



**HAL**  
open science

# Dynamique microscopique et propriétés macroscopiques de systèmes réactifs structurés : fronts d'onde chimiques exothermiques et prise du plâtre

Guillaume Dumazer

► **To cite this version:**

Guillaume Dumazer. Dynamique microscopique et propriétés macroscopiques de systèmes réactifs structurés : fronts d'onde chimiques exothermiques et prise du plâtre. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2010. Français. NNT : . tel-00628301

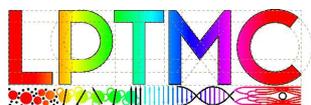
**HAL Id: tel-00628301**

**<https://theses.hal.science/tel-00628301>**

Submitted on 1 Oct 2011

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

SPÉCIALITÉ : PHYSIQUE

Laboratoire de Physique Théorique de la Matière Condensée - UMR 7600

(Ecole doctorale, la Physique de la Particule à la Matière Condensée - ED 389)

---

Sujet de la thèse :

**Dynamique microscopique et propriétés macroscopiques de  
systèmes réactifs structurés :  
fronts d'onde chimiques exothermiques et prise du plâtre**

---

présentée par

**Guillaume Dumazer**

pour obtenir le grade de

**Docteur de l'Université Paris 6**

Soutenue le 30 juin 2010 devant le jury composé de :

Madame	Florence BARAS	Rapporteur
Monsieur	Stéphane MÉTENS	Rapporteur
Madame	Cécile APPERT-ROLLAND	Examinatrice
Monsieur	Bernard DERRIDA	Examineur
Monsieur	Emmanuel TRIZAC	Examineur
Madame	Annie LEMARCHAND	Directrice de thèse
Monsieur	Charles ANTOINE	Invité

# Remerciements

Ce travail de thèse a été pour moi un enrichissement profond, et j'adresse mes sincères remerciements à tous ceux qui y ont participé, en tant que collaborateur, soutien, ou proches.

Je commence donc par remercier très chaleureusement l'équipe enseignante du Master MSA qui ont rendu ces trois années de thèse possibles. Ils ont su me conseiller dans la définition d'un projet de thèse et m'ont accompagné dans l'accès au statut d'allocataire de recherche.

J'adresse bien entendu mon immense gratitude à Annie et Charles, non seulement pour l'accueil que j'ai reçu, mais aussi pour l'écoute dont ils ont fait preuve à mon égard. C'est grâce à cette écoute et aussi à la confiance qu'ils m'ont faite que j'ai pu trouver les ressources nécessaires pour surmonter tous les défis de ces trois années et des années à venir. Je les remercie encore pour tous les conseils qu'ils m'ont prodigué et que ma jeunesse n'a pas toujours su prendre en considération. Un remerciement tout particulier s'adresse aussi à Bogdan Nowakowski pour sa gentillesse et la qualité scientifique de ses discussions entre Varsovie et Paris.

Je tiens aussi à saluer le grand honneur qui m'a été fait lorsque tous les membres de mon jury de thèse ont accepté de se pencher sur mon travail, et tout particulièrement les rapporteurs de celui-ci, Florence Baras et Stéphane Métens. Le monde de la recherche dans lequel j'ai évolué a aussi été rempli de rencontres que je tiens à signaler ici, des rencontres tout autant scientifiques qu'humaines.

Je ne saurai non plus oublier tous les stagiaires, post-doctorants et anciens doctorants que j'ai croisé dans ce bureau et qui ont apporté de l'air et de la lumière sur mon travail. Le quotidien de ces trois ans a été bâti par toutes les personnes qui, ivres de café, refaisaient le monde sous l'immemorial ficus de notre bibliothèque baptisé "arbre à palabre".

Enfin, la tranche de vie qui s'achève a été tellement adouci par toutes celles et ceux qui m'ont fait le cadeau de leur amitié, de leur camaraderie, de leurs opinions, de leurs conseils et de leurs doutes. Un dernier mot pour ma famille et ma compagne qui m'ont maintenu en équilibre, comme un arbre tendu de ses racines jusqu'aux bourgeons.



# Table des matières

<b>I</b>	<b>Propagation de fronts d'onde chimiques exothermiques</b>	<b>9</b>
<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>11</b>
<b>2</b>	<b>Description macroscopique d'un front d'onde isotherme</b>	<b>13</b>
2.1	Front de réaction-diffusion . . . . .	13
2.2	Front de Fisher, Kolmogorov, Petrovskii, Piskunov . . . . .	13
2.3	Front de Schlögl . . . . .	18
<b>3</b>	<b>Description macroscopique d'un front exothermique</b>	<b>23</b>
3.1	Domaine interdit . . . . .	23
3.2	Cas du gaz parfait . . . . .	28
3.3	Cas d'un fluide de van der Waals . . . . .	32
3.4	Résolution numérique des équations de continuité . . . . .	38
3.4.1	Coefficients de transport . . . . .	38
3.4.2	Constantes de réaction . . . . .	42
3.4.3	Schéma numérique d'intégration . . . . .	45
3.5	Exothermicité faible . . . . .	47
3.5.1	Propagation subsonique . . . . .	47
3.5.2	Propagation supersonique . . . . .	53
3.6	Évolution de la vitesse de propagation . . . . .	56
3.7	Exothermicité forte . . . . .	59
<b>4</b>	<b>Simulations microscopiques d'un front de type FKPP</b>	<b>65</b>
4.1	Écarts à la prédiction macroscopique . . . . .	65
4.2	Méthode DSMC . . . . .	67
4.2.1	Description microscopique . . . . .	67
4.2.2	Collisions binaires . . . . .	67
4.2.3	Méthode de simulation . . . . .	70
4.2.4	Travail effectué . . . . .	73
4.3	Résultats . . . . .	75
<b>5</b>	<b>Conclusion</b>	<b>79</b>

<b>II</b>	<b>Modélisation submicrométrique de la prise du plâtre</b>	<b>81</b>
<b>6</b>	<b>Introduction</b>	<b>83</b>
<b>7</b>	<b>Construction du modèle</b>	<b>87</b>
7.1	Hypothèses . . . . .	87
7.2	Algorithme de simulation . . . . .	89
7.3	Grandeurs déduites de la simulation . . . . .	93
7.4	Valeurs des paramètres . . . . .	94
<b>8</b>	<b>Résultats de simulation et comparaison avec l'expérience</b>	<b>95</b>
8.1	Morphologie . . . . .	95
8.2	Dynamique de prise . . . . .	99
<b>9</b>	<b>Approche déterministe</b>	<b>105</b>
<b>10</b>	<b>Approches stochastiques</b>	<b>113</b>
10.1	Approche stochastique à une aiguille . . . . .	113
10.2	Approche stochastique à $n$ aiguilles en interaction . . . . .	116
<b>11</b>	<b>Conclusions et perspectives</b>	<b>125</b>

# Présentation :

Ce travail se situe à l'interface entre physique statistique et dynamique chimique. Il a pour objet l'étude de la dynamique de système réactifs avec le souci de faire le lien entre des descriptions à des échelles différentes, sans jamais atteindre un niveau de description atomique. Un soin particulier est pris pour relier la dynamique particulière à des approches de type champ moyen en passant par des descriptions stochastiques à une échelle intermédiaire, de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Deux phénomènes ont été étudiés, la propagation de fronts d'onde chimiques exothermiques, d'un point de vue fondamental et général, et la prise du plâtre, dans un but évidemment plus appliqué et plus spécifique.

Les fronts d'onde chimiques se rencontrent dans de nombreux domaines, de la combustion à la biologie [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7]. Citons par exemple la synthèse de céramiques par SHS (Self-propagating High-temperature Synthesis) [1, 8], la digitation visqueuse dans les milieux poreux [9, 10, 11, 12] et la segmentation axiale dans le cas de la morphogenèse (Clock-and-Wavefront model) [13, 14, 15, 16]. La première partie de la thèse est consacrée à l'étude de fronts d'onde chimiques exothermiques. Elle fait suite aux travaux de Annie Lemarchand et Bogdan Nowakowski sur les fronts de réaction-diffusion isothermes qui se sont révélés particulièrement sensibles à de petites perturbations d'origines différentes [17, 18, 19, 20, 21]. Ces perturbations peuvent provenir de la discrétisation des variables, dans la résolution numérique d'équations aux dérivées

partielles macroscopiques ou dans les approches particulières [21, 22, 23, 24, 25]. Des perturbations peuvent aussi être induites par une réaction chimique rapide, responsable d'écart à l'équilibre local [17, 18, 19, 20, 26, 27, 28, 29, 30]. Des travaux préliminaires ont montré que la vitesse de propagation d'un front d'onde chimique était modifiée par une faible exothermicité de la réaction [31, 32, 33]. Dans ce travail, le premier point consiste à préciser comment cette vitesse varie avec la quantité de chaleur dégagée par la réaction dans le cas d'un gaz parfait. Les résultats d'une approche macroscopique par les équations de l'hydrodynamique couplées à la chimie sont comparés à des simulations de la dynamique particulaire. Le second point établit comment ces résultats sont modifiés lorsque la densité du fluide augmente. Les calculs sont menés explicitement pour un fluide de van der Waals. Ces travaux reposent sur deux modèles minimaux de réaction chimique que sont le modèle de Fisher-Kolmogorov-Petrovskii-Piskunov (FKPP) [34, 35] et le modèle de Schlögl [36, 37]. Le premier est compatible avec la propagation d'un front d'onde entre un état stationnaire stable et un état stationnaire instable. Le second est compatible avec la propagation d'un front d'onde entre deux états stationnaires stables. Les comportements des deux types de front d'onde sont comparés dans un souci de classification. Ces travaux prédictifs ne sont pas motivés par des résultats expérimentaux préalables. Leur validation nécessiterait la conception d'expériences spécifiques. L'oxydation d'hydrocarbures comme l'isobutène, catalysée par des zéolithes, pourrait offrir une piste [38, 39]. La maîtrise de la taille des pores des zéolithes, siège des réactions chimiques catalysées, permettrait de contrôler l'ordre de la réaction et de favoriser une autocatalyse d'ordre deux de type FKPP ou une autocatalyse d'ordre trois de type Schlögl.

La seconde partie de la thèse est consacrée à la modélisation de la prise du plâtre. Ce tra-

vail est le fruit d'une collaboration avec l'équipe d'expérimentateurs de Agnès Smith (École Nationale Supérieure de Céramique Industrielle de Limoges) et un partenaire industriel protégé par l'anonymat. Dans cette partie, l'effort théorique fait suite à des résultats expérimentaux concernant la cinétique de prise et la morphologie du matériau obtenu. Le but du travail est de proposer un modèle qui rende compte d'un traitement confidentiel du plâtre, dont l'effet est de raccourcir la période d'induction de la réaction de prise, ce qui diminue les temps de fabrication, tout en augmentant l'enchevêtrement des aiguilles de gypse, ce qui améliore la résistance mécanique du matériau final. Dans la littérature, de nombreux travaux expérimentaux cherchent à caractériser l'effet d'additifs et de traitements variés, en décrivant la cinétique macroscopique [40, 41, 42, 43, 44] et la structure atomique du gypse final [45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57]. Les liens entre les deux échelles sont complexes à établir, de même que les liens entre structure cristallographique et propriétés du matériau à optimiser. La plupart des modèles existants donnent l'évolution de grandeurs macroscopiques comme les concentrations des réactifs à l'aide d'équations différentielles. Le comportement cinétique observé expérimentalement est retrouvé par un ajustement des paramètres, essentiellement des constantes cinétiques. Pour tout nouvel additif, un autre modèle, ou au mieux un autre jeu de paramètres, doit être trouvé par comparaison avec des résultats expérimentaux préalables. Le but de ce travail est d'offrir une approche prédictive qui repose sur la description de la dynamique de prise et sur celle de la structure du matériau à une échelle mésoscopique, de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Le modèle proposé satisfait les exigences suivantes : il repose sur des hypothèses bien identifiées qu'il est possible de tester ; il introduit un nombre minimal de paramètres et permet de définir des critères caractérisant des classes d'additifs ; il relie ces critères

aux propriétés de la cinétique et de la morphologie du matériau. La simple caractérisation d'un nouvel additif ou traitement vis à vis de ces critères devrait suffir à prédire les performances du matériau final sans devoir recourir à des expériences à l'aveugle. Ce modèle constitue donc un outil qui peut guider la recherche et la conception d'additifs nouveaux en vue d'une utilisation optimisée du plâtre dans chaque domaine d'intérêt, qu'il s'agisse de la construction, de la fabrication de moules pour céramiques ou encore de la technologie dentaire.

Première partie

Propagation de fronts d'onde  
chimiques exothermiques



# Chapitre 1

## Introduction

La propagation d'un front de réaction chimique exothermique provient du couplage de phénomènes physiques et chimiques où des variations de concentration entraînent des perturbations des variables hydrodynamiques, et réciproquement. Le paramètre de couplage est la quantité de chaleur  $Q$ , dégagée par la réaction et qui se dissipe ensuite dans le milieu. La propagation d'un front chimique exothermique est étudiée d'abord dans un gaz parfait, puis est étendue à un fluide de van der Waals. Le phénomène est d'abord décrit à une échelle macroscopique, faisant appel aux équations de l'hydrodynamique couplées à l'équation de convection-réaction-diffusion. Une description à une échelle microscopique est ensuite initiée à travers la simulation de la dynamique d'un gaz de sphères dures réactives.

