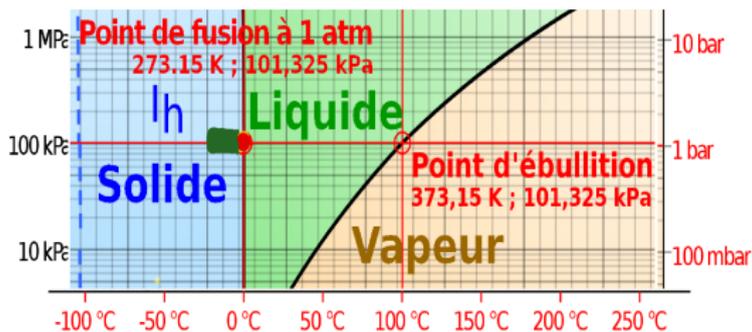


Introduction d'une équation d'état de l'azote
décrite par les énergies libres de Helmholtz
dans le modèle d'une bulle de cavitation :
application à un modèle la cristallisation de la glace.

Stagiaire : Melissa KHAROUNE
(Stage de 3 mois, M1 Génie des Procédés et Bio-Procédés)

Encadrant Stéphane Labouret (LAGEPP).

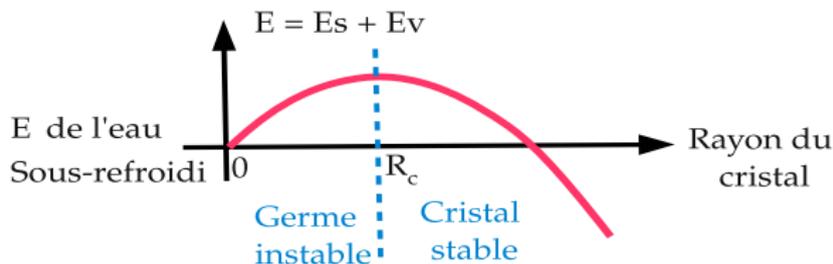
crystallisation en milieu fondu (de l'eau à la glace)



Germination/nucléation homogène

- en **sous-refroidissement**, le passage de l'eau à la glace fait baisser l'énergie du milieu ;
- mais la formation de la surface du cristal (tension superficielle eau-glace) demande de l'énergie ;

une barrière de d'énergie à franchir



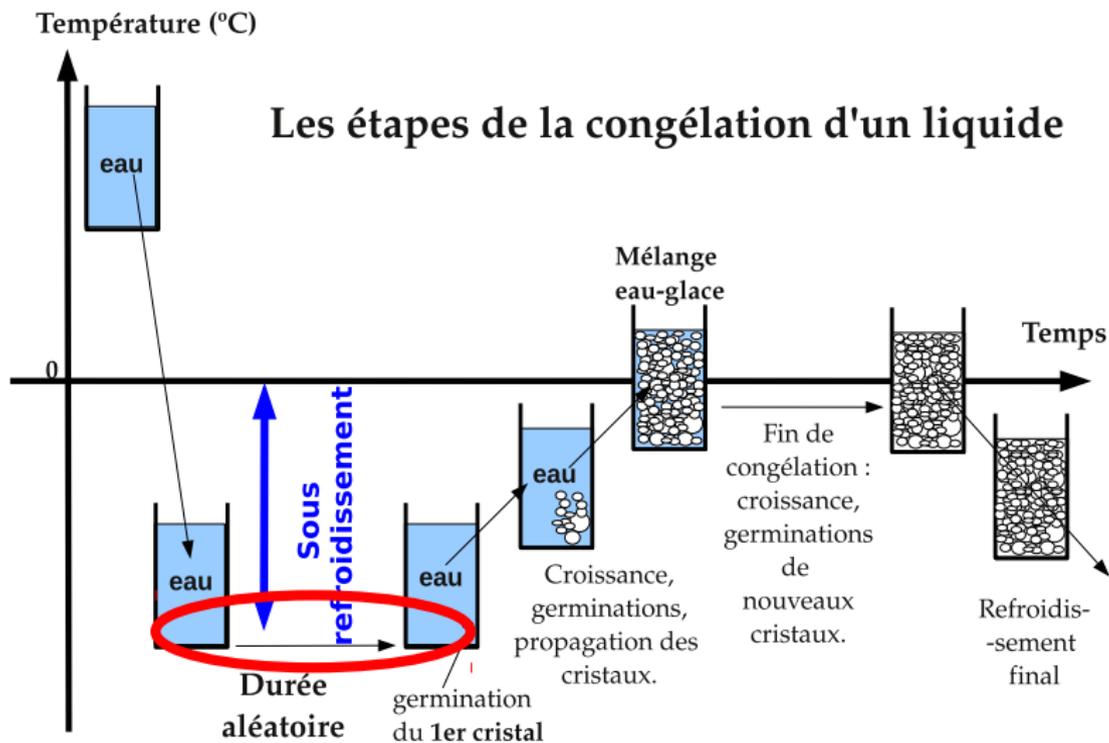
- apparition aléatoire (probabiliste) du 1^{er} germe stable
- expression d'une densité de flux de cristaux créés $\mathbf{J(T,P)}$:

$$\mathbf{J(T,P)} = J_0(T,P) \exp\left(-\frac{\Delta G_c(T,P)}{kT}\right) \text{ (en } /m^3/s \text{) avec :}$$

$$\Delta G_c(T,P) = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma_{sl}^3(T,P)}{\rho_s^2(T,P) \Delta\mu^2(T,P)} \text{ (en J) et avec}$$

