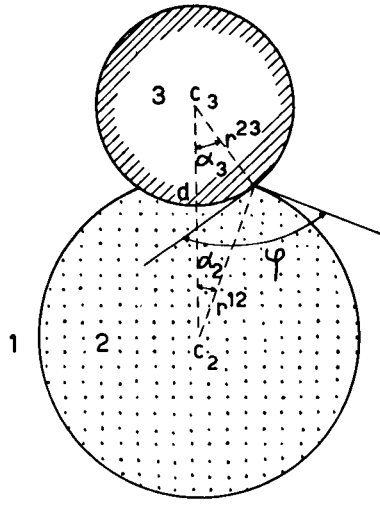


Fig. 3. Cas de germe de condensation qui mouille le noyau solide avec un angle de raccordement supérieur à 90° .

et la calotte qui manque à la sphère liquide est

$$\Omega_s^{12} - \Omega^{12} = 2 \pi (r_2)^2 (1 - \cos \alpha_2). \quad (30)$$

Remarquons que

$$\begin{aligned} \cos \alpha_2 &= \sqrt{1 - \sin^2 \alpha_2} = \sqrt{1 - \frac{(r_3)^2 \sin^2 \varphi}{d^2}} = \\ &= \sqrt{\frac{(r_2)^2 + (r_3)^2 (1 - \sin^2 \varphi) - 2 r_2 r_3 \cos \varphi}{d^2}} = \\ &= \frac{r_2 - r_3 \cos \varphi}{d}. \quad (31) \end{aligned}$$

Nous n'avons retenu que le signe positif du radical car l'angle α_2 est toujours aigu lorsque φ est obtus. On aura une expression similaire pour $\cos \alpha_3$ et (26) s'écrit, puisque $k_e = \cos \varphi$,

$$\begin{aligned} (\Delta F)_{TV}^s - (\Delta F)_{TV} &= \\ &= \frac{2}{3} \pi \sigma^{12} \left[(r_2)^2 \left(1 - \frac{r_2 - r_3 \cos \varphi}{d} \right) + \right. \\ &\quad \left. + (r_3)^2 \left(1 - \frac{r_3 - r_2 \cos \varphi}{d} \right) \cos \varphi \right] \quad (32) \end{aligned}$$

où d est la fonction de $\cos \varphi$ donnée par (27). Cette expression est entièrement déterminée dès que le sont le rayon de noyau r_3 , le rayon du germe r_2 donné par (3) et le coefficient $k_e = \cos \varphi$. Pour toutes valeurs données de ces trois variables, l'expression (32) déterminera, suivant qu'elle est positive ou négative, si le

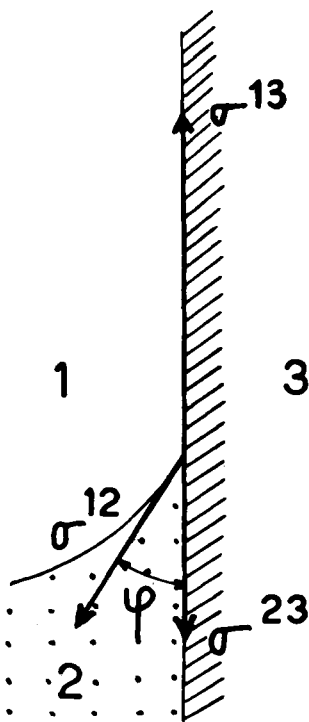


Fig. 4. Angle de raccordement (φ) d'un liquide (2) et d'un solide (3) en présence d'air (1).

noyau favorise ou non la formation du germe. De plus pour r_2 et r_3 donnés, la valeur de $\cos \varphi$ qui annulera (32) sera celle au-dessous de laquelle le noyau cesse de favoriser la condensation.

Traitions à titre d'exemple le cas particulier où l'on a $r_2 = r_3$. Désignons par r cette valeur commune. L'expression (32) devient en tenant compte de (27)

$$(\Delta F)_{TV}^s - (\Delta F)_{TV} = \frac{2}{3} \pi \sigma^{12} r^2 \left(1 - \frac{1 - \cos \varphi}{\sqrt{2(1 - \cos \varphi)}} \right) (1 + \cos \varphi). \quad (33)$$

Cette expression s'annule pour $\cos \varphi = -1$ et est positive pour toute valeur de $\cos \varphi$ comprise entre -1 et 0 . On voit donc que, dans ce cas particulier où $r_2 = r_3$, le noyau solide favorise la formation de germe pour toute valeur de $k_e > -1$.