Plusieurs points de vue peuvent être portés sur ce phénomène. Du point de vue des processus de réaction-diffusion, ce phénomène est traité dans la continuité des études sur les fronts isothermes et sur la sélection de leur vitesse de propagation [17, 18, 19, 20, 21]. Du point de vue de la combustion, une attention particulière est portée ici au détail des mécanismes réactionnels qui introduisent le dégagement de chaleur et différentes classes de propagation de front chimiques sont présentées [58, 59, 60]. Enfin, d'un point de vue mathématique, le système d'équations aux

dérivées partielles avec des conditions initiales présentant une discontinuité spatiale peut se ramener à la recherche et la caractérisation des solutions d'un problème de Riemann, c'est-à-dire d'un problème de Cauchy avec conditions initiales bien localisées [61].

## Chapitre 2

# Description macroscopique d'un front d'onde isotherme

### 2.1 Front de réaction-diffusion

Le couplage entre des réactions chimiques non-linéaires et des processus de transport par diffusion peut donner lieu à la propagation d'un front d'onde chimique. Ainsi, une équation de réaction-diffusion, utilisée pour décrire ce système, peut avoir des solutions de type front d'onde se propageant sans déformation et à vitesse constante et remplaçant un état stationnaire homogène du système par un autre état stationnaire homogène. La stabilité ou l'instabilité relative de ces états stationnaires homogènes détermine le sens de propagation du front. L'état du milieu est décrit par la concentration des espèces chimiques présentes dans le milieu. Ce travail porte sur l'étude de phénomènes unidimensionnels, la direction considérée étant la direction de propagation ( $Ox$ ) du front d'onde.

### 2.2 Front de Fisher, Kolmogorov, Petrovskii, Piskunov

La manière selon laquelle un état stationnaire homogène stable remplace un état stationnaire homogène instable peut être décrite par le modèle minimal de Fisher-Kolmogorov, Petrovskii,

Piskunov (FKPP). Il a été introduit simultanément en 1937 par R. Fisher dans le cadre de son travail concernant la propagation d'un gène favorable dans une population [34] et par A. Kolmogorov, I. Petrovskii et N. Piskunov dans leur étude des processus diffusifs en biologie et des phénomènes de combustion [35]. Ce modèle minimal de fronts de réaction-diffusion reste aujourd'hui encore très étudié [62, 63].

La réaction chimique à l'œuvre dans ce modèle est une réaction binaire au cours de laquelle une molécule  $A$  et une molécule  $B$  interagissent pour former deux molécules  $A$  :



avec une constante cinétique notée  $k$ . Les concentrations  $\rho_A(x, t)$  de  $A$  ou  $\rho_B(x, t)$  de  $B$  sont définies comme le nombre de molécules  $A$  ou  $B$  dans un volume infinitésimal situé au point  $x$  et à l'instant  $t$ . La réaction (2.1) ne changeant pas le nombre total de molécules dans le milieu, la concentration de  $B$  peut s'écrire  $\rho_B(x, t) = \rho - \rho_A(x, t)$ , où  $\rho$  est la densité totale. L'équation de réaction-diffusion pour ce modèle décrit l'évolution spatio-temporelle de la concentration  $\rho_A(x, t)$ . Elle fait ainsi intervenir un terme réactif quadratique  $k\rho_A(\rho - \rho_A)$  ainsi qu'un terme de diffusion proportionnel à la dérivée spatiale seconde de la fraction molaire de  $A$ ,  $\rho_A/\rho$ . Les molécules  $A$  et  $B$  considérées ont même masse et même taille, seules leurs propriétés chimiques diffèrent. Le coefficient de diffusion  $D$  est donc identique pour toutes les molécules du milieu. L'équation de réaction-diffusion qui décrit la propagation d'un front FKPP unidimensionnel est l'équation aux dérivées partielles suivante :

$$\partial_t \rho_A = D \partial_x^2 (\rho_A / \rho) + k \rho_A (\rho - \rho_A) \quad (2.2)$$

Le coefficient de diffusion utilisé ici est indépendant de la densité du fluide  $\rho$  et ne correspond donc pas strictement au terme de diffusion de Fick pour lequel le coefficient de diffusion est inversement proportionnel à  $\rho$ . Les deux états stationnaires homogènes, invariants dans le temps comme dans l'espace, et donc solutions de  $k\rho_A(\rho - \rho_A) = 0$ , correspondent soit à un milieu entièrement peuplé de  $A$  ( $\rho_A(x, t) = \rho$ ), soit à un milieu entièrement peuplé de  $B$  ( $\rho_A(x, t) = 0$ ). L'état stationnaire  $\rho_A(x, t) = 0$  est instable car la présence d'une seule molécule  $A$  dans un milieu rempli de  $B$  conduit, en suivant le mécanisme autocatalytique (2.1), au remplacement de toutes les molécules  $B$  par des molécules  $A$ . Inversement, et pour les mêmes raisons, l'état  $\rho_A(x, t) = \rho$  est stable. La figure 2.1 représente le potentiel  $\Phi = -k\rho\rho_A^2/2 + k\rho_A^3/3$ , vérifiant  $-\partial_{\rho_A}\Phi = k\rho_A(\rho - \rho_A)$ . Les deux états stationnaires correspondent aux extrema du potentiel et leur stabilité est donnée par la concavité, positive pour un état stable et négative pour un état instable.

Dans le présent paragraphe sont rappelés les résultats présentés dans [7] concernant la vitesse et la largeur d'un front FKPP stationnaire. Ces résultats concernent les solutions de l'équation (2.2) de type fronts d'onde stationnaires se propageant à la vitesse  $U$ , c'est-à-dire des solutions  $\rho_A(x, t)$  qui ne dépendent de l'espace et du temps qu'à travers une seule variable  $z = x - Ut$ . Les conditions initiales considérées sont inhomogènes et relient l'état stable  $\rho_A(x, t) = \rho$  en  $x \rightarrow -\infty$  à l'état instable  $\rho_A(x, t) = 0$  en  $x \rightarrow +\infty$  par l'intermédiaire d'une discontinuité en  $x = 0$ . Ces conditions initiales présentant une discontinuité spatiale définissent un problème de Riemann. En introduisant la variable  $z$ , l'équation (2.2) devient une équation différentielle ordinaire (EDO) du second ordre. On s'intéresse alors au système d'équations du premier ordre

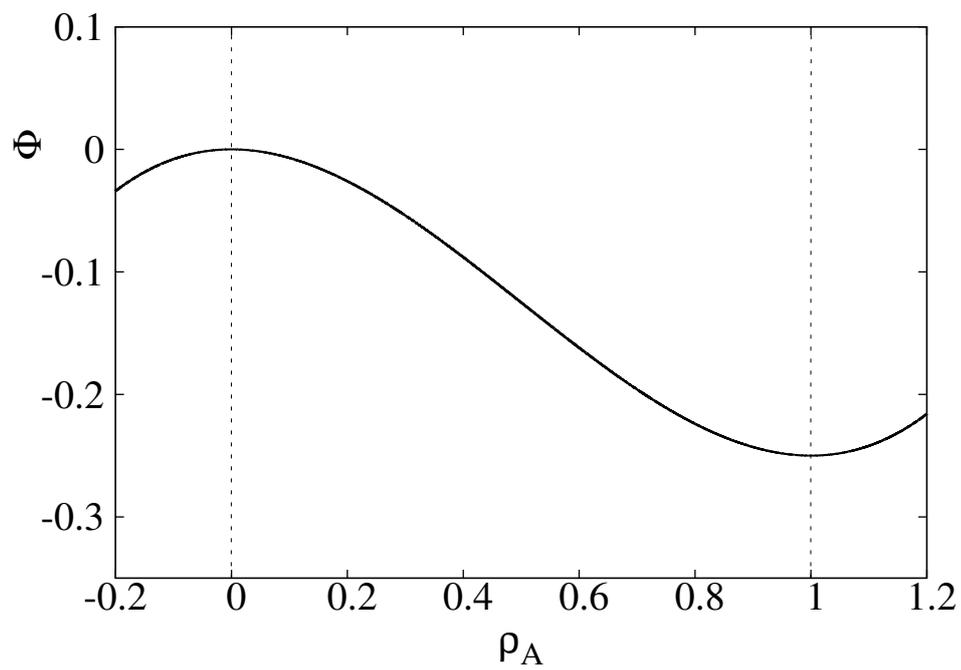


FIGURE 2.1 – Potentiel associé au terme réactif  $k\rho_A(\rho - \rho_A)$  avec  $k = 1.5$  et  $\rho = 1$ . Les deux états stationnaires repérés par les extrema du potentiel sont  $\rho_A = 0$  (état instable) et  $\rho_A = \rho$  (état stable).

suivant :

$$\frac{d\rho_A}{dz} = \rho_{A1} \quad (2.3a)$$

$$\frac{d\rho_{A1}}{dz} = -\frac{U\rho}{D}\rho_{A1} - \frac{k\rho}{D}\rho_A(\rho - \rho_A) \quad (2.3b)$$

Les propriétés d'un front d'onde de type FKPP sont déterminées par le "leading edge", c'est-à-dire dans la zone où  $\rho_A$  est petit devant 1 : ce type de comportement définit ce qui est appelé communément "pulled front" dans la littérature. Le polynôme caractéristique  $P(\lambda) = \lambda^2 + (U\rho/D)\lambda + k\rho^2/D$  du système linéarisé autour de l'état stable  $\rho_A(z) = 0$  n'a de racines réelles que si son discriminant  $\delta = (U\rho/D)^2 - 4k\rho^2/D$  est positif. Ceci donne une condition sur la vitesse de propagation stationnaire,  $U \geq U_{min}$  avec :

$$U_{min} = 2\sqrt{kD} \quad (2.4)$$

La pente du profil de concentration rend compte du mélange des espèces entre elles : une pente douce correspond à un mélange important des espèces  $A$  et  $B$  tandis qu'une pente abrupte correspond à un mélange faible. Or, la réaction chimique s'effectue d'autant mieux que les espèces sont bien mélangées. Ceci permet de comprendre qualitativement pourquoi, à  $k$  fixé, un front stationnaire se propage d'autant plus vite que sa pente est douce. Ainsi pour un système dont les conditions initiales sont suffisamment abruptes, le faible taux de mélange des espèces réactives entraîne un déplacement initial lent de l'interface réactive qui s'accélère à mesure que la pente du profil de fraction molaire s'adoucit. Cette évolution se poursuit jusqu'à ce que soit atteinte la solution stationnaire se propageant avec la vitesse minimale  $U_{FKPP} = U_{min}$ , qui peut être qualifiée de marginalement stable [35, 64, 65, 66, 67, 68]. La largeur d'un front peut être définie comme l'inverse de la dérivée spatiale de la fraction molaire  $\rho_A/\rho$  au point d'inflexion du front.

En admettant qu'au point d'inflexion la quantité de  $A$  est égale à la quantité de  $B$ , l'équation (2.3b) conduit à une épaisseur  $E_{FKPP} = 8\sqrt{D/(k\rho^2)}$ .

## 2.3 Front de Schlögl

La propagation d'un front chimique entre deux états stationnaires stables peut être illustrée par le modèle de Schlögl [36, 37]. Schlögl a conçu un modèle de réaction-diffusion impliquant un mécanisme réactionnel trimoléculaire possédant trois états stationnaires homogènes dont deux sont stables. Ce modèle reste l'archétype du modèle réactif bistable [27, 69, 70]. Le modèle original fait intervenir des réservoirs d'espèces réactives difficilement reproductibles dans la perspective de simulations microscopiques de la propagation d'un front se propageant dans ce cas entre deux états stables. Le mécanisme utilisé dans ce travail est une version modifiée du modèle de Schlögl [20].

Un système dynamique possédant deux points fixes stables séparés par un état instable peut être illustré par une réaction chimique. Pour envisager l'existence de deux états stables séparés par une barrière de potentiel, il est nécessaire de considérer un mécanisme d'ordre 3 au moins. L'étape trimoléculaire choisie,  $2A + B \rightarrow 3A$ , est directement inspirée du mécanisme FKPP. A cette étape de production de  $A$  est ajoutée l'étape  $A \rightarrow B$ , de manière à réguler la quantité de  $A$ . Le mécanisme suivant est ainsi défini :



où les valeurs relatives des constantes cinétiques,  $k_1$  et  $k_2$ , déterminent les états stationnaires ainsi que leur stabilité respective.

Dans un milieu homogène, suffisamment mélangé, et donc sans gradient de concentration, l'évolution de la concentration de  $A$  est décrite par l'équation différentielle suivante :

$$\frac{d\rho_A}{dt} = k_1\rho_A(t)^2(\rho - \rho_A(t)) - k_2\rho_A(t) \quad (2.7)$$

en notant  $\rho_A(t)$  la concentration de  $A$  à l'instant  $t$  et  $\rho_B(t) = \rho - \rho_A(t)$  la concentration de  $B$ . Les états stationnaires homogènes de ce système sont donnés par les solutions  $\rho_{A0}$  de l'équation :

$$0 = -k_1\rho_{A0}(\rho_{A0}^2 - \rho\rho_{A0} + \frac{k_2}{k_1})$$

Cette équation possède une, deux ou trois solutions, selon la valeur du paramètre  $k_2/k_1$ . Le discriminant du facteur  $(\rho_{A0}^2 - \rho\rho_{A0} + \frac{k_2}{k_1})$  est positif lorsque le paramètre  $k_2/k_1 > \rho^2/4$ . La stabilité relative des états stationnaires est clairement illustrée par la forme du potentiel  $\Phi$  dont dérive l'EDO (2.7) selon la relation  $d\rho_A/dt = -\partial\Phi/\partial\rho_A$ . La figure 2.2 représente le potentiel  $\Phi$  pour lequel les deux extrema de concavité positive définissent les deux états stationnaires stables. L'état le plus stable  $\rho_{A0}^{(2)} = (\rho + \sqrt{\rho^2 - 4k_2/k_1})/2$  est un mélange de  $A$  et de  $B$ , tandis que l'état "métastable"  $\rho_{A0}^{(0)} = 0$  ne contient pas de  $A$ .