$$\Delta\mu = -L_m(P) \frac{T - T_m(p)}{T_m(P)}$$

Cristallisation d'un liquide

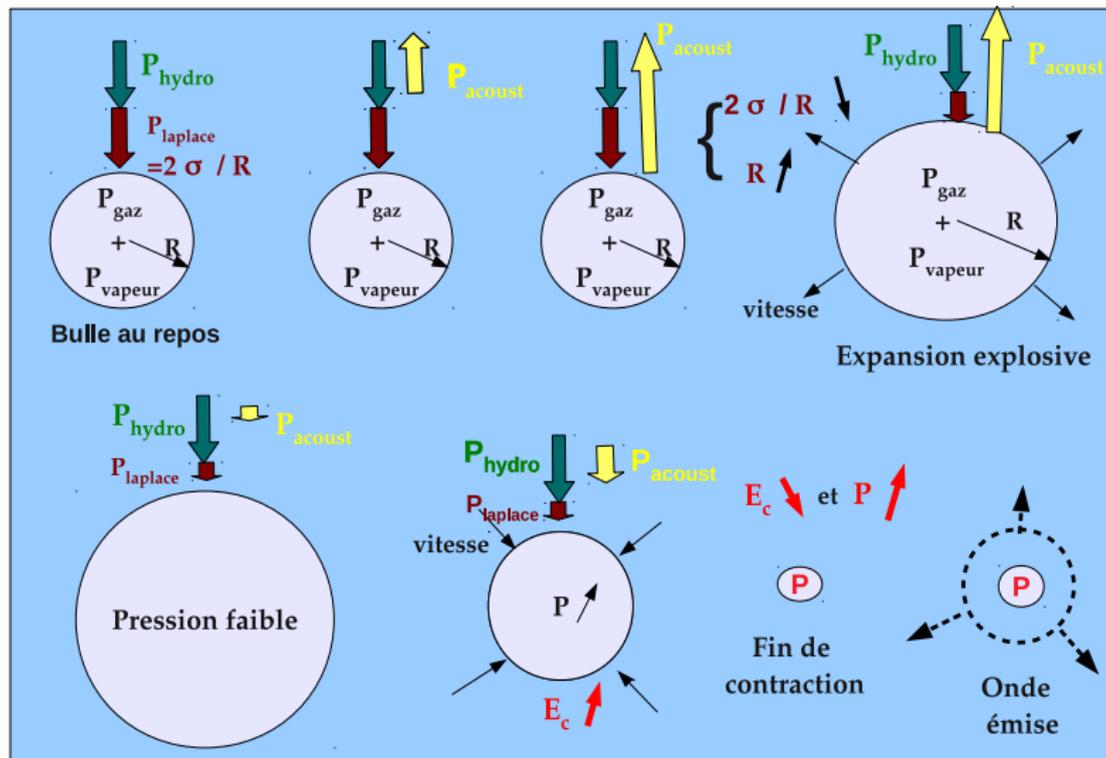


Possibilité de déclenchement **contrôlé** de la cristallisation ?

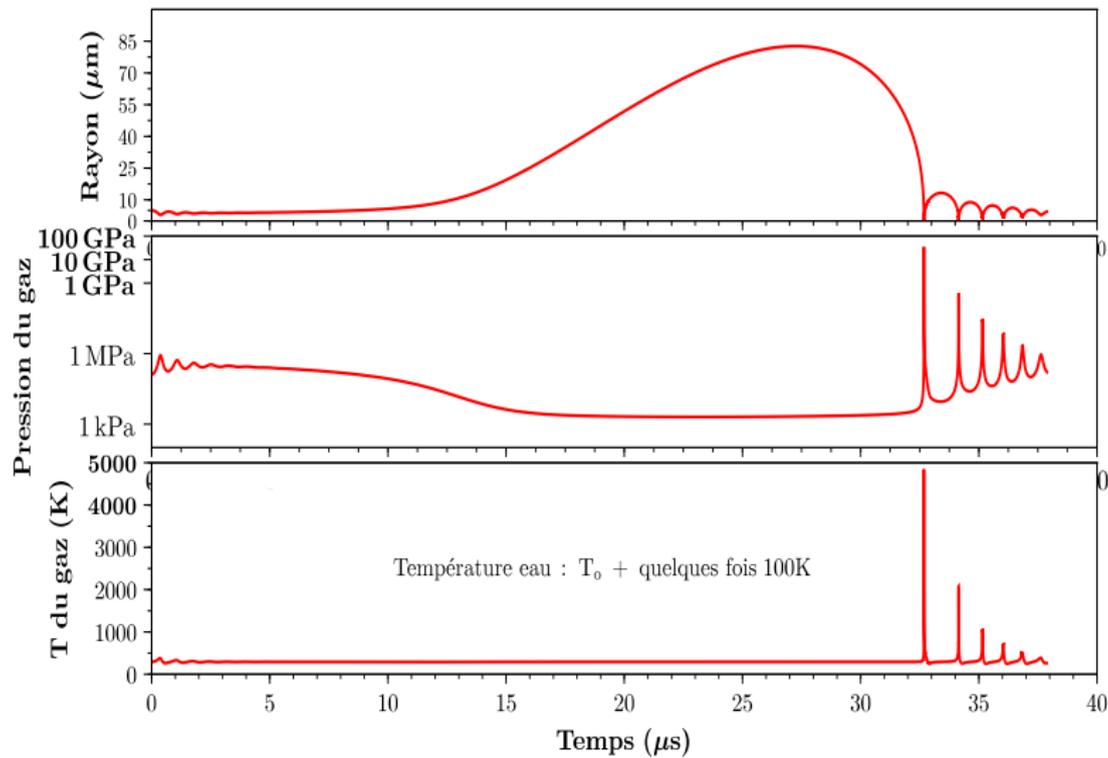
Méthode de déclenchement de la cristallisation.