Pour discuter le signe de (32) dans le cas général, on peut procéder comme suit. Introduisons dans (29) et (30) le rayon a du cercle de contact donné par

$$a = r_2 \sin \alpha_2 = r_3 \sin \alpha_3. \quad (34)$$

On aura, pour (29)

$$\begin{aligned} \Omega^{23} &= 2\pi a^2 \frac{1 - \cos \alpha_3}{\sin^2 \alpha_3} = 2\pi a^2 \frac{1 - \cos \alpha_3}{1 - \cos^2 \alpha_3} = \\ &= \frac{2\pi a^2}{1 + \cos \alpha_3} \end{aligned} \quad (35)$$

et une relation analogue remplaçant (30). Dès lors (26) s'écrit

$$\begin{aligned} (\Delta F)_{TV}^s - (\Delta F)_{TV} &= \frac{2}{3} \pi a^2 \sigma^{12} \\ &\left(\frac{1}{1 + \cos \alpha_2} - \frac{(-\cos \varphi)}{1 + \cos \alpha_3} \right) \end{aligned} \quad (36)$$

où par hypothèse $(-\cos \varphi)$ est un nombre positif compris entre zéro et l'unité.

Cas a: $r_3 > r_2$

Les relations (28) montrent que l'on a $\alpha_3 < \alpha_2$ et donc, puisque α_3 et α_2 sont des angles aigus, $\cos \alpha_3 > \cos \alpha_2$; par conséquent

$$\frac{1}{1 + \cos \alpha_2} > \frac{1}{1 + \cos \alpha_3}.$$

Alors (36) est nécessairement positif et le noyau favorise la condensation.

Cas b: $r_3 = r_2$

C'est le cas déjà étudié à l'aide de (33): le noyau favorise la condensation.

Cas c: $r_2 < r_3$

On aura semblablement

$$\frac{1}{1 + \cos \alpha_2} < \frac{1}{1 + \cos \alpha_3}.$$

Il existera une valeur φ_l de φ qui annulera (36) et $(\Delta F)_{TV}^s - (\Delta F)_{TV}$ sera positif pour $\varphi < \varphi_l$ et négatif pour $\varphi > \varphi_l$. La valeur $(k_e)_l = \cos \varphi_l$ sera la valeur limite du coefficient d'adhésion à partir et au-dessous de laquelle le noyau cesse de favoriser la condensation.

Nous avons ainsi discuté tous les cas possibles et nous pouvons grouper comme suit nos conclusions:

Pour $k_e > 0$ le noyau solide favorise toujours la condensation.

Pour $0 \geq k_e > -1$

{	$r^{23} \geq r^{12}$ le noyau fa-
	vorise la condensation,
	$r^{23} < r^{12}$ le noyau fa-
{	vorise la condensation
	tant que
	$k_e > \cos \varphi_l > -1$.

Pour $k_e \leq -1$ le noyau ne favorise jamais la condensation.

2. Condensation sans germe

L'abaissement de l'énergie de formation du germe par la présence d'un noyau solide peut, dans certains cas, être tel que cette énergie s'annule ou devient négative. Alors des gouttes peuvent se former sans qu'il faille attendre la fluctuation extraordinaire capable d'engendrer un germe. Nous dirons alors qu'il y a *condensation sans germe*. La condition de ce phénomène est

$$(\Delta F)_{TV} \leq 0 \quad (37)$$

Pour $k_e \geq 1$, la formule (18'') montre que l'on aura condensation sans germe si

$$r^{23} \geq \frac{r^{12}}{\sqrt{k_e}} \quad (38)$$

Pour $0 < k_e < 1$ la condensation sans germe devient impossible, car (voir fig. 2) on a toujours $\Omega^{12} > \Omega^{23}$ et il est impossible d'annuler (24) si $k_e < 1$.

Pour $k_e < 0$ l'expression (24) devient essentiellement positive et toute condensation sans germe est exclue.

Les seuls cas où ce phénomène pourra s'observer sont donc ceux où l'on a $k_e \geq 1$, c'est-à-dire tous ceux où l'eau mouille parfaitement le solide. Dans ces cas, il arrive fréquemment que la valeur exacte de k_e n'est pas connue, du fait qu'elle n'est plus calculable à partir de la mesure d'un angle de raccordement¹.

Dans cette éventualité, on peut cependant affirmer que l'on aura certainement une condensation sans germe si $r^{23} \geq r^{12}$ où r^{12} a la valeur déduite de la formule (3).