Dans un milieu inhomogène en concentration, le phénomène de diffusion des espèces doit être considéré. La concentration en espèce  $A$  à l'instant  $t$  et à la position  $x$  est alors notée  $\rho_A(x, t)$ . Cette variable est solution de l'équation aux dérivées partielles :

$$\frac{\partial\rho_A}{\partial t} = D\partial_x^2(\rho_A/\rho) + k_1\rho_A(x, t)^2(\rho - \rho_A(x, t)) - k_2\rho_A(x, t) \quad (2.8)$$

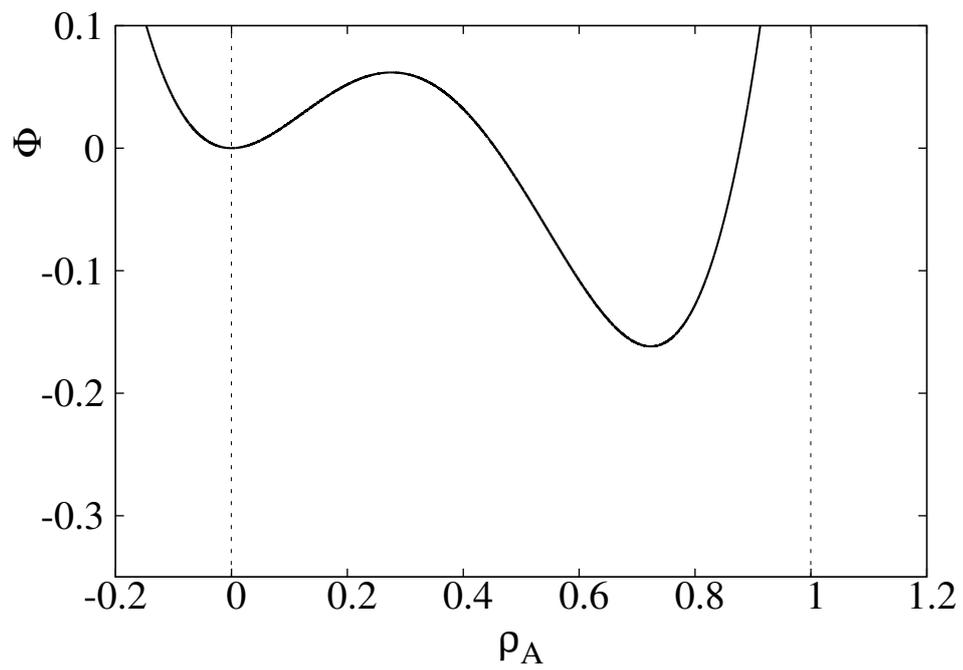


FIGURE 2.2 – Potentiel associé au terme réactif  $k_1\rho_A^2(\rho - \rho_A) - k_2\rho_A$  avec  $\rho = 1$   $k_1 = 30$  et  $k_2/k_1 = 0.2$ . Les deux états stationnaires stables repérés par les deux minima encadrent un état stationnaire instable repéré par un maximum.

avec le coefficient de diffusion noté  $D$ , identique pour les molécules  $A$  et  $B$ , les masse et taille de ces molécules étant identiques, et indépendant de la densité du fluide. La propagation entre les deux états stables d'un front stationnaire issu d'une condition initiale reliant l'état  $\rho_A(x, t) = \rho_{A0}^{(2)}$  en  $x \rightarrow -\infty$  et l'état  $\rho_A(x, t) = \rho_{A0}^{(0)}$  en  $x \rightarrow +\infty$  nécessite de traverser la barrière de potentiel donnée par la différence de potentiel entre l'état  $\rho_{A0}^{(0)}$  et l'état instable  $\rho_{A0}^{(1)}$ . Les solutions de type front stationnaire se propageant avec la vitesse  $U_{Sch}$  dépendent, dans le référentiel associé au front stationnaire, de la variable  $z = x - U_{Sch}t$ . L'équation (2.8) devient :

$$\frac{d^2\rho_A}{dz^2} + \frac{U_{Sch}\rho}{D} \frac{d\rho_A}{dz} + \frac{k_1\rho}{D} \rho_A(z)^2 (\rho - \rho_A(z)) - \frac{k_2\rho}{D} \rho_A(z) = 0 \quad (2.9)$$

La solution, de type tangente hyperbolique, est appelée "trigger wave" ou "pushed wave" dans la littérature, et est donnée par l'expression suivante :

$$\rho_A(z) = \frac{\rho_{A0}^{(2)}}{2} \left( \tanh\left(\frac{-2z}{E_{Sch}}\right) + 1 \right) \quad (2.10)$$

où l'épaisseur du front est notée  $E_{Sch}$ . En introduisant cette solution dans l'équation (2.9) on peut trouver les expressions de l'épaisseur et de la vitesse de propagation du front :

$$U_{Sch} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{k_1\rho D}{2}} \left( 3\sqrt{1 - \frac{4k_2}{k_1\rho^2}} - 1 \right) \quad (2.11)$$

$$E_{Sch} = \frac{8\sqrt{2}}{1 + \sqrt{1 - \frac{4k_2}{k_1\rho^2}}} \sqrt{\frac{D}{k_1\rho^3}} \quad (2.12)$$

#### Vitesse et largeur de front isotherme de Schlögl :

$$\begin{aligned} \rho_A(z) &= \rho_{A0}^{(2)} \frac{e^{-4z/E_{Sch}}}{1 + e^{-4z/E_{Sch}}} \\ \frac{d\rho_A}{dz}(z) &= -\frac{4\rho_{A0}^{(2)}}{E_{Sch}} \frac{e^{-4z/E_{Sch}}}{(1 + e^{-4z/E_{Sch}})^2} \\ \frac{d^2\rho_A}{dz^2}(z) &= \frac{16\rho_{A0}^{(2)}}{E_{Sch}^2} e^{-4z/E_{Sch}} \frac{1 - e^{-4z/E_{Sch}}}{(1 + e^{-4z/E_{Sch}})^3} \end{aligned}$$

En introduisant ces quantités dans l'équation (2.9), on obtient une expression polynomiale de degré deux en  $e^{-4z/E_{Sch}}$ . Cette expression étant nulle quelle que soit la valeur de  $e^{-4z/E_{Sch}}$ , on obtient le système d'équation suivant :

$$\begin{cases} \frac{16}{E_{Sch}^2} - \frac{4\rho U_{Sch}}{D E_{Sch}} - \frac{k_2\rho}{D} = 0 \\ -\frac{16}{E_{Sch}^2} - \frac{4\rho U_{Sch}}{D E_{Sch}} + \frac{k_1\rho^2}{D}\rho_{A0}^{(2)} - 2\frac{k_2\rho}{D} = 0 \\ \frac{k_1\rho}{D}\rho_{A0}^{(2)}(\rho - \rho_{A0}^{(2)}) - \frac{k_2\rho}{D} = 0 \end{cases}$$

La dernière équation rappelle que  $\rho_{A0}^{(2)}$  est un des états stationnaires de (2.7). La différence des deux premières égalités donne :

$$E_{Sch}^2 = \frac{32D}{k_1\rho^2\rho_{A0}^{(2)} - k_2\rho} = \frac{32D}{k_1\rho} \frac{1}{\left(\rho_{A0}^{(2)}\right)^2}$$

car  $k_2/k_1 = \rho_{A0}^{(2)}(\rho - \rho_{A0}^{(2)})$ , c'est-à-dire que  $E_{Sch} = 4\sqrt{2}\sqrt{D/(k_1\rho)}/\rho_{A0}^{(2)}$ .

La somme des deux premières égalités donne pour la vitesse de propagation stationnaire :

$$U_{Sch}^2 = \frac{k_1D}{2\rho} \left( 3\frac{k_2}{k_1}\frac{1}{\rho_{A0}^{(2)}} - \rho \right)^2$$

on trouve alors  $U_{Sch} = \frac{1}{2}\sqrt{k_1\rho D/2}(3\sqrt{1 - 4k_2/(k_1\rho^2)} - 1)$ .

## Chapitre 3

# Description macroscopique d'un front exothermique

### 3.1 Domaine interdit

Dans le cas d'une réaction chimique exothermique, la propagation du front est associée au déplacement d'une source de chaleur qui se situe sur le lieu du front. Ceci entraîne un mouvement de convection ainsi qu'un transport de chaleur et de quantité de mouvement dans le fluide compressible considéré. Il est alors nécessaire de tenir compte des équations de l'hydrodynamique pour avoir une description complète de la propagation d'un front chimique exothermique. Les variables décrivant le phénomène qui viennent compléter la connaissance de la concentration locale en espèce  $A$ , sont : la densité totale du fluide  $\rho(x, t)$ , la vitesse d'écoulement  $u(x, t)$  et l'énergie interne  $e(x, t)$ . La propagation d'un front chimique exothermique provoque, en plus de la propagation d'un front de concentration en espèce chimique, des fronts de quantité de mouvement, de chaleur et de densité totale [71, 72].

Le milieu considéré est unidimensionnel et tout phénomène de turbulence y est donc impossible. Les équations de l'hydrodynamique couplées à la chimie donnent le système suivant

[71, 73, 74] :

$$\frac{d}{dt}\rho = -\rho\partial_x(u) \quad (3.1)$$

$$\frac{d}{dt}u = -\frac{1}{m\rho}\partial_x(p - \sigma) \quad (3.2)$$

$$\frac{d}{dt}e = -\frac{p - \sigma}{\rho}\partial_x u - \frac{1}{\rho}\partial_x J_Q + \frac{RQ}{\rho} \quad (3.3)$$

$$\frac{d}{dt}\rho_A = -\rho_A\partial_x u - \partial_x J_D + R \quad (3.4)$$

où  $\frac{d}{dt}$  est l'opérateur de dérivée particulaire :  $\frac{d}{dt} = \partial_t + u\partial_x$ . On reconnaît l'équation de continuité, eq. (3.1), qui décrit le transport de masse par convection. L'équation (3.2) est l'équation de Navier-Stokes qui décrit l'évolution de la quantité de mouvement d'un fluide composé de particules de masse  $m$ . On reconnaît la pression  $p$  ainsi que le tenseur de viscosité  $\sigma$  comme des flux de quantité de mouvement. L'équation (3.3) décrit le transport d'énergie interne par convection et par diffusion avec le flux de chaleur noté  $J_Q$ . La quantité de chaleur dégagée par la réaction est notée  $Q$  et le taux de réaction  $R$ . Enfin, l'équation (3.4) provient de la modification, par l'introduction d'un terme de convection, de l'équation de réaction-diffusion étudiée précédemment dans le cas isotherme. Le flux de molécules  $A$  déplacées par diffusion est noté  $J_D$ .

Les solutions de type front d'onde stationnaire de ce système d'équations vérifient trois relations particulières. En introduisant la variable  $z = x - Ut$  associée au référentiel du front de réaction, où  $U$  est la vitesse de propagation du front stationnaire, le système conduit à :

$$\frac{d}{dz} [\rho(u - U)] = 0 \quad (3.5)$$

$$\frac{d}{dz} \left[ \rho(u - U)^2 + (p - \sigma)/m \right] = 0 \quad (3.6)$$

$$\frac{d}{dz} \left[ \frac{m}{2}\rho(u - U)^3 + (\rho e - \rho_A Q)(u - U) + (J_Q - QJ_D) + (p - \sigma)(u - U) \right] = 0 \quad (3.7)$$

Ces équations traduisent l'existence de trois invariants en tout point d'un front stationnaire : la masse, la quantité de mouvement et l'énergie.

En se plaçant sur les plateaux qui encadrent le saut de concentration, suffisamment loin de part et d'autre de l'interface réactive (voir figure 3.1) c'est-à-dire là où les dérivées premières et secondes des variables s'annulent et donc là où les flux disparaissent, on peut écrire les relations suivantes, dites de Rankine-Hugoniot [6, 61] :

$$\rho_1 v_1 = \rho_2 v_2 \quad (3.8)$$

$$m\rho_1 v_1^2 + p_1 = m\rho_2 v_2^2 + p_2 \quad (3.9)$$

$$\rho_1 v_1 \left( e_1 + \frac{1}{2} m v_1^2 + \frac{p_1}{\rho_1} - Q \frac{\rho_{A,1}}{\rho_1} \right) = \rho_2 v_2 \left( e_2 + \frac{1}{2} m v_2^2 + \frac{p_2}{\rho_2} - Q \frac{\rho_{A,2}}{\rho_2} \right) \quad (3.10)$$

où les indices  $_1$  et  $_2$  indiquent respectivement les plateaux à l'avant et à l'arrière du saut. La variable  $v_i = u_i - U$  désigne la vitesse d'écoulement dans le référentiel du front. On constate que, dans ces relations, les coefficients de transport n'apparaissent pas puisque les flux sont nuls sur les plateaux. De même la viscosité, qui est issue d'inhomogénéités dans la vitesse d'écoulement, n'apparaît pas.