- introduction d'un objet, agitation : touyer, secouer le récipient, ...
- **implosion d'une bulle de cavitation inertielle**
 - impulsion d'un faisceau laser focalisé : bulle de vapeur, condensation puis implosion 1 impulsion plusieurs cristaux
 - **cavitation ultrasonore** : nuage de bulles, nuage de cristaux ; bulles micrométriques ($R_0 \simeq 1\mu m$)
 - cristallisation en ($\leq 100kHz$) : Typiquement entre 20 kHz et 60 kHz.
 - cristallisation plus difficile en haute fréquence.

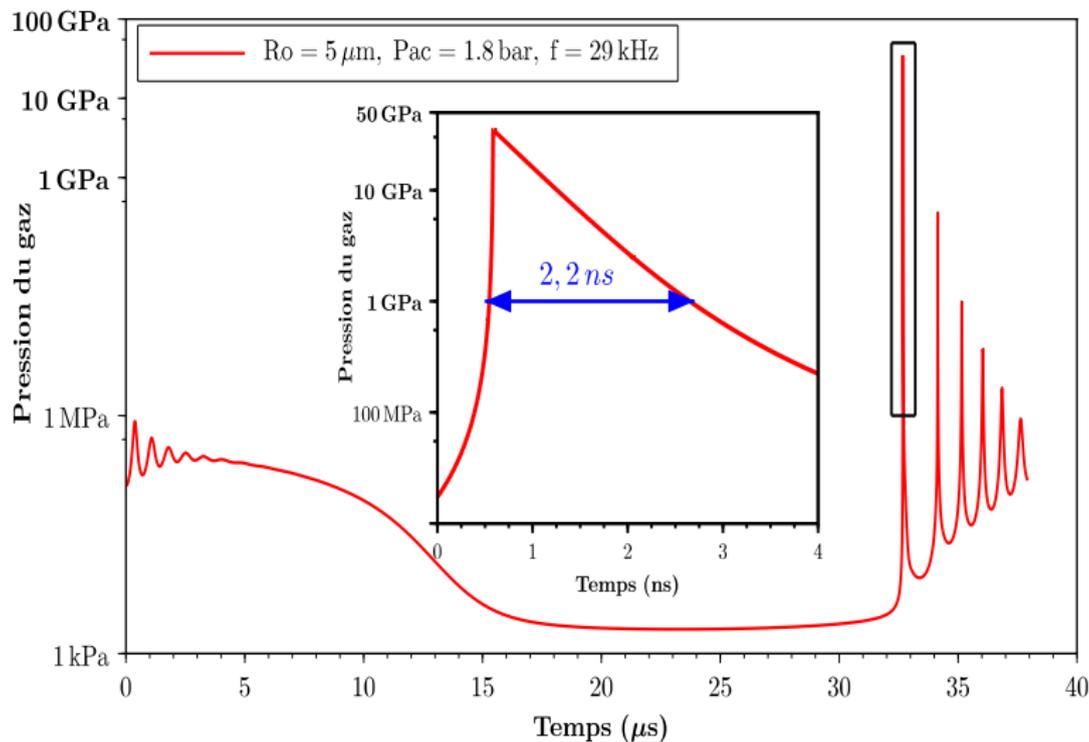
Principe de la cavitation inertielle



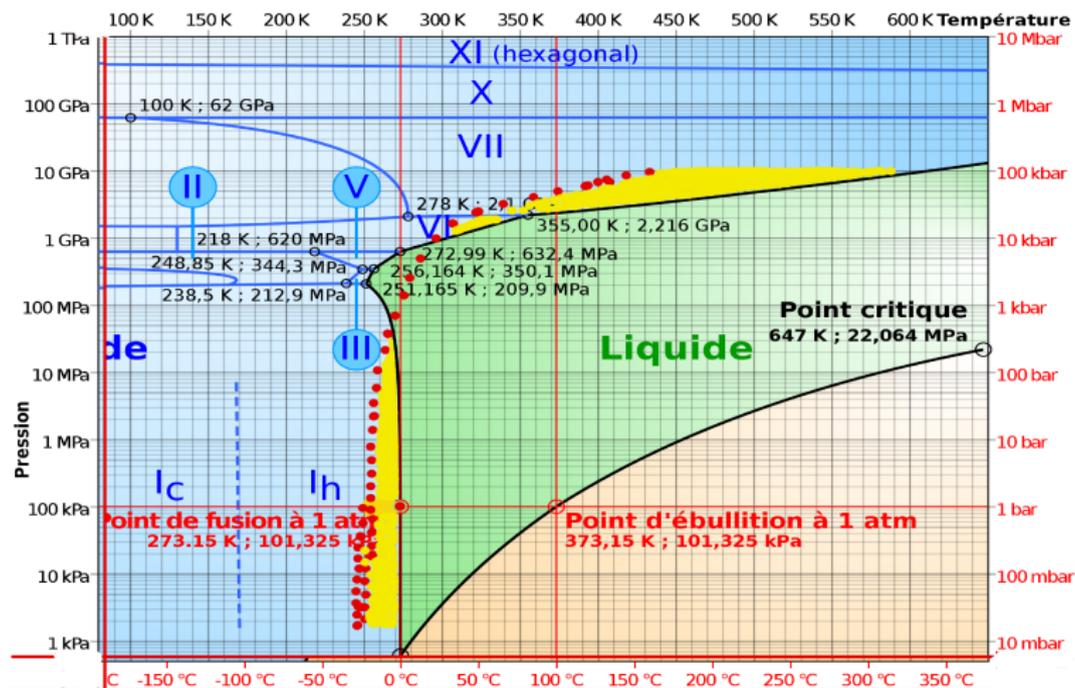
Evolution d'une bulle de cavitation inertielle