Dans l'atmosphère, où les sursaturations sont faibles, on observera plus fréquemment la condensation sans germes que la condensation avec germes, cette dernière ne pouvant avoir lieu que si $\Delta F/kT$, où k est la constante de Boltzmann, reste petit (environ 50 à 60) (VOLMER 1939). La condensation avec germes pourra toutefois se produire si r^{23} n'est que peu inférieure à r^{12} (cf. 38).

¹ Cette valeur est cependant accessible par des mesures directes. Cf., par exemple, Bartell et Osterhof — *Colloid Symposium Monograph*, 5, 1927, p. 113 et Schwartz, A. M. et Perry, J. W. — *Surface active agents*, 1 vol., 579 pp. Interscience Publ., New-York, 1949.

Tellus V (1953), 3

Il y a lieu de remarquer, comme l'a indiqué JUNGE (1952), que ce n'est qu'exceptionnellement que l'on rencontre des noyaux solides totalement privés de constituants solubles. Le cas que nous étudions est donc un cas limite: entre celui-ci et celui du germe salé traité par KÖHLER (1950) tous les intermédiaires sont possibles.

3. Germe de solidification

WEGENER (1911) a émis l'idée que les cristaux de glace se formaient dans l'atmosphère par solidification de la vapeur d'eau sur des particules solides insolubles. Cette hypothèse est actuellement contestée par la plupart des météorologistes, aucune expérience n'ayant jusqu'ici mis en évidence, de façon certaine, la formation de germes de solidification.

Quoiqu'il en soit, le problème se présente théoriquement de la même façon que pour le germe de condensation. Les formules établies au § 1 sont donc applicables avec la seule différence que la phase liquide 2, composée d'eau liquide, doit être remplacée par la phase 4, composée de glace.

Le rayon r^{14} du germe de solidification est donné par la formule

$$r^{14} = \frac{2 \sigma^{14} v_2^4}{R_2 T \log \frac{p_2^1}{(p_{2\infty}^1)_{\text{glace}}}} \quad (39)$$

où σ^{14} est la tension superficielle glace-air, v_2^4 le volume spécifique de la glace et $(p_{2\infty}^1)_{\text{glace}}$ la pression partielle de la vapeur d'eau qui serait en équilibre avec une surface plane de glace.

La formule (39) est la même que celle que l'on obtient en étudiant la formation d'un germe de solidification dans de l'air atmosphérique ne contenant pas de noyau. On trouvera, au tableau II, pour différentes températures, les valeurs du rayon des germes de solidification en fonction de la sursaturation par rapport à une surface plane d'eau pure. Le calcul de ces rayons a été effectué à l'aide de la formule (39) où nous avons posé $R_2 = 4,6150 \times 10^6$ erg/gr, $v_2^4 = 1,09$ cm³/gr et $\sigma^{14} = 10$ dyn./cm.

Quant à l'énergie libre de formation du germe, elle est donnée par la formule

Tableau II. — Valeurs du rayon des germes de solidification en centimètres en fonction de la température et de la sursaturation par rapport à une surface plane d'eau pure.

$\frac{p_2^1}{(p_2^1 \infty)_{\text{eau}}}$ \backslash T	273°	263°	253°	243°	223°	233°
1,01	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$9,1 \cdot 10^{-7}$	$6,4 \cdot 10^{-7}$	$5,1 \cdot 10^{-7}$	$4,3 \cdot 10^{-7}$
1,03	$5,9 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$8,3 \cdot 10^{-7}$	$6,0 \cdot 10^{-7}$	$4,9 \cdot 10^{-7}$	$4,2 \cdot 10^{-7}$
1,05	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$7,7 \cdot 10^{-7}$	$5,7 \cdot 10^{-7}$	$4,6 \cdot 10^{-7}$	$4,0 \cdot 10^{-7}$
1,10	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$9,3 \cdot 10^{-7}$	$6,4 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$4,2 \cdot 10^{-7}$	$3,7 \cdot 10^{-7}$
2,00	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$2,3 \cdot 10^{-7}$	$2,1 \cdot 10^{-7}$	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$1,9 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-7}$
3,00	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$
4,00	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$
5,00	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$
6,00	$9,7 \cdot 10^{-8}$	$9,5 \cdot 10^{-8}$	$9,4 \cdot 10^{-8}$	$9,3 \cdot 10^{-8}$	$9,3 \cdot 10^{-8}$	$9,3 \cdot 10^{-8}$

$$(\Delta F)_{TV} \cong \sigma^{14} \left[\Omega^{14} - \frac{2(V^3 + V^4)}{r^{14}} \right] - (\sigma^{13} - \sigma^{34}) \left[\Omega^{34} - \frac{2V^3}{r^{34}} \right]. \quad (40)$$