Il est possible de décrire l'état  $(\rho_2, p_2, e_2, v_2)$  du système sur le plateau situé à l'arrière du saut en fonction de l'état  $(\rho_1, p_1, e_1, v_1)$  du milieu à l'avant du front, c'est-à-dire vers lequel la réaction chimique se propage. Les valeurs des variables qui décrivent le milieu  $_1$  peuvent dépendre de la quantité de chaleur  $Q$  lorsque le front réactif se propage dans un milieu perturbé par le passage d'un front plus rapide dissipant la chaleur de réaction vers l'avant. Par la suite, la notation  $Q^* = Q(\rho_{A,2}/\rho_2 - \rho_{A,1}/\rho_1)$  sera utilisée. Pour les deux modèles de réaction considérés,  $\rho_{A,1}$  est égal

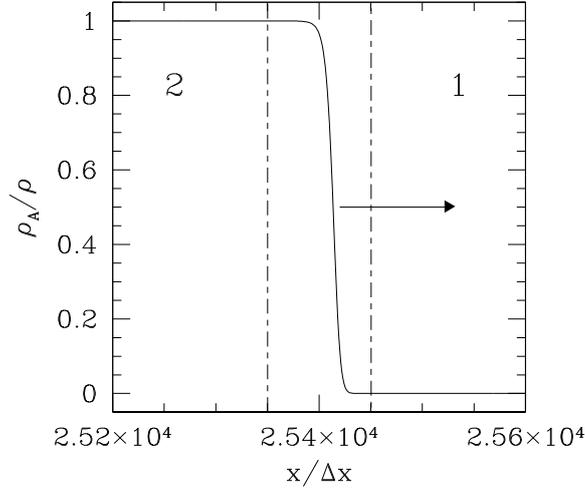


FIGURE 3.1 – Front de concentration  $\rho_A/\rho$  en fonction de la position  $x/\Delta x$  pour un modèle de réaction exothermique de type FKPP. Le front se propage vers la droite.

à zéro. Pour le modèle de FKPP,  $Q^* = Q$ . Pour le modèle de Schlögl,  $Q^* = Q\rho_{A,2}/\rho_2$ , sachant que la valeur de  $\rho_{A,2}/\rho_2$  peut dépendre de  $Q$ . Par la suite,  $\rho_{A,2}/\rho_2$  est évaluée par sa valeur isotherme. Les équations (3.8-3.10) donnent trois relations entre  $(\rho_2, p_2, e_2, v_2)$  et  $(\rho_1, p_1, e_1, v_1)$ . L'équation (3.9) permet d'exprimer  $p_2/\rho_2$  comme une fonction polynomiale de  $v_2$  :

$$\frac{p_2}{\rho_2} = -mv_2^2 + \left( mv_1^2 + \frac{p_1}{\rho_1} \right) \frac{v_2}{v_1} \quad (3.11)$$

Les équations (3.10-3.11) permettent de définir une condition devant être vérifiée dans le cas de la propagation d'un front réactif exothermique stationnaire :

$$e_2 - \frac{1}{2}mv_2^2 + \left( mv_1^2 + \frac{p_1}{\rho_1} \right) \frac{v_2}{v_1} - \left( Q^* + e_1 + \frac{1}{2}mv_1^2 + \frac{p_1}{\rho_1} \right) = 0 \quad (3.12)$$

lorsque  $\rho_1 v_1 \neq 0$ .

Le choix d'un modèle pour le fluide considéré apporte de nouvelles relations sous la forme d'une équation d'état thermique, qui donne la pression  $p$  en fonction de la densité  $\rho$  et de la

température  $T$ , et d'une équation d'état calorique, qui donne l'énergie interne en fonction des variables  $\rho$  et  $T$ . Les équations :

$$p(\rho, T) = k_B T \rho g(\eta) - a\rho^2 \quad (3.13)$$

$$e(\rho, T) = \frac{3}{2} k_B T - a\rho \quad (3.14)$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann, donnent les équations d'états thermique et calorique d'un fluide de particules monoatomiques présentant un comportement répulsif à courte portée et attractif à longue portée [75, 76, 77]. Dans le terme répulsif  $k_B T \rho g(\eta)$ ,  $g(\eta)$  est une fonction de la compacité  $\eta = \pi \rho d^3 / 6$  d'un gaz de sphères dures de diamètre  $d$ . Ces équations d'état sont des relations de fermeture qui, introduites dans l'équation (3.12), établissent la condition de propagation stationnaire comme une équation de la variable  $v_2/v_1$  :

$$\begin{aligned} 0 = & \frac{1}{2} m v_1^2 \left( 1 + \frac{3}{g\left(\frac{\eta_1}{v_2/v_1}\right)} \right) (v_2/v_1)^2 - \left( \frac{3}{2} \frac{1}{g\left(\frac{\eta_1}{v_2/v_1}\right)} + 1 \right) \left( m v_1^2 + \frac{p_1}{\rho_1} \right) v_2/v_1 \\ & + \left( Q^* + \left( \frac{3}{2} \frac{1}{g(\eta_1)} + 1 \right) \frac{p_1}{\rho_1} + \frac{1}{2} m v_1^2 + \left( \frac{3}{2} \frac{1}{g(\eta_1)} - 1 \right) a \rho_1 \right) \\ & - \left( \frac{3}{2} \frac{1}{g\left(\frac{\eta_1}{v_2/v_1}\right)} - 1 \right) a \rho_1 \frac{1}{v_2/v_1} \end{aligned} \quad (3.15)$$

Dans les cas d'un gaz parfait et d'un fluide de van der Waals étudiés par la suite, les équations d'état donnent à cette condition la forme d'une équation polynomiale en  $v_2/v_1$ . Les conditions d'existence de solutions réelles pour  $v_2/v_1$  dépendent des paramètres  $U$  et  $Q^*$  et définissent un domaine interdit de propagation stationnaire dans le plan  $(Q^*, U)$ .

## 3.2 Cas du gaz parfait

Un gaz très dilué, ou dont l'interaction entre les constituants est à suffisamment courte portée devant le libre parcours moyen, peut être décrit par le modèle du gaz parfait. Ce modèle néglige toute interaction attractive ou répulsive et les deux équations d'état thermique, eq. (3.13), et calorique, eq. (3.14), à considérer sont telles que la fonction  $g(\eta) = 1$  et  $a = 0$  :

$$p(\rho, T) = \rho k_B T \quad (3.16)$$

$$e(\rho, T) = \frac{3}{2} k_B T \quad (3.17)$$

Ces deux relations permettent de préciser l'équation (3.15) qui devient :

$$2mv_1^2(v_2/v_1)^2 - \frac{5}{2}(mv_1^2 + k_B T_1)v_2/v_1 + \left(Q^* + \frac{5}{2}k_B T_1 + \frac{1}{2}mv_1^2\right) = 0 \quad (3.18)$$

et admet des solutions réelles si son discriminant est positif :

$$\left(\frac{3}{2}mv_1^2 - \frac{5}{3}k_B T_1\right)^2 - 8mv_1^2 Q^* \geq 0 \quad (3.19)$$

Avec  $v_1 = u_1 - U$ , l'équation (3.19) devient une condition sur la vitesse de propagation du front  $U$ . Les racines du polynôme quadratique en  $\frac{1}{2}mv_1^2$  dans l'équation (3.19) sont notées  $\frac{1}{2}m(u_1 - U_{GP,-})^2$  et  $\frac{1}{2}m(u_1 - U_{GP,+})^2$ . Dans un gaz parfait la vitesse de propagation d'un front chimique exothermique stationnaire ne peut donc appartenir à l'intervalle  $]U_{GP,-}, U_{GP,+}[$  tel que [32, 78] :

$$U_{GP,\pm} = u_1 + \sqrt{\frac{15k_B T_1 + 16Q^* \pm 4\sqrt{2Q^*(15k_B T_1 + 8Q^*)}}{9m}} \quad (3.20)$$

Il est intéressant de comparer cette expression avec la valeur de la vitesse du son dans le milieu dans lequel la réaction se propage. La vitesse du son est définie à partir de la dérivée de la

pression par rapport à la densité à entropie constante comme  $U_{son} = \sqrt{\frac{1}{m} (\partial p / \partial \rho)_S}$  [71]. Dans un gaz parfait à la température  $T_1$ , la vitesse du son vaut  $U_{son}^{GP} = \sqrt{\frac{5}{3} k_B T_1 / m}$ . Ceci permet de montrer que les deux bornes de l'intervalle interdit encadrent la vitesse du son à la température  $T_1$  et tendent vers cette valeur lorsque la chaleur  $Q$  dégagée par la réaction tend vers zéro.

### Expression générale de la vitesse du son :

Au cours d'une transformation isentropique l'expression de la différentielle de l'énergie interne  $e(S, \rho)$  s'écrit :

$$de = \frac{p}{\rho^2} d\rho$$

D'autre part, l'expression de la différentielle de l'énergie interne  $e$  en fonction des variables  $p$  et  $\rho$  vérifie :

$$de = \left. \frac{\partial e}{\partial \rho} \right|_P d\rho + \left. \frac{\partial e}{\partial p} \right|_\rho dp$$

Au cours d'une transformation isentropique, l'expression de la différentielle de la pression  $p(S, \rho)$  s'écrit :

$$dp = \left. \frac{\partial p}{\partial \rho} \right|_S d\rho$$

Ainsi la vitesse du son dans un fluide de particules de masse  $m$  qui est définie comme la racine carrée de la dérivée de la pression par rapport à la densité à entropie constante, est donnée par l'expression :

$$\begin{aligned} U_{son}^2 &= \frac{1}{m} \left. \frac{\partial p}{\partial \rho} \right|_S \\ &= \frac{\frac{p}{\rho^2} - \left. \frac{\partial e}{\partial \rho} \right|_P}{m \left. \frac{\partial e}{\partial p} \right|_\rho} \end{aligned}$$

Les équations d'état thermique et calorique donnent pour le modèle du gaz parfait :  $e = \frac{3}{2} k_B T = \frac{3}{2} p / \rho$ . La vitesse du son vaut donc :

$$U_{son}^{GP} = \sqrt{\frac{5}{3} k_B T / m}$$

Pour le modèle d'un fluide de van der Waals, l'expression obtenue est [79, 80] :

$$U_{son}^{vdW} = \frac{U_{son}^{GP}}{1 - b\rho} \sqrt{1 - \frac{6}{5} \frac{a\rho}{k_B T} (1 - b\rho)^2}$$

Dans le cas plus général des équations d'état données en (3.13) et (3.14), la vitesse du son vaut [81] :

$$U_{son} = U_{son}^{GP} \sqrt{\left( \frac{2}{5} g^2(\eta) + \frac{3}{5} g(\eta) + \frac{3}{5} \eta g'(\eta) \right) - \frac{6}{5} \frac{a\rho}{k_B T}}$$

La figure 3.2 donne l'évolution des branches  $U_{GP,-}$  et  $U_{GP,+}$  lorsque le milieu 1 est non perturbé en fonction de la quantité de chaleur  $Q^*$  dégagée par la réaction chimique. La vitesse du son, à la température  $T_1 = T_0$  est représentée par une droite autour de laquelle s'étend le domaine de propagation stationnaire interdit, noté (III). De part et d'autre de ce domaine deux zones de propagation stationnaire se distinguent : une zone de propagation supersonique pour la zone située au-dessus du domaine interdit, notée (I) ; une zone de propagation subsonique pour la zone située au-dessous du domaine interdit, notée (II).

Les solutions de l'équation (3.18) donnent une connaissance complète, dans le référentiel du front, du plateau situé à l'arrière du front à partir de la connaissance du plateau situé à l'avant du front. Il manque alors la vitesse de propagation du front  $U$  pour avoir accès aux vitesses d'écoulement  $u_i = v_i + U$  du fluide de part et d'autre du front. La vitesse  $v_2$  peut ainsi prendre les valeurs :

$$v_{2\pm}/v_1 = \frac{5}{8} \left( 1 + \frac{k_B T_1}{m v_1^2} \right) \pm \left| \frac{3}{8} - \frac{5}{8} \frac{k_B T_1}{m v_1^2} \right| \sqrt{1 - \frac{32 Q^*/(m v_1^2)}{9 \left( 1 - \frac{5}{3} \frac{k_B T_1}{m v_1^2} \right)^2}}$$

On en déduit les valeurs des autres variables :  $T_2$  grâce aux équations (3.11) et (3.16) puis  $\rho_2$  grâce à l'équation (3.8).