Evolution d'une bulle de cavitation inertielle



principe du mécanisme de cristallisation en cavitation inertielle

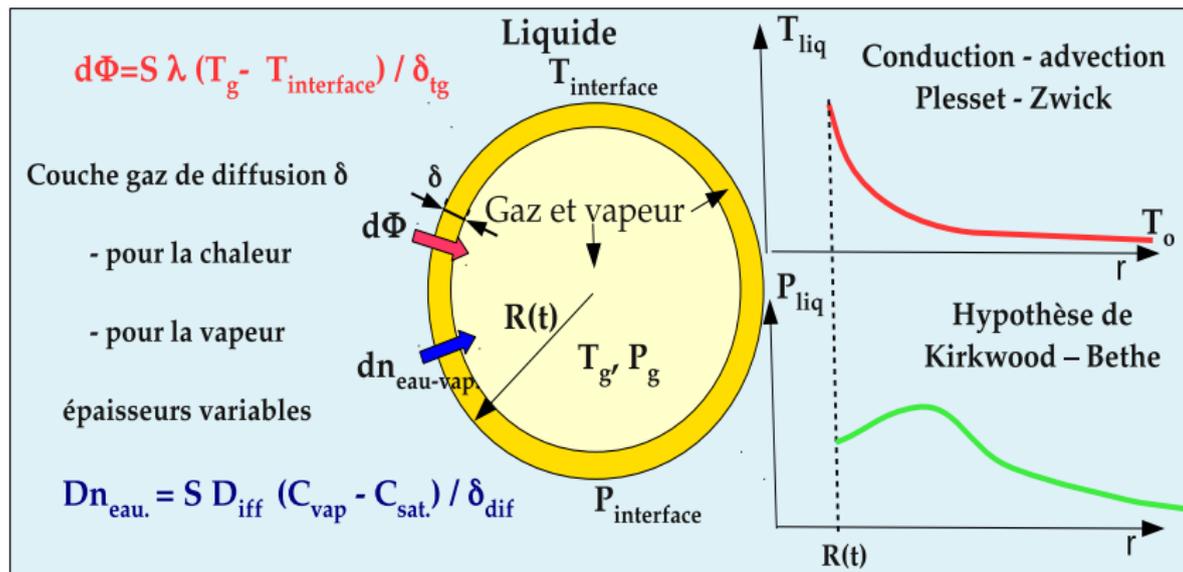


- la quantification de la pression et la température est nécessaire pour estimer la quantité de cristaux créés au voisinage de la bulle par le modèle de germination homogène.

Quantification de P_{liq} et T_{liq} au voisinage de la bulle.

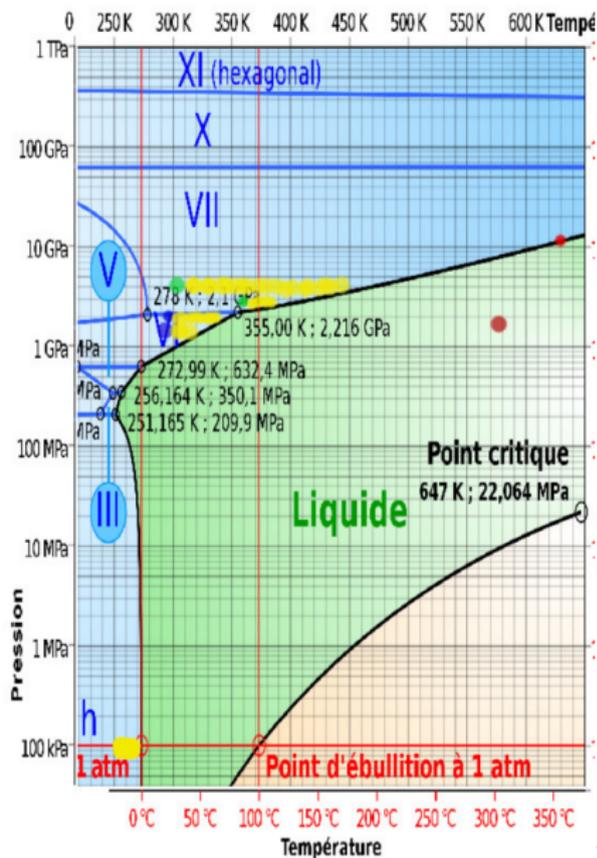
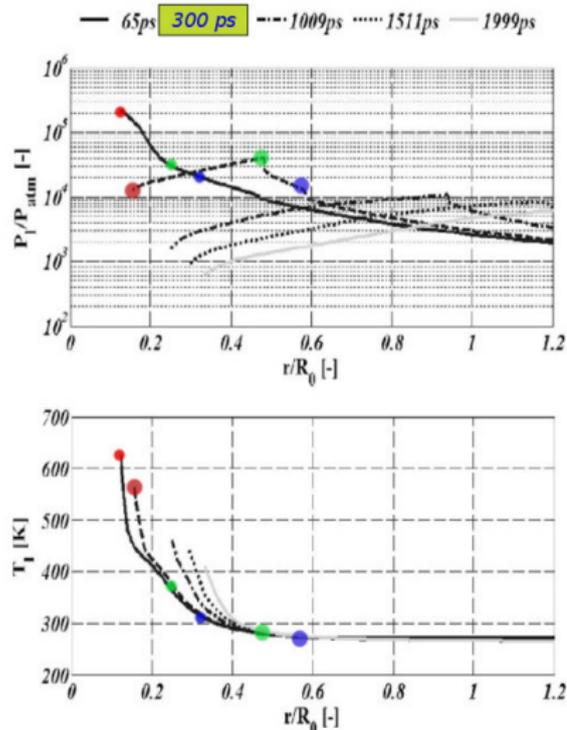
ANR sononucleice 2009-2014 ; modèle développée par :