Cette formule peut se transformer en d'autres expressions équivalentes. On a notamment, si le germe et le noyau sont sphériques,

$$(\Delta F)_{TV} \cong \frac{1}{3} \sigma^{14} \Omega^{14} - \frac{1}{3} (\sigma^{13} - \sigma^{34}) \Omega^{34} \quad (40')$$

ou encore,

$$(\Delta F)_{TV} \cong \frac{4}{3} \pi (r^{14})^2 \sigma^{14} - \frac{4}{3} \pi (r^{34})^2 (\sigma^{13} - \sigma^{34}). \quad (40'')$$

En appelant

$$k_g = \frac{\sigma^{13} - \sigma^{34}}{\sigma^{14}} \quad (41)$$

le coefficient d'adhésion de la glace sur le solide en présence d'air, la formule (40'') s'écrit

$$(\Delta F)_{TV} \cong \frac{4}{3} \pi \sigma^{14} [(r^{14})^2 - k_g (r^{34})^2]. \quad (40''')$$

Il résulte de l'analogie des formules (18''') et (40''') que les considérations qui terminent le § 1 sont applicables au § 2 à condition de remplacer l'eau par la glace et le germe de condensation par le germe de solidification.

La possibilité de tirer de (40''') des renseignements autres que qualitatifs est évidemment moindre que dans le cas des germes de condensation, à cause de l'absence de mesures expérimentales du coefficient d'adhésion de la glace sur un solide donné. Ce coefficient dépend notamment de la tension à l'interface de deux phases solides. Les tensions interfaciales entre solides sont actuellement mal connues mais ne sont cependant pas inconnaissables. C'est ainsi que dans les alliages métalliques on a pu faire apparaître le rôle des tensions aux interfaces des cristaux (DUNN et LIONETTI 1949).

4. Conclusion

Les noyaux solides insolubles favorisent la formation des germes d'eau ou de glace pour autant que le coefficient d'adhésion de l'eau ou de la glace sur le solide soit positif. Si le coefficient d'adhésion qui entre en jeu est plus grand que l'unité et si le noyau solide est suffisamment gros, cet effet peut aller jusqu'à annuler l'énergie libre de formation des germes et provoquer la condensation ou la solidification sans germe. Ces effets sont calculables à priori, pour une sursaturation donnée de la vapeur d'eau atmosphérique, à condition que soit connu le coefficient d'adhésion qui intervient dans le phénomène.

BIBLIOGRAPHIE

- BOYLAN, R. K., 1926: Atmospheric dust and condensation nuclei. *Proc. R. Irish Acad.*, 37 A, 58—70.
- DEFAY, R., et PRIGOGINE, I., 1951: *Tension superficielle et adsorption*. Desoer, Liège.
- DUFOUR, L., 1951: Sur la thermodynamique de la condensation dans l'atmosphère. *Inst. roy. mét. Belgique, Mém.*, vol. XLII.
- DUNN, C. G., et LIONETTI, F., 1949: The effect of orientation difference on grain boundary energies. *Met. Trans.*, 185, 125—132.
- JUNGE, C., 1936: Zur Frage der Kernwirksamkeit des Staubes. *M. Z.*, 53, 186—188.
- 1952: Die Konstitution des atmosphärischen Aerosols. *Ann. Met., Beiheft*, 1—55.
- KÖHLER, H., 1950: On the problem of condensation in the atmosphere. *Nova Acta Reg. Soc. Scient. Upsaliensis*, ser. IV, vol. 14, n° 9.
- PRIGOGINE, I., et DEFAY, R., 1950: *Thermodynamique chimique*. Nouvelle rédaction. Desoer, Liège.
- VOLMER, M., 1939: *Kinetik der Phasenbildung*. Steinkopff, Dresden und Leipzig, 137.
- WEGENER, A., 1911: *Thermodynamik der Atmosphäre*. Barth, Leipzig.
- WIGAND, A., 1913: Über die Natur der Kondensationskernen in der Atmosphäre insbesondere über die Kernwirkung von Staub und Rauch. *M. Z.*, 30, 10—18.