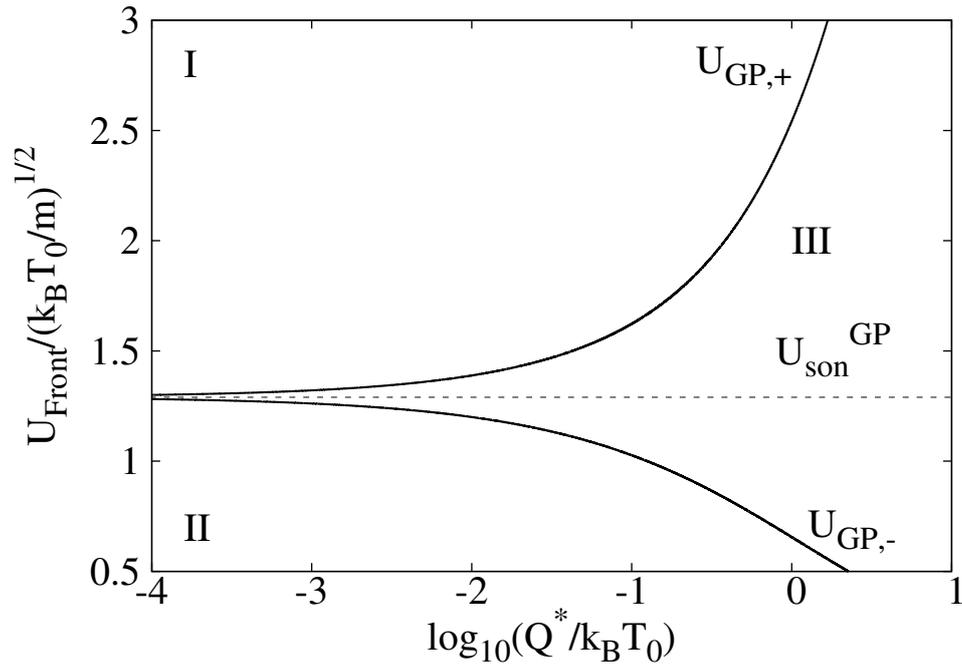


FIGURE 3.2 – Domaines de propagation dans un gaz parfait, d'un front chimique stationnaire supersonique (I), subsonique (II) et domaine interdit pour une propagation stationnaire (III). En trait plein sont représentées, en fonction du logarithme de la quantité de chaleur réduite  $\log_{10}(Q^*/k_B T_0)$ , les branches  $U_{GP,+}$  et  $U_{GP,-}$  qui séparent ces domaines. La vitesse du son à la température  $T_0$  est représentée en trait pointillé et vaut  $U_{son}^{GP} / \sqrt{k_B T_0 / m} = \sqrt{\frac{5}{3}}$ .

### 3.3 Cas d'un fluide de van der Waals

Pour aller au-delà du modèle du gaz parfait dans la description d'un fluide réel, le modèle de van der Waals introduit une force d'attraction à longue portée entre la particule et la masse du fluide ainsi qu'une force de répulsion à courte portée, empêchant les particules de s'interpénétrer. Le modèle de van der Waals décrit de manière simple le cas d'un fluide dont l'état de condensation peut varier entre un état gazeux proche de celui d'un gaz parfait, un état liquide séparé du précédent par une transition de phase d'ordre 1, ainsi qu'un état supercritique lorsque les variables d'état thermodynamiques dépassent certaines valeurs critiques. Les équations d'état thermique et calorique de ce modèle sont issues des équations (3.13) et (3.14) avec  $g(\eta) = (1 - 4\eta)^{-1}$ . Les paramètres  $a \neq 0$  et  $b = \frac{2}{3}\pi d^3$ , avec  $d$  le diamètre d'une molécule, proviennent respectivement de la force d'attraction à longue portée et de la force de répulsion à courte portée. Ceci conduit à [82, 83] :

$$p(\rho, T) = \frac{k_B T \rho}{1 - b\rho} - a\rho^2 \quad (3.21)$$

$$e(\rho, T) = \frac{3}{2}k_B T - a\rho \quad (3.22)$$

Un fluide de van der Waals se caractérisant par l'existence de plusieurs phases gazeuse, liquide ou supercritique, son équation d'état peut s'exprimer également en fonction des valeurs de température  $k_B T_c = \frac{8a}{27b}$ , de densité  $\rho_c = \frac{1}{3b}$  et de pression  $p_c = \frac{a}{27b^2}$  au point critique. Dans le plan  $(\rho, p)$  l'isotherme critique présente un point d'inflexion plat. La valeur de  $T_c$  est déduite de la condition pour que l'équation  $(\partial p / \partial \rho)_T = 0$  ait une solution double  $\rho = \rho_c$ , et l'expression de  $p_c$  est déduite de l'équation (3.21) pour  $T = T_c$  et  $\rho = \rho_c$ . L'équation d'état thermique peut

donc se réécrire sous la forme :

$$p/p_c = \frac{8}{3} \frac{\rho/\rho_c}{1 - \frac{1}{3}\rho/\rho_c} T/T_c - 3(\rho/\rho_c)^2 \quad (3.23)$$

On appelle cette relation la loi des états correspondants. La connaissance de deux variables d'état au point critique d'un fluide réel donne ainsi accès à l'équation d'état du fluide de van der Waals correspondant. Pour illustrer ceci, le cas de l'isobutène pour lequel la température et la pression au point critique valent  $T_c^{isobut.} = 418.3\text{K}$  et  $p_c^{isobut.} = 40.01 \times 10^5 \text{Pa}$  donne les valeurs suivantes des paramètres  $a$  et  $b$  :  $a^{isobut.} = 1.27 \text{Jm}^3 \text{mol.}^{-2}$  et  $b^{isobut.} = 10.86 \times 10^{-5} (\text{mol.m}^{-3})^{-1}$ .

D'après l'expression de la condition issue des invariants de Rankine-Hugoniot donnée en (3.15) on obtient une équation polynomiale de degré 4 en  $v_2/v_1$  [81] :

$$\begin{aligned} 0 = & 2mv_1^2(v_2/v_1)^4 \\ & - \left( \frac{1}{2}mv_1^2(5 + 3b\rho_1) + \frac{5}{2} \frac{p_1}{\rho_1} \right) (v_2/v_1)^3 \\ & + \left( Q^* + \frac{5}{2} \frac{p_1}{\rho_1} + \frac{1}{2}mv_1^2(1 + 3b\rho_1) + \frac{1}{2}a\rho_1(1 - 3b\rho_1) \right) (v_2/v_1)^2 \\ & - \frac{1}{2}a\rho_1v_2/v_1 \\ & + \frac{3}{2}ab\rho_1^2 \end{aligned} \quad (3.24)$$

Les conditions sous lesquelles cette équation peut avoir des solutions réelles imposent des contraintes sur la vitesse de propagation d'un front.

Il est possible d'avoir une idée de ces contraintes à travers la représentation graphique de la fonction polynomiale associée à l'eq. (3.24). La figure 3.3 montre l'évolution de cette fonction pour des valeurs croissantes du paramètre  $U$ . Le polynôme possède deux racines réelles positives

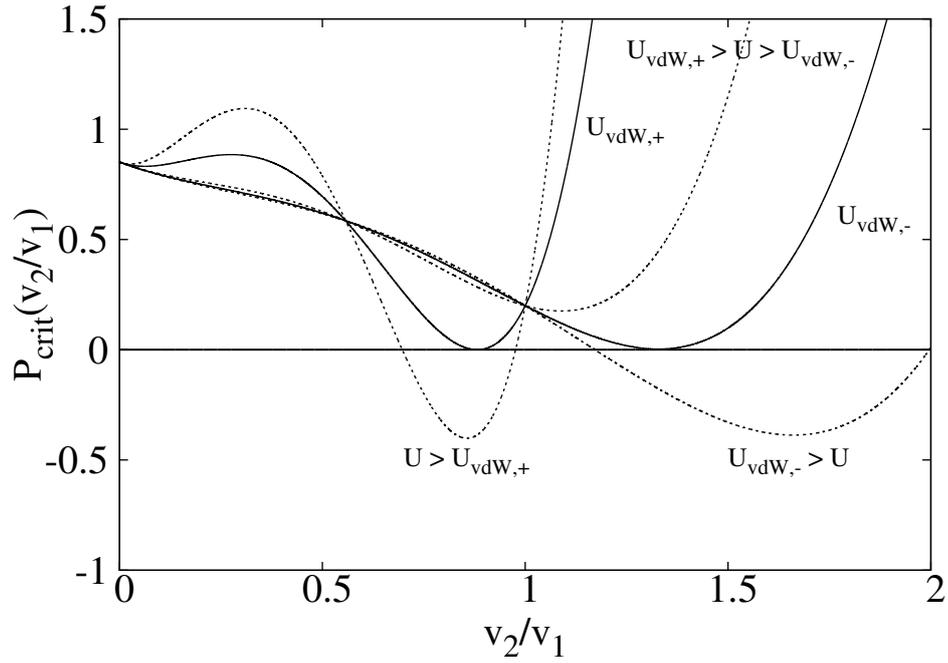


FIGURE 3.3 – Représentation graphique de la fonction polynomiale de l'eq. (3.24) pour différentes valeurs du paramètre  $U$ . Le fluide de van der Waals considéré correspond à de l'isobutène supercritique pour lequel  $a = a^{isobut.}$ ,  $b = b^{isobut.}$  à la température  $T = 2T_c^{isobut.}$  et densité  $\rho = 1.23\rho_c$ . La quantité de chaleur dégagée vaut  $Q = 0.2k_B T$ . Les courbes en trait plein représentent le cas de solutions doubles pour le polynôme, lorsque  $U = U_{vdW,+}$  et  $U = U_{vdW,-}$ . Les courbes en pointillé représentent des cas où le polynôme possède deux racines réelles (lorsque  $U > U_{vdW,+}$  ou  $U < U_{vdW,-}$ ) ou bien n'en possède pas (lorsque  $U_{vdW,-} < U < U_{vdW,+}$ ).

lorsque la valeur de la vitesse de front  $U$  est suffisamment grande ou suffisamment petite. Pour des vitesses de front comprises entre deux valeurs  $U_{vdW,+}$  et  $U_{vdW,-}$ , qui conduisent toutes deux à des racines doubles pour le polynôme de l'équation (3.24), il n'y a pas de racines réelles. L'évolution des valeurs  $U_{vdW,+}$  et  $U_{vdW,-}$  en fonction de la quantité de chaleur  $Q^*$  permet de construire, de la même manière que dans le cas du gaz parfait, une contrainte sur la vitesse de propagation du front du type  $U \notin ]U_{vdW,-}, U_{vdW,+}[$ . L'expression analytique exacte des bornes  $U_{vdW,-}$  et  $U_{vdW,+}$  peut être obtenue mais il s'agit d'une expression très lourde. Il est préférable d'étudier tout d'abord l'allure des courbes  $U_{vdW,-}(Q^*)$  et  $U_{vdW,+}(Q^*)$  obtenues numériquement et données dans la figure 3.4. Il faut noter tout d'abord que dans la limite des très faibles dégagements de chaleur, les valeurs des bornes du domaine interdit tendent vers la valeur de la vitesse du son dans le fluide considéré. Comme calculé dans l'encadré concernant la vitesse du son, l'expression de cette vitesse  $U_{son}^{vdW}$  dans un fluide de van der Waals est donnée par [81] :

$$U_{son}^{vdW} = \frac{U_{son}^{GP}}{1 - b\rho} \sqrt{1 - \frac{6}{5} \frac{a\rho}{k_B T} (1 - b\rho)^2} \quad (3.25)$$

La figure 3.5 donne l'évolution de cette vitesse en fonction de la température et de la densité réduite  $\rho/\rho_c$ . Lorsque la densité d'un fluide de van der Waals augmente, la vitesse du son s'écarte progressivement de la limite du gaz parfait, pouvant même diminuer avec la densité. C'est le cas pour les gaz sous-critiques. Le cas d'une phase liquide est difficilement observable sur cette figure car la zone concernée est située entre la courbe de saturation et l'isotherme critique. Il est néanmoins visible que dans ce cas la vitesse du son augmente avec la densité.

Le domaine de propagation interdit apparaît centré sur la valeur de la vitesse du son dans le milieu. En première approximation, le paramètre  $b$  agit sur les branches qui forment les

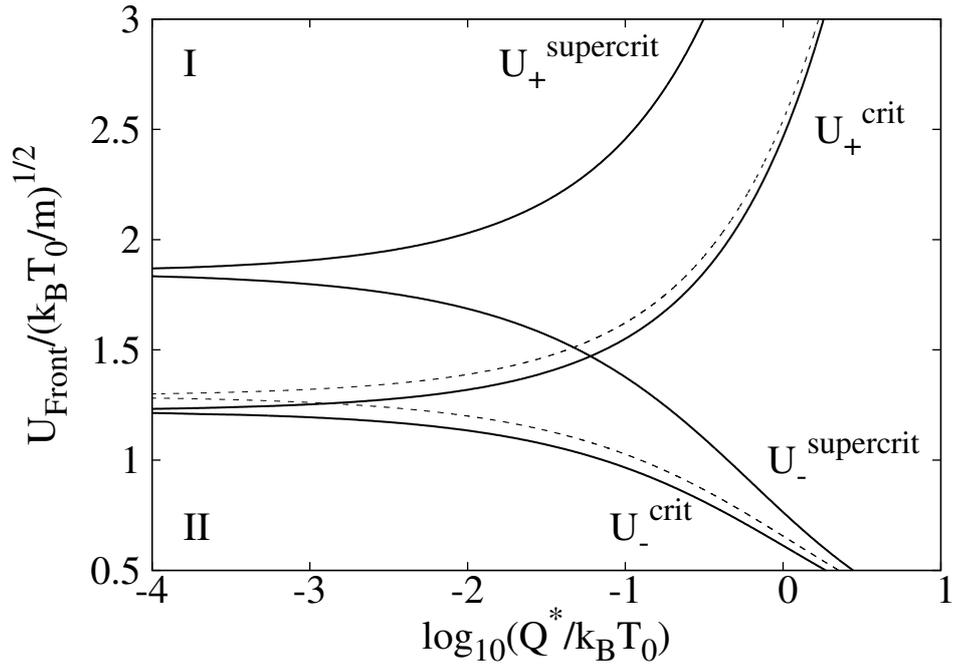


FIGURE 3.4 – Domaines représentant la vitesse adimensionnée de propagation d’un front chimique stationnaire dans un fluide de van der Waals en fonction du logarithme de la quantité de chaleur réduite  $\log_{10}(Q^*/k_B T_0)$ . En trait plein sont représentées les branches  $U_{vdW,+}$  et  $U_{vdW,-}$  qui séparent ces domaines dans le cas d’une phase gazeuse critique peu dense ( $U_{vdW,\pm}^{(crit.)}$ ,  $\rho = 0.163\rho_c$ ,  $T = T_c$ ) et d’une phase fluide supercritique dense ( $U_{vdW,\pm}^{(supercrit.)}$ ,  $\rho = 1.23\rho_c$ ,  $T = 2T_c$ ). Le cas du gaz parfait ( $U_{PG,\pm}$ ) est rappelé en pointillé.