- Claudia COGNÉ (MdC), Roman PECALSKI (prof.) ; LAGEPP, Lyon 1.
- Olivier LOUISNARD (MA), Fabien Baillon (MA), Fabienne ESPITALIER (prof.) ; Ecole des Mines d'Albi-Carmaux

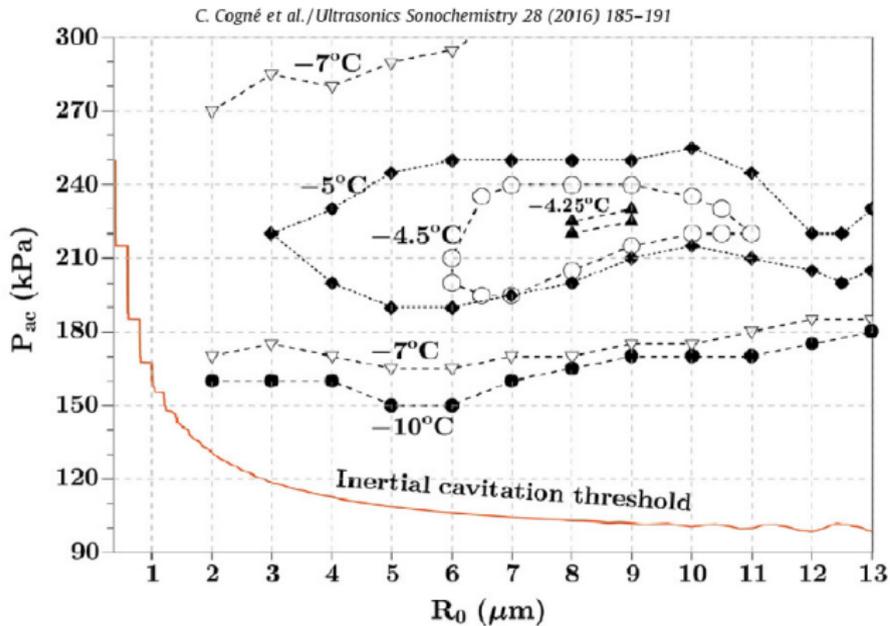


Exemples de sous-refroidissement calculés

C. Cogné et al./Ultrasonics Sonochemistry 29 (2016) 447–454



Exemple de résultats mais quelques limitations



Exemple de résultats mais quelques limitations

- limitations de calcul en puissance, qui augmentent avec la fréquence.
- le modèle utilise l'équation d'état de Van der Waals, qui diverge des expériences à haute pression.

Systeme (simplifié) d'équations du modèle de la bulle

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dQ}{dt} = 4\pi R^2 \lambda \frac{T_0 - T}{l_{th}} \\ \frac{dT}{dt} = \left\{ \left(\frac{dQ}{dt} - 4\pi \dot{R}^2 \ddot{R} P_g \right) + \left[\frac{8}{2} T_0 - \frac{6}{2} T - T \Sigma \left(\frac{\theta_i/T}{\exp \theta_i/T - 1} \right) \right] \frac{dN_{tot}}{dt} k \right\} \frac{1}{C_v} \\ \frac{d^2 R(t)}{dt^2} = \frac{1}{\left(1 - \frac{\dot{R}}{c_l}\right) R} \left[\frac{3}{2} \dot{R}^2 \left(1 - \frac{\dot{R}}{3c_l}\right) + \left(1 + \frac{\dot{R}}{c_l}\right) \frac{1}{\rho_l} \left(\boxed{P_g} - P_{ac} - P_o \right) + \dots \right. \\ \left. \dots \frac{R}{\rho_l c_l} \boxed{\dot{P}_g} - 4\mu \frac{\dot{R}}{R} - \frac{2\sigma}{\rho R} \right] \end{array} \right. \quad (1)$$

- P_g dépend de l'équation d'état du gaz !
- C_v par obtenue l'équation d'état ou la physique statistique !

Les équations d'état disponible (pour l'azote)

Pour l'azote :		
Van der Waals	$P_g \leq 1$ GPa	T ?
Corrélation de Span <i>et al.</i> corrélation par les énergies libres d'Helmholtz	$P_g \in [0; 25]$ GPa	T $\in [150; 5000]$ K
Peng-Robinson	$P_g \in [0; 25]$ GPa environ	T $\in [150; 3000]$ K
Nedostup	$P_g \in [0; 40]$ GPa	T $\in [1000; 20\ 000]$ K

- Equation de van der Waals (formulation de même type pour Peng-Robinson)

$$P(V - b) = nR_g T \quad (2)$$

- On peut exprimer P_g et \dot{P}_g :

$$P_g(t) = \frac{N_{tot}(t)kT}{4\pi(R(t)^3 - (R_0(t)/8,86)^3)} \quad (3)$$

$$\frac{dP_g}{dt} = \left[k \left(\frac{dN_{tot}}{dt} T + N_{tot} \frac{dT}{dt} \right) \left[\frac{4}{3} \pi \left(R^3 - \frac{R_0^3}{8,86^3} \right) \right] - k N_{tot} T 4\pi \left(R^2 \frac{dR}{dt} - \frac{R_0^2}{8,86^3} \frac{dR_0}{dt} \right) \right] \frac{1}{\left[\frac{4}{3} \pi \left(R^3 - \frac{R_0^3}{8,86^3} \right) \right]^2}$$

