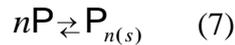


DL2 – Exercice complémentaire

Aspects thermodynamiques de la nucléation

Le processus de nucléation homogène correspond à la formation de germes solides $P_{n(s)}$ à partir de n précurseurs P en solution, que l'on peut décrire par l'équilibre (7) :



La variation d'enthalpie libre associée à ce processus, effectué dans des conditions isotherme et isobare, est notée : $\Delta G_{nucl} = G(P_{n(s)}) - G(nP)$.

On cherche à l'exprimer en fonction :

- des potentiels chimiques du précurseur P respectivement dans la solution liquide (μ_L) et dans le solide (μ_S) ;
- de la tension interfaciale (ou tension superficielle) solide-liquide : $\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P,N}$ ($\gamma > 0$), où A représente l'aire

de l'interface solide-liquide créée au cours de la réaction de nucléation.

On considèrera que le potentiel chimique du germe $P_{n(s)}$ est égal au produit $n \cdot \mu_S$.

N.B. Dans la suite, les quantités de matière considérées sont microscopiques (exprimées en nombre de particules et non pas en nombre de moles) et les potentiels chimiques se réfèrent également à des quantités microscopiques et non molaires.

On rappelle que $R = N_A k_B$ avec k_B = constante de Boltzman, N_A = nombre d'Avogadro

R : constante des gaz parfaits

II1. On rappelle les expressions de l'enthalpie libre G et de sa différentielle dG pour un système physico-chimique solide-liquide formé de j constituants chacun en quantité N_j , en fonction de l'énergie interne U , du volume V , de la pression P , de la température T , de l'entropie S , des potentiels chimiques des constituants

$\mu_j = \left(\frac{\partial G}{\partial N_j} \right)_{T,P,N_{k \neq j},A}$ et de l'aire A de l'interface solide-liquide :

$$G = U + PV - TS + \sum_j N_j \mu_j + \gamma A \quad (8)$$

$$dG = VdP - SdT + \sum_j \mu_j dN_j + \gamma dA \quad (9)$$

II1a. Exprimer ΔG_{nucl} en fonction de n , μ_L , μ_S , γ et A pour une nucléation réalisée en conditions isobare et isotherme.

II1b. À partir des équations (8) et (9), donner l'expression de la variation $d\gamma$ au cours de la nucléation réalisée en conditions isobare et isotherme.

II2. Considérons maintenant l'équilibre du précurseur entre la phase solide et la solution, en l'absence d'effets de tension interfaciale. On définit le **taux de sursaturation** en solution Σ comme le rapport de la concentration réelle de P en solution, notée C_L et de la solubilité du solide, notée C_S : $\Sigma = \frac{C_L}{C_S}$

II2a. Quelle est la valeur de Σ lorsque la phase solide et la solution sont à l'équilibre thermodynamique ?

II2b. Établir la relation entre μ_S , μ_L et Σ , préciser les approximations réalisées.

II2c. En déduire l'expression de ΔG_{nucl} en fonction de Σ , γ et A .

II3. L'aire A de la surface du germe solide peut être exprimée en fonction du volume moléculaire (ou atomique) V du précurseur P et du nombre n de précurseurs contenus dans le germe solide.

II3a. En supposant le germe de géométrie sphérique et en négligeant tout volume interstitiel, montrer que :

$$A = n^{2/3} [36\pi V^2]^{1/3}$$

II3b. En déduire l'expression de $\Delta G_{nucl} = f(n)$.

II3c. À quelle condition sur Σ , $\Delta G_{nucl} = f(n)$ présente-t-elle un extremum ?

On supposera cette condition réalisée dans la suite.

II3d. Quelle est la nature de cet extremum ? Que représente-t-il vis-à-vis de la réaction de nucléation ?

II4. On cherche à calculer le nombre n^* de précurseurs contenus dans les germes critiques, c'est-à-dire ceux correspondant au seuil de nucléation spontanée.

II4a. Définir n^* vis-à-vis de la relation $\Delta G_{nucl} = f(n)$.

II4b. Montrer que n^* vérifie l'équation (10) :

$$n^* = \frac{32\pi\gamma^3 V^2}{3(k_B T \ln \Sigma)^3} \quad (10)$$

où k_B est la constante de Boltzmann.

II4c. En déduire l'expression du rayon r^* du germe critique en fonction de V , γ et Σ .

II4d. Discuter l'influence de γ et Σ sur r^* . Ce résultat était-il intuitivement prévisible ? Expliquer pourquoi.

II4e. Comment évolueraient spontanément des germes ne possédant pas le rayon r^* pour une valeur donnée de la sursaturation ? Justifier votre réponse.

II4f. Application numérique : $V = 3 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$; $\gamma = 0,1 \text{ J m}^{-2}$.

Calculer n^* et r^* à 300 K pour $\Sigma = 10$ et $\Sigma = 100$. Commenter les valeurs obtenues.