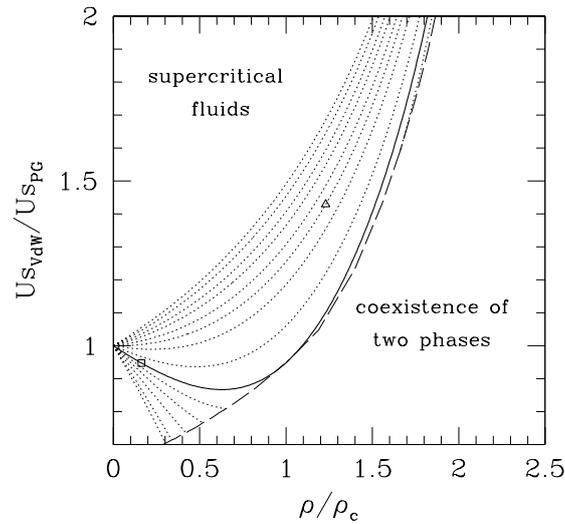


FIGURE 3.5 – Vitesse du son dans un fluide de van der Waals,  $U_{s_{vdW}}/U_{s_{PG}}$ , adimensionné par la vitesse du son dans un gaz parfait, en fonction de la densité  $\rho/\rho_c$  à température constante,  $T \in [0.3T_c, 3T_c]$  (pointillés courts). Le trait plein représente l'isotherme critique pour  $T = T_c$ . La courbe en traits pointillés longs représente la courbe de saturation sur laquelle il y a coexistence de deux phases, liquide et gazeuse. Le point représenté par un carré donne la valeur de la vitesse du son pour un fluide critique ( $\rho = 0.163\rho_c$  et  $T = T_c$ ). Le point représenté par un triangle donne la valeur de la vitesse du son pour un fluide supercritique ( $\rho = 1.23\rho_c$  et  $T = 2T_c$ ).

bornes supérieures et inférieures du domaine en les translatant, voir figure 3.4. Les domaines de propagation associés à une vitesse de front supersonique ou subsonique dépendent de l'état du fluide dans lequel la réaction chimique se propage. La figure 3.4 montre qu'il est en effet possible d'envisager une vitesse de propagation étant supersonique dans le cas d'un fluide critique peu dense et qui serait subsonique si le fluide était supercritique et dense. De semblables différences peuvent s'observer si le milieu est un gaz parfait ou un fluide peu dense décrit par le modèle de van der Waals. Il est également possible d'avoir une vitesse de front incompatible avec une propagation stationnaire dans le cas d'un fluide supercritique alors qu'elle correspond à une propagation stationnaire supersonique pour un gaz parfait ou un fluide critique peu dense.

### 3.4 Résolution numérique des équations de continuité

Une approche analytique permet de déterminer certains critères sur la propagation du front chimique exothermique. Cependant, pour avoir la solution stationnaire du système d'équations (3.1-3.4) et accéder à la vitesse de propagation du front réactif  $U$  il est nécessaire d'intégrer numériquement ces équations.

#### 3.4.1 Coefficients de transport

Les expressions des flux dans un fluide de sphères dures de masse  $m$  et de diamètre  $d$  peuvent s'écrire en fonction des paramètres microscopiques. Un tel fluide reste compatible avec l'équation d'état du gaz parfait si le fluide est suffisamment dilué, mais aussi avec l'équation d'état du fluide de van der Waals dans le cas d'un gaz ou d'un fluide supercritique peu dense. Le

paramètre  $b$  dans l'équation d'état d'un fluide de van der Waals est relié au diamètre  $d$  des molécules considérées par  $b = \frac{2}{3}\pi d^3$ . Les expressions des flux obtenus à partir de l'ordre dominant du développement de Chapman-Enskog pour un gaz parfait donnent les valeurs suivantes des coefficients de transport [84, 85] :

Le transport de quantité de mouvement est calculé à partir du tenseur des contraintes qui s'écrit dans un milieu tridimensionnel  $\sigma_{ik} = \eta_0(\partial_k v_i + \partial_i v_k - \frac{2}{3}\delta_{ik} \sum_l \partial_l v_l)$  où les  $v_j$  sont les composantes de la vitesse d'écoulement dans la direction  $j$  et  $\eta_0$  est le coefficient de viscosité de cisaillement :

$$\eta_0 = \frac{5}{16d^2} \sqrt{\frac{mk_B T}{\pi}} \quad (3.26)$$

(dans un milieu unidimensionnel, l'expression du tenseur se réduit à  $\sigma = \frac{4}{3}\eta_0(\partial_x u)$ ) ;

le transport de chaleur est donné par le flux d'énergie  $\vec{J}_Q = -\lambda_0 \vec{\nabla} T$ , avec la conductivité thermique :

$$\lambda_0 = \frac{75}{64} \frac{k_B}{d^2} \sqrt{\frac{k_B T}{\pi m}} \quad (3.27)$$

le transport de particules par diffusion est donné par le flux de matière  $\vec{J}_D = D_0 \vec{\nabla} (\rho_A/\rho)$ , avec le coefficient de diffusion interparticulaire :

$$D_0 = \frac{3}{8} \frac{1}{d^2} \sqrt{\frac{k_B T}{\pi m}} \quad (3.28)$$

Dans le cas d'un fluide de van der Waals, le même développement tient compte du volume exclu par les sphères et donne un développement en  $b\rho$  de chacun de ces coefficients de transport faisant intervenir les expressions obtenues pour un gaz parfait ainsi que le facteur  $Y(b)$  [86, 87, 88] :

$$\begin{aligned}\frac{\eta}{\eta_0} &= \frac{1}{Y} + \frac{4}{5}b\rho + 1.64Y(b\rho)^2 \\ \frac{\lambda}{\lambda_0} &= \frac{1}{Y} + \frac{6}{5}b\rho + 1.01Y(b\rho)^2 \\ \frac{D}{D_0} &= \frac{1}{Y} + \frac{0.4}{\pi}Y(b\rho)^2\end{aligned}$$

La facteur  $Y$  apparaît dans l'expression de l'équation d'état d'un fluide de van der Waals sous la forme normalisée suivante [89]  $P_{vdW}(\rho, T) = \rho k_B T (1 + b\rho Y_{vdW}(\rho)) - a\rho^2$ , et prend l'expression indépendante de  $a$  :

$$Y_{vdW}(\rho) = \frac{1}{1 - b\rho} \quad (3.29)$$

Cette analyse fait également apparaître un second terme de viscosité, l'expression du tenseur devient alors dans un milieu tridimensionnel :

$$\sigma_{ik} = \eta \left( (\partial_k v_i + \partial_i v_k) - \frac{2}{3} \delta_{ik} \sum_l \partial_l v_l \right) + \zeta \delta_{ik} \sum_l \partial_l v_l$$

Le coefficient  $\zeta$ , appelé coefficient de viscosité de volume, est associé à la diffusion de la quantité de mouvement du fluide due aux variations de volume et vaut  $\zeta = \frac{b\rho^2}{\pi d^2} \sqrt{\frac{mk_B T}{\pi}}$ . Dans un milieu unidimensionnel, le flux s'exprime donc comme :  $\sigma = \left(\frac{4}{3}\eta + \zeta\right) (\partial_x u)$ .

Les équations de continuité (3.1-3.4) projetées sur la direction ( $Ox$ ) qui est la direction de propagation du front prennent finalement la forme sous laquelle elles seront intégrées :

$$\frac{d}{dt}\rho = -\rho\partial_x(u) \quad (3.30)$$

$$\frac{d}{dt}u = -\frac{1}{m\rho}\partial_x(p - (\frac{4}{3}\eta + \zeta)\partial_x u) \quad (3.31)$$

$$\frac{d}{dt}e = -\frac{p - (\frac{4}{3}\eta + \zeta)\partial_x u}{\rho}\partial_x u - \frac{1}{\rho}\partial_x(\lambda\partial_x T) + \frac{RQ}{\rho} \quad (3.32)$$

$$\frac{d}{dt}\rho_A = -\rho_A\partial_x u - \partial_x\left(D\partial_x\left(\frac{\rho_A}{\rho}\right)\right) + R \quad (3.33)$$

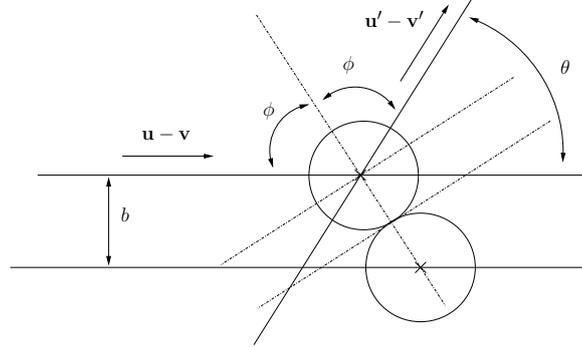
**Principe du calcul des coefficients de transport par la méthode de Chapman-Enskog :**

Le premier ordre du développement de Chapman-Enskog permet de retrouver les équations de continuité et par conséquent les coefficients de transport impliqués dans les équations de l'hydrodynamique.

Soit  $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)d\mathbf{r}d\mathbf{v}$  le nombre de particules situées dans l'élément de volume  $d\mathbf{r}d\mathbf{v}$  centré sur le point de coordonnées  $(\mathbf{r}, \mathbf{v})$  entre les instants  $t$  et  $t + dt$ . La densité  $f$  est solution de l'équation de Boltzmann :

$$\partial_t f + \mathbf{v}\vec{\nabla}_{\mathbf{r}}f + \frac{\mathbf{X}}{m}\vec{\nabla}_{\mathbf{v}}f = \int d\mathbf{u} \int d\Omega \sigma(\Omega)|\mathbf{u} - \mathbf{v}| (f(\mathbf{r}, \mathbf{v}', t)f(\mathbf{r}, \mathbf{u}', t) - f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)f(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t))$$

pour laquelle les particules considérées sont de masse  $m$  et peuvent être soumises à un champ de force  $\mathbf{X}$ . Les vitesses  $\mathbf{u}'$  et  $\mathbf{v}'$  désignent les vitesses précollisionnelles conduisant aux vitesses  $\mathbf{u}$  et  $\mathbf{v}$  après la collision.  $\sigma(\Omega)$  désigne la section efficace d'une collision entre deux particules de vitesses  $\mathbf{u}$  et  $\mathbf{v}$ .



Dans le cas d'une collision entre sphères dures, la section efficace différentielle de collision prend la forme :

$$\sigma(\Omega)d\Omega = 2\pi b db = \frac{\pi}{2} d^2 \sin\theta d\theta$$

où  $\theta$  est l'angle entre les vitesses relatives pré- et post-collisionnelles et  $d$  le diamètre d'une particule. En multipliant l'équation de Boltzmann par une quantité  $\psi$ , puis en intégrant sur  $\mathbf{v} \in \mathcal{R}$ , on retrouve l'équation d'évolution macroscopique de  $\psi$ . L'équation de continuité est ainsi obtenue pour  $\psi = m$  la masse d'une particule, l'équation de Navier-Stokes est obtenue pour  $\psi = m\mathbf{v}$  la quantité de mouvement d'une particule et l'équation de transport de l'énergie est obtenue pour  $\psi = \frac{1}{2}m\mathbf{v}^2$  l'énergie de la particule.

À l'ordre zéro du développement de Chapman-Enskog, la fonction de distribution est donnée par la distribution maxwellienne d'équilibre :

$$f^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = \rho(\mathbf{r}, t) \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{m\mathbf{v}^2}{2k_B T}}$$

Les équations d'évolution obtenues ne tiennent alors compte que du transport par convection car l'intégrale de collision s'annule à cet ordre. Les expressions des coefficients de transport sont obtenues en considérant l'ordre suivant du développement de Chapman-Enskog.