(4)

$$\alpha(\delta, \tau) = \alpha_o(\delta, \tau) + \alpha_r(\delta, \tau) \quad \text{avec } \delta = \frac{\rho}{\rho_c} \quad \text{et} \quad \tau = \frac{T_c}{T} \quad (5)$$

- *alpha* l'énergie de Helmholtz,
- $\alpha_o(\delta, \tau)$ énergie d'Helmholtz du gaz idéal,
- $\alpha_r(\delta, \tau)$ l'énergie de Helmholtz résiduelle.

$$\begin{aligned} \alpha_o = & \ln(\delta) + 2.5 \ln(\tau) - 12.76953 - 0.007841630\tau \\ & - 1.934819 \times 10^{-4} \tau^{-1} - 1.247742 \times 10^{-5} \tau^{-2} + 6.678326 \times 10^{-8} \tau^{-3} \quad (6) \\ & + 1.012941 \ln[1 - \exp(-26.65788\tau)] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \alpha_r = & \sum_{k=1}^6 N_k \delta_{ik} \tau_{jk} + 32 \sum_{k=7}^{32} N_k \delta_{ik} \tau_{jk} \exp(-\delta_{lk}) \\ & + 36 \sum_{k=33}^N N_k \delta_{ik} \tau_{jk} \exp\left(-\phi_k(\delta - 1)^2 - \beta_k(\tau - \gamma_k)^2\right) \quad (7) \end{aligned}$$

Les coefficients N_k , δ_{jk} , τ_{jk} , ϕ_k , β_k ; et γ_k sont tirés des expériences.

Avec $\alpha_o(\delta, \tau)$ et $\alpha_r(\delta, \tau)$, les grandeurs $P, \frac{p}{\rho R g} T, C_v, C_p, h, s$ (entropie)... sont calculables.

(Remarque : dans ce cas C_v est compris dans l'équation d'état.)

$$p = \rho R T \left[1 + \delta \left(\frac{\partial \alpha^r}{\partial \delta} \right)_{\tau} \right]$$

$$Z = \frac{p}{\rho R T} = 1 + \delta \left(\frac{\partial \alpha^r}{\partial \delta} \right)_{\tau}$$

$$\frac{u}{R T} = \tau \left[\left(\frac{\partial \alpha^0}{\partial \tau} \right)_{\delta} + \left(\frac{\partial \alpha^r}{\partial \tau} \right)_{\delta} \right]$$

$$\frac{h}{R T} = \tau \left[\left(\frac{\partial \alpha^0}{\partial \tau} \right)_{\delta} + \left(\frac{\partial \alpha^r}{\partial \tau} \right)_{\delta} \right] + \delta \left(\frac{\partial \alpha^r}{\partial \delta} \right)_{\tau} + 1$$

$$\frac{s}{R} = \tau \left[\left(\frac{\partial \alpha^0}{\partial \tau} \right)_{\delta} + \left(\frac{\partial \alpha^r}{\partial \tau} \right)_{\delta} \right] - \alpha^0 - \alpha^r$$

$$\frac{g}{R T} = 1 + \alpha^0 + \alpha^r + \delta \left(\frac{\partial \alpha^r}{\partial \delta} \right)_{\tau}$$

$$\frac{c_v}{R} = -\tau^2 \left[\left(\frac{\partial^2 \alpha^0}{\partial \tau^2} \right)_{\delta} + \left(\frac{\partial^2 \alpha^r}{\partial \tau^2} \right)_{\delta} \right]$$

$$\frac{c_p}{R} = \frac{c_v}{R} + \frac{\left[1 + \delta \left(\frac{\partial \alpha^r}{\partial \delta} \right)_{\tau} - \delta \tau \left(\frac{\partial^2 \alpha^r}{\partial \delta \partial \tau} \right) \right]^2}{\left[1 + 2 \delta \left(\frac{\partial \alpha^r}{\partial \delta} \right)_{\tau} + \delta^2 \left(\frac{\partial^2 \alpha^r}{\partial \delta^2} \right)_{\tau} \right]}$$

Système d'équations du modèle de bulle avec cette équation d'état

Le système ne contient pas les mêmes équations

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dU}{dt} = \frac{dQ}{dt} - P_g dV \\ \frac{dT}{dt} = ? \\ \frac{dP_g}{dt} = ? \\ \frac{d^2 R(t)}{dt^2} = \frac{1}{\left(1 - \frac{\dot{R}}{c_l}\right) R} \left[\frac{-3}{2} \dot{R}^2 \left(1 - \frac{\dot{R}}{3c_l}\right) + \left(1 + \frac{\dot{R}}{c_l}\right) \frac{1}{\rho_l} (P_g - P_{ac} - P_o) + \frac{R}{\rho_l c_l} \dot{P}_g - 4 \right] \end{array} \right. \quad (8)$$

P_g , T , ainsi que leurs dérivées n'ont pas d'expression analytique !. Mais :

- on connaît $R(t)$ et N_{tot} : on calcule $\rho(t)$.
- on connaît $U(t)$;
- la description de l'équation d'état définit la fonction $U(T, \rho)$
- à l'instant t , $U(t) = U(T(t), \rho(t))$: l'inconnue $T(t)$ est recherchée numériquement ;
- En connaissant la valeur de $T(t)$ et de $\rho(t)$, on trouve $P_g(t)$.

dérivées de T et P_g

avec ici, $d\tilde{t} \ll dt$ (dt , le pas d'intégration du système d'équations)