### 3.4.2 Constantes de réaction

Les expressions des constantes de réaction dépendent du modèle microscopique de collisions réactives retenu. Dans ce travail, le modèle de la ligne des centres, "line-of-centers model" est choisi. Dans le cas FKPP, une collision entre deux molécules  $A$  et  $B$  est réactive si la confi-

guration stérique au moment de l'impact est favorable, une telle situation est mesurée par le facteur stérique  $s_f$ , et si l'énergie cinétique mise en jeu dans la collision obéit à une condition qui dépend de l'énergie d'activation  $E_a$  de la réaction (voir l'encadré **Constante cinétique :**). Dans ces conditions, la constante cinétique  $k$  du terme réactif  $R_{FKPP} = k\rho_A(\rho - \rho_A)$  est donnée par [90] :

$$k = s_f 4\pi d^2 \sqrt{\frac{k_B T}{\pi m}} e^{-E_a/k_B T} \quad (3.34)$$

Dans le cas d'un mécanisme de type Schlögl la première réaction trimoléculaire s'interprète comme une étape bimoléculaire identique au mécanisme précédent mais réalisée dans le voisinage d'une seconde molécule  $A$ , cette condition est mesurée par la fraction molaire  $\rho_A/\rho$ . Ceci implique un premier terme de la forme  $k_1 \rho_A^2 (\rho - \rho_A)$  avec  $k_1 = k/\rho$ . La deuxième étape de ce mécanisme est une transformation spontanée de  $A$  en  $B$  se produisant avec une probabilité constante  $k_2$ . Le terme réactif de Schlögl prend la forme  $R_{Sch} = (k/\rho)\rho_A^2(\rho - \rho_A) - k_2\rho_A$ . Lorsque la densité du fluide nécessite de considérer une équation d'état comme celle de van der Waals, il est nécessaire de tenir compte du facteur  $Y_{vdW}$  [91, 88]. L'expression de la constante cinétique  $k$  est alors proportionnelle à  $Y_{vdw}$  et ceci implique une expression de la vitesse de propagation du front de FKPP isotherme faiblement perturbée par un ordre deux seulement en  $Y_{vdw}$  par rapport à son expression à très faible densité  $U_{FKPP} = 2\sqrt{k_0 D_0}$ .

**Constante cinétique :**

Le terme réactif macroscopique associé à une réaction bimoléculaire isotherme de type FKPP peut être obtenu dans le cas d'un milieu homogène et suffisamment dilué en écrivant l'équation de Boltzmann pour l'espèce  $A$  :

$$\partial_t f_A + \mathbf{v} \vec{\nabla} f_A = \left( \frac{\partial f_A}{\partial t} \right)_{coll.} + \left( \frac{\partial f_A}{\partial t} \right)_{reac.} \quad (3.35)$$

où les termes du membre de droite de cette équation (3.35) désignent l'intégrale de collision élastique :

$$\left(\frac{\partial f_A}{\partial t}\right)_{coll.} = \int (f_A(\mathbf{r}, \mathbf{v}', t)F(\mathbf{r}, \mathbf{u}', t) - f_A(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)F(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t)) |\mathbf{u} - \mathbf{v}| d\sigma_0 d\mathbf{u} \quad (3.36)$$

et l'intégrale de collision réactive :

$$\left(\frac{\partial f_A}{\partial t}\right)_{reac.} = \int (f_A(\mathbf{r}, \mathbf{v}', t) (F(\mathbf{r}, \mathbf{u}', t) - f_A(\mathbf{r}, \mathbf{u}', t))) |\mathbf{u} - \mathbf{v}| d\sigma^* d\mathbf{u} \quad (3.37)$$

La fonction de distribution totale  $F(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = f_A(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) + f_B(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$  est la somme des fonctions de distribution des particules  $A$  et  $B$ . Le milieu considéré étant homogène, aucune fonction de distribution ne dépend de  $\mathbf{r}$ , et le terme en  $\vec{\nabla} f_A$  est nul. La distribution totale des vitesses n'est pas perturbée par la réaction chimique isotherme et le système reste à l'équilibre mécanique. La fonction de distribution totale vaut donc  $F(\mathbf{v}, t) = \rho\psi_0(v)$ , où  $\psi_0(v) = (m/(2\pi k_B T))^{3/2} e^{-mv^2/(2k_B T)}$  est la fonction de distribution maxwellienne. Le modèle choisi est celui d'un gaz de sphères dures pour lequel la section efficace différentielle de collision élastique vaut  $d\sigma_0 = (\pi/2)d^2 \sin\theta d\theta$ , où  $\theta$  est l'angle de diffusion de la particule incidente dans le référentiel de la particule de vitesse  $\mathbf{v}$ , et  $d$  est le diamètre des particules. Le modèle de collision réactive choisi est celui décrit par le modèle de la ligne des centres ou 'line-of-centers model' [92] d'après lequel une collision est réactive si la condition sur la vitesse relative de collision suivante est satisfaite :

$$(\mathbf{u} - \mathbf{v}) \cdot \mathbf{e} \geq \sqrt{\frac{4E_a}{m}} \quad (3.38)$$

où  $\mathbf{e}$  désigne le vecteur unitaire orienté dans la direction reliant les deux centres des particules au moment de l'impact et  $E_a$  est l'énergie d'activation de la réaction. La section efficace de collision réactive vaut  $d\sigma^* = s_f H(|\mathbf{u} - \mathbf{v}| \sin(\theta/2) - \sqrt{4E_a/m}) d\sigma_0$  où  $s_f$  est le facteur stérique qui rend compte de la nécessité pour les deux particules d'être dans une configuration stérique favorable au moment de l'impact pour que la réaction puisse se faire, la fonction  $H()$  est la fonction de Heaviside. Le terme réactif macroscopique à l'ordre le plus bas est donné grâce à l'intégration de l'équation (3.35) sur toutes les vitesses  $\mathbf{v}$  avec le premier ordre d'approximation de la fonction de distribution de  $A$  qui est  $f_A^{(0)} = \rho_A(t)\psi_0(v)$  :

$$\int \partial_t \rho_A(t) \psi_0(v) d\mathbf{v} = \int \left(\frac{\partial f_A^{(0)}}{\partial t}\right)_{coll.} d\mathbf{v} + \int \left(\frac{\partial f_A^{(0)}}{\partial t}\right)_{reac.} d\mathbf{v} \quad (3.39)$$

Dans le terme de gauche, l'intégrale sur toutes les vitesses donne  $\partial_t \rho_A(t)$ . Dans le terme de droite, l'intégrale de collision élastique est nulle à l'ordre dominant. L'intégrale du terme de

collision réactive, notée  $R$ , s'exprime :

$$\int \left( \frac{\partial f_A^{(0)}}{\partial t} \right)_{\text{reac.}} d\mathbf{v} = \rho_A (\rho - \rho_A) s_f \frac{\pi d^2}{2} \times \int \psi_0(u') \psi_0(v') |\mathbf{u} - \mathbf{v}| H \left( |\mathbf{u} - \mathbf{v}| \sin(\theta/2) - \sqrt{4E_a/m} \right) \sin(\theta) d\theta d\mathbf{u} d\mathbf{v} \quad (3.40)$$

L'impulsion des particules étant conservée dans une collision réactive sans dégagement de chaleur, il est possible d'écrire  $\psi_0(u') \psi_0(v') = \psi_0(u) \psi_0(v)$ . L'intégration sur  $\theta$ ,  $\mathbf{u}$  et  $\mathbf{v}$  redonne le terme  $R_{FKPP}$  avec la constante de réaction  $k$  donnée en (3.34) [90].

### 3.4.3 Schéma numérique d'intégration

Le système d'équations aux dérivées partielles (3.1 -3.4) est résolu par une méthode de type Euler. L'évolution temporelle est discrétisée en pas de temps  $\Delta t$  et la variable discrète associée est notée  $n = t/\Delta t$ . Les variables à l'instant  $n+1$  sont obtenues à partir des variables et de leurs dérivées spatiales à l'instant  $n$ . Le milieu unidimensionnel dans lequel le front se propage est découpé en cellules de taille  $\Delta x$  repérées par la variable  $i = x/\Delta x$ . Les opérateurs différentiels utilisés sont au maximum d'ordre 2. Une expression discrétisée symétrique est choisie pour les opérateurs de dérivées premières  $\partial_x$ . Ainsi, pour la concentration en  $A$  :

$$\partial_x \rho_A(x, t) = \frac{1}{2\Delta x} (\rho_A(i+1, n) - \rho_A(i-1, n)) + O(\Delta x^2) \quad (3.41)$$

Les opérateurs de dérivées secondes sont donnés à l'ordre  $\Delta x^2$  par :

$$\partial_x^2 \rho_A(x, t) = \frac{1}{\Delta x^2} (\rho_A(i+1, n) + \rho_A(i-1, n) - 2\rho_A(i, n)) + O(\Delta x^2) \quad (3.42)$$

Dans le cas d'un système diffusif, la stabilité de ce schéma d'intégration dépend du rapport entre les pas de temps et d'espace et de la constante de diffusion [93]. Par exemple, pour le schéma

diffusif suivant :

$$\begin{aligned}\rho_A(i, n+1) &= \rho_A(i, n) + \frac{D\Delta t}{\Delta x^2} (\rho_A(i+1, n) + \rho_A(i-1, n) - 2\rho_A(i, n)) \\ &= \frac{D\Delta t}{\Delta x^2} \rho_A(i+1, n) + \frac{D\Delta t}{\Delta x^2} \rho_A(i-1, n) + \left(1 - 2\frac{D\Delta t}{\Delta x^2}\right) \rho_A(i, n)\end{aligned}$$

le fait que la concentration est une quantité positive impose que tous les coefficients de la somme sont positifs. Il ressort de cette analyse la condition nécessaire suivante sur  $\Delta x$ ,  $\Delta t$  et  $D$  :

$$1 - 2\frac{D\Delta t}{\Delta x^2} \geq 0 \quad (3.43)$$

De plus, tous les coefficients situés devant les termes de dérivées premières doivent être inférieurs à l'unité. Les valeurs choisies pour tous les coefficients de transport satisfaisant au mieux ces conditions sont données dans [78] et [81]. La consistance et la stabilité du schéma sont testées numériquement sur le très grand nombre de pas d'intégration nécessaire pour atteindre l'état de propagation stationnaire recherché. Le milieu dans lequel le front se propage est censé être un milieu infini. La méthode utilisée pour rendre compte d'une telle condition consiste à agrandir le milieu dès que ses extrémités commencent à être perturbées. Un test est effectué à chaque instant sur les cellules situées en  $i = 100$  et en  $i = L/\Delta x - 100$  où  $L/\Delta x$  désigne le nombre total de cellules dans le système à cet instant. Si les variables qui définissent l'état du système en l'un de ces points diffèrent de leurs valeurs initiales, le milieu est agrandi d'une cellule à l'extrémité correspondante. Le problème étudié est celui de la propagation d'un front chimique exothermique et le milieu est initialement à l'équilibre mécanique ( $\rho(x, t = 0) = \rho_0$ ,  $u(x, t = 0) = 0$ ,  $T(x, t = 0) = T_0$ ), mais présente une inhomogénéité chimique en  $x = 0$ . Le demi-espace négatif est occupé par l'état stable  $\rho_A(x \leq 0, t = 0) = \rho_0$  pour le modèle de FKPP et  $\rho_A(x \leq 0, t = 0) = \rho_{A0}^{(2)}$  pour le modèle de Schlögl, tandis que le demi-espace positif est occupé

par l'état  $\rho_A(x \geq 0, t = 0) = 0$  instable pour le modèle de FKPP et stable pour le modèle de Schlögl. Le front chimique situé initialement à l'interface entre les deux demi-espaces est ainsi amené à se propager dans la direction des  $x$  positifs. Les valeurs des paramètres choisies pour mener ces intégrations numériques sont une température initiale  $k_B T_0 = 1$ , une masse de particule  $m = 1$ , un facteur stérique  $s_f = 1$ , un pas de temps  $\Delta t = 10^{-2}$  et une taille de cellule spatiale  $\Delta x = 1$ . Pour le modèle de FKPP [78], la densité initiale est choisie égale à  $\rho_0 = 20$  et la section de collision  $\pi d^2 = 0.00794$ . Pour le modèle de Schlögl [78], la densité initiale vaut  $\rho_0 = 40$ , la section de collision  $\pi d^2 = 0.001$  et la constante cinétique  $k_2 = 10^{-3}$ . Pour cette faible valeur de  $k_2$ , l'état le plus stable du modèle de Schlögl  $\rho_{A0}^{(2)}$  est proche de la densité totale  $\rho$ , de telle sorte que la quantité de chaleur réduite  $Q^*$  introduite dans les relations de Rankine-Hugoniot est proche de la chaleur  $Q$  dégagée par la réaction.