à $t - d\tilde{t}$

$$R(t - d\tilde{t}) = R - \dot{R} d\tilde{t}$$

$$U(t - d\tilde{t}) = U - \dot{U} d\tilde{t}$$

à $t + d\tilde{t}$

$$R(t + d\tilde{t}) = R + \dot{R} d\tilde{t}$$

$$U(t + d\tilde{t}) = U + \dot{U} d\tilde{t}$$

$$T(t - d\tilde{t}) = T(U(t - d\tilde{t}), \rho(t - d\tilde{t}))$$

$$P_g(t - d\tilde{t}) = P_g(U(t - d\tilde{t}), \rho(t - d\tilde{t}))$$

$$T(t + d\tilde{t}) = T(U(t + d\tilde{t}), \rho(t + d\tilde{t}))$$

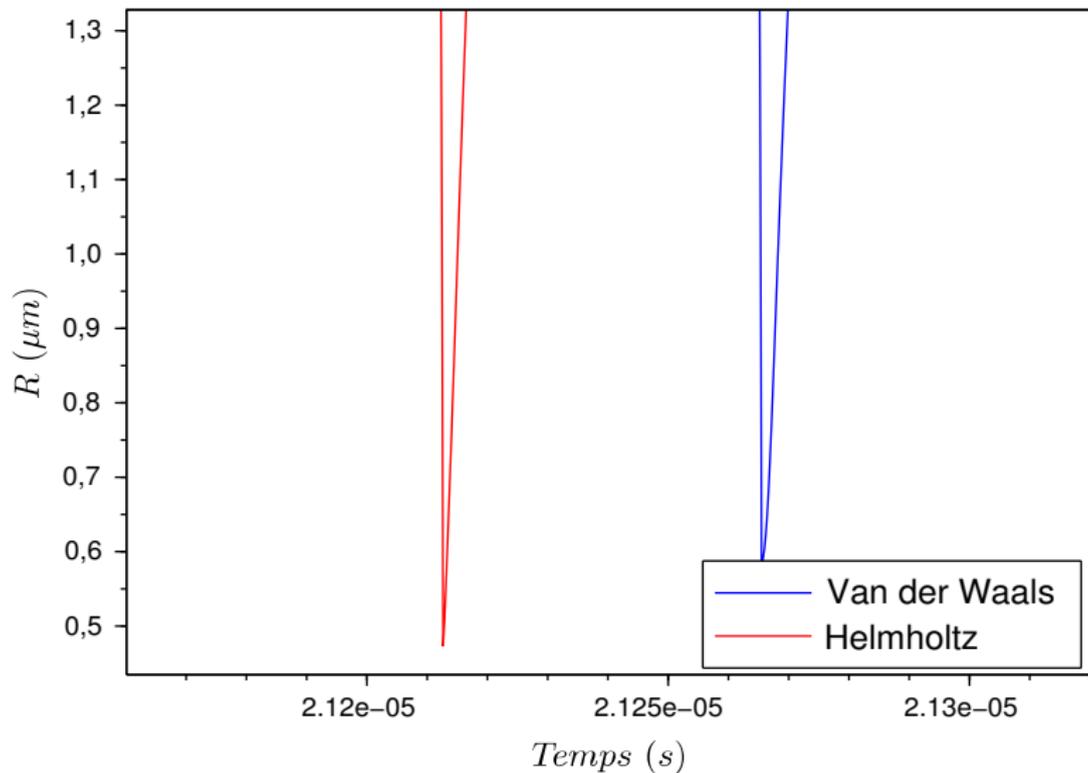
$$P_g(t + d\tilde{t}) = P_g(U(t + d\tilde{t}), \rho(t + d\tilde{t}))$$

Expressions des dérivées :

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{T}_g = \frac{T(t+d\tilde{t}) - T(t-d\tilde{t})}{2d\tilde{t}} \\ \dot{P} = \frac{P(t+d\tilde{t}) - P(t-d\tilde{t})}{2d\tilde{t}} \end{array} \right.$$

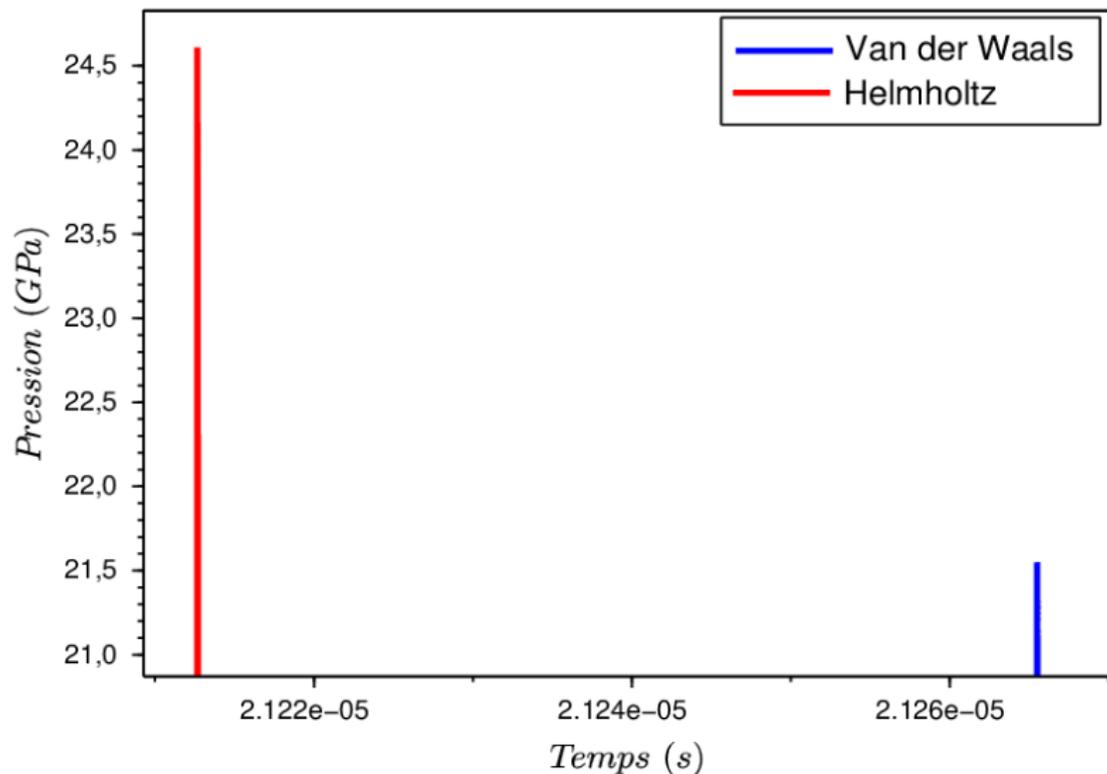
Comparaison : Van der Waals et Span (Energie libre de Helmholtz)

$$Ro = 5 \mu m, Pa = 1,5 bar, f = 29 kHz$$



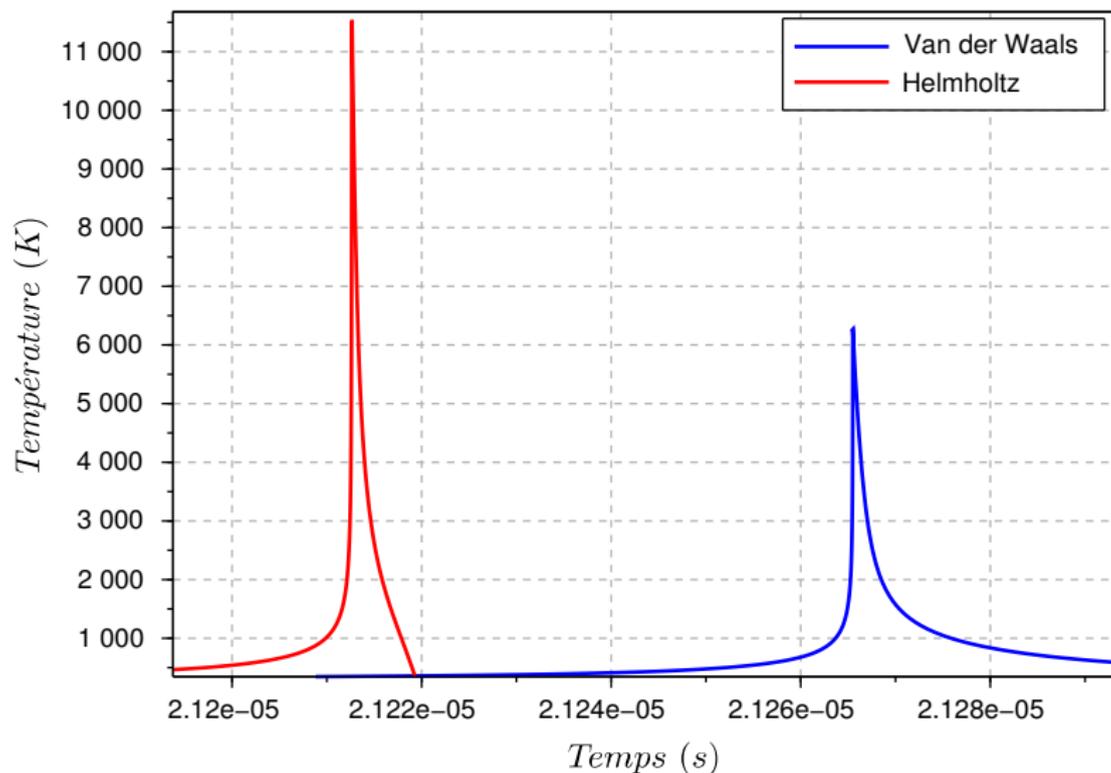
Comparaison : Van der Waals et Span (Energie libre de Helmholtz)

$$R_o = 5 \mu m, Pa = 1,5 bar, f = 29 kHz$$



Comparaison : Van der Waals et Span (Energie libre de Helmholtz)

$$Ro = 5 \mu m, Pa = 1,5 bar, f = 29 kHz$$



Comparaison : Van der Waals et Span (Energie libre de Helmholtz)

- l'équation d'état décrite par les énergies libres de Helmholtz fonctionne dans le modèle de la bulle.

Comparaison : Van der Waals et Span (Energie libre de Helmholtz)

- l'équation d'état décrite par les énergies libres de Helmholtz fonctionne dans le modèle de la bulle.
- fonctionnement à faible pression acoustique dans le modèle de cristallisation (trop basse pour avoir des cristaux)

Comparaison : Van der Waals et Span (Energie libre de Helmholtz)

- l'équation d'état décrite par les énergies libres de Helmholtz fonctionne dans le modèle de la bulle.
- fonctionnement à faible pression acoustique dans le modèle de cristallisation (trop basse pour avoir des cristaux)
- même limitation avec Peng-Robinson malgré un système d'équation similaire à celui de Van der Waals.

Comparaison : Van der Waals et Span (Energie libre de Helmholtz)

- l'équation d'état décrite par les énergies libres de Helmholtz fonctionne dans le modèle de la bulle.
- fonctionnement à faible pression acoustique dans le modèle de cristallisation (trop basse pour avoir des cristaux)
- même limitation avec Peng-Robinson malgré un système d'équation similaire à celui de Van der Waals.
- des valeurs limites sont probablement franchies dans des sous programmes du modèle de cristallisation (C_v pas encore remplacée pour Span, par exemple)... A examiner.

Merci de votre attention !