## 3.5 Exothermicité faible

### 3.5.1 Propagation subsonique

Pour les deux modèles de réactions chimiques considérés, la vitesse de propagation du front réactif décroît lorsque l'énergie d'activation  $E_a$  de la réaction chimique exothermique augmente, c'est-à-dire lorsque la constante cinétique  $k$  du modèle FKPP ou  $k_1$  du modèle de Schlögl diminue, comme le montrent les équations (2.4) et (2.11). Ainsi la propagation du front chimique est subsonique pour des valeurs suffisamment grandes de l'énergie d'activation  $E_a$ . Dans un gaz parfait [78], les valeurs de l'énergie d'activation choisies qui conduisent à un front réactif subsonique sont  $E_a = 1.65k_B T_0$  pour le front de FKPP et  $E_a = 0.1k_B T_0$  pour le front de Schlögl. Les figures 3.6(a) et 3.6(b) donnent respectivement les différents profils des variables réduites pour la vitesse,  $u(x, t)/(k_B T_0/m)^{1/2}$ , la température,  $(T(x, t) - T_0)/T_0$  et la concentration en

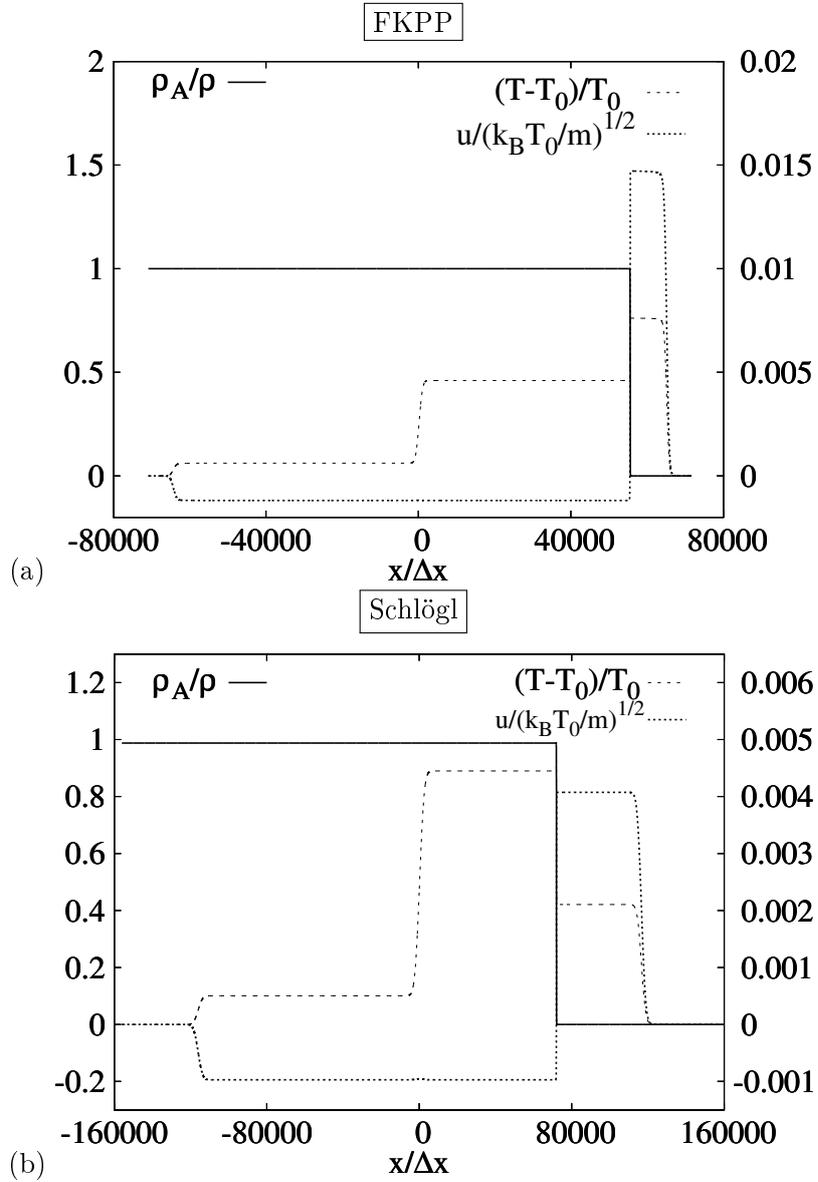


FIGURE 3.6 – Profils de concentration,  $\rho_A/\rho$  en trait plein (échelle des ordonnées à gauche), de vitesse,  $u/(k_B T_0/m)^{1/2}$  en trait pointillé court, et de température,  $(T - T_0)/T_0$  en trait pointillé long (échelle des ordonnées à droite), pour des fronts chimiques exothermiques dégageant une quantité de chaleur  $Q = 10^{-2} k_B T_0$ . Pour le front de FKPP en (a) le choix de l'énergie d'activation est  $E_a = 1.65 k_B T_0$  et le temps d'intégration correspond à  $5 \times 10^6$  pas de temps  $\Delta t$ . Pour le front de Schlögl en (b)  $E_a = 0.1 k_B T_0$  et le temps d'intégration vaut  $9 \times 10^6 \Delta t$ .

$A$ ,  $\rho_A(x,t)/\rho(x,t)$ , après l'intégration de  $5 \times 10^6$  pas de temps pour le modèle de FKPP et de  $9 \times 10^6$  pas de temps pour le modèle de Schlögl. La position de l'interface réactive est donnée par le saut de concentration de  $A$  qui sépare nettement à cette échelle le milieu vers lequel le front chimique se propage et où il n'y a pas de molécules  $A$ ,  $\rho_A/\rho = 0$ , du milieu situé à l'arrière du front chimique constitué exclusivement de  $A$  dans le cas de FKPP,  $\rho_A/\rho = 1$ , et d'un mélange de  $A$  et de  $B$  dans le cas de Schlögl,  $\rho_A/\rho = \rho_{A0}^{(2)}/\rho$ . À l'avant de cette interface réactive, des sauts de température, de vitesse et de densité se propagent vers la droite. Ces sauts sont associés à un front thermique qui permet la dissipation de la chaleur produite par la réaction vers les  $x$  positifs et qui se déplace à la vitesse du son, c'est-à-dire plus rapidement que le front chimique pour les valeurs des paramètres considérés. À l'arrière de l'interface réactive, un autre saut de température et de densité se propage lentement vers la gauche. Il est issu de la discontinuité de concentration introduite initialement. Enfin, un dernier front thermique se propage vers la gauche à la vitesse du son et permet la dissipation de la chaleur vers les  $x$  négatifs. Cette structure propagative à plusieurs fronts, liée à la propagation de l'interface réactive, est observée dans les deux cas de fronts chimiques se propageant soit vers un état instable dans le cas de FKPP, soit vers un état stable dans le cas de Schlögl.

Plusieurs fronts non-réactifs accompagnent la propagation du front de réaction-diffusion exothermique. Le diagramme de Clapeyron de cette structure permet d'interpréter les différents types de front rencontrés.

**Courbes remarquables d'un diagramme de Clapeyron :**

Les relations de Rankine-Hugoniot (3.8-3.10) permettent d'établir des lois d'évolution de la pression  $p$  en fonction du volume  $1/\rho$  pour un front se propageant vers un milieu dans lequel

la pression est notée  $p_1$  et la densité  $\rho_1$ , laissant derrière lui un milieu  $(p_2, \rho_2)$ . En reprenant les notations de [71] le flux de masse est noté  $j \equiv \rho_1 v_1 = \rho_2 v_2$  et l'équation de la droite, dite de Rayleigh-Michelson, s'écrit en tenant compte de la conservation de la masse (3.8) et de la conservation de la quantité de mouvement (3.9) :

$$p = p_1 + mj^2 \left( \frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho} \right) \quad (3.44)$$

La conservation de l'énergie, donnée par l'expression (3.10) dans un gaz parfait, associée à l'équation d'état du gaz parfait (3.16), permet de construire grâce aux deux premières relations de Rankine-Hugoniot, (3.8) et (3.9), l'équation de l'adiabatique de choc lorsque le front considéré ne contient pas d'interface réactive ni de dégagement de chaleur :

$$p = p_1 \frac{\frac{1}{2\rho} - \frac{\rho_1}{2}}{\frac{1}{2\rho_1} - \frac{\rho}{2}} \quad (3.45)$$

L'état du fluide de part et d'autre d'une onde de choc satisfait à la fois la conservation de la masse et de la quantité de mouvement, et ces deux conditions sont vérifiées sur les points d'intersection entre l'adiabatique de choc et la droite de Rayleigh-Michelson, voir les points d'intersections de la droite et de la courbe en trait plein sur la figure 3.7. À l'avant de l'onde de choc, au point  $(p_1, 1/\rho_1)$ , la pente de l'adiabatique de choc est plus grande que celle de la droite de Rayleigh-Michelson en valeur absolue. La pente de l'adiabatique de choc est donnée en valeur absolue par  $|\partial p / \partial(1/\rho)| = \rho^2 |\partial p / \partial \rho|$ . Pour une faible perturbation isentropique autour de l'état défini par  $(p_1, 1/\rho_1)$ , la pente de l'adiabatique de choc vaut  $\rho_1^2 c_1^2$ , et celle de la droite de Rayleigh-Michelson vaut  $\rho_1^2 v_1^2$ . L'inégalité permet de conclure que l'écoulement du fluide devant l'onde de choc est supersonique dans le référentiel de l'onde,  $v_1 \geq c_1$ . Un raisonnement identique au point  $(p_2, 1/\rho_2)$  situé en arrière de l'onde de choc permet de conclure que l'écoulement du fluide derrière l'onde de choc est subsonique dans le référentiel de l'onde,  $v_2 \leq c_2$ . Cette remarque implique qu'une succession de deux ondes de chocs associées à deux sauts positifs de pression se propageant dans le même sens est impossible. En effet, dans l'intervalle séparant les deux ondes de chocs, la vitesse d'écoulement du fluide devrait être à la fois subsonique dans le référentiel de la première onde de choc, et supersonique dans le référentiel de la seconde. Ceci imposerait alors une vitesse de propagation de l'onde de derrière supérieure à la vitesse de propagation de l'onde de devant, l'onde de choc de derrière rattrapant celle de devant.

Lorsque le front contient une interface réactive exothermique avec un dégagement de chaleur  $Q^*$ , l'équation est celle de la courbe de Crussard et devient :

$$p = \frac{p_1 \left( \frac{1}{2\rho} - \frac{\rho_1}{2} \right) - Q^*}{\frac{1}{2\rho_1} - \frac{\rho}{2}} \quad (3.46)$$

Enfin, lorsque le flux de masse est nul,  $j = 0$ , le front considéré est une discontinuité tangentielle ou discontinuité de contact pour laquelle  $p_1 = p_2$ . Un tel front donne sur le diagramme de

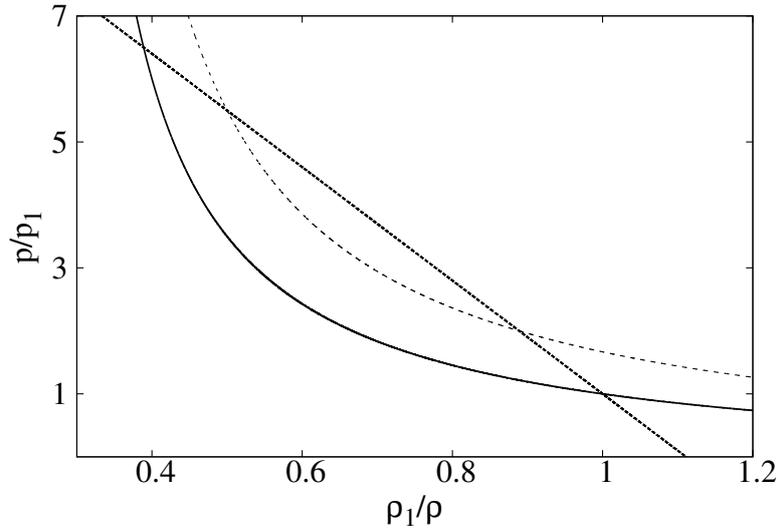


FIGURE 3.7 – Diagramme de Clapeyron représentant la droite de Rayleigh-Michelson (en pointillé court), l’adiabatique de choc (en trait plein) et la courbe de Crussard (en trait pointillé long) pour un gaz parfait initialement à la pression  $p_1$  et de la densité  $\rho_1$ , pour un flux de masse  $j = 3\sqrt{p_1/(m\rho_1)}$  et une quantité de chaleur  $Q^* = p_1/\rho_1$ .

Clapeyron une droite horizontale traduisant la transformation isochore :

$$p = p_1 \tag{3.47}$$

La figure 3.7 illustre plusieurs types de front se propageant dans un gaz parfait de pression  $p_1$  et de densité  $\rho_1$ . La propagation d’une onde de choc vérifie la relation donnée par l’adiabatique de choc qui est la courbe tracée en trait plein. Cette courbe relie entre eux tous les points  $(1/\rho, p)$  désignant l’état  $p_2 = p$  et  $\rho_2 = \rho$  du fluide situé à l’arrière de l’onde de choc se propageant dans un gaz parfait. La courbe de Crussard tracée en trait pointillé long relie entre eux tous les points  $(1/\rho, p)$  accessibles après le passage d’un front chimique exothermique. Les deux points d’intersection entre la courbe de Crussard et la droite de Rayleigh-Michelson donnent les deux seuls états possibles du fluide à l’arrière du front chimique. Enfin, une discontinuité tangentielle serait représentée par une droite horizontale reliant les états isochores accessibles après la transformation [3, 4, 94].

Les figures 3.8(a) et 3.8(b) donnent respectivement les diagrammes de Clapeyron pour les propagations subsoniques des fronts de type FKPP et de type Schlögl. Les fronts sont numérotés de (1) à (4) de la droite vers la gauche sur le profil spatial. Il est intéressant de remarquer que les deux fronts thermiques (1) et (4) situés de part et d’autre du profil spatial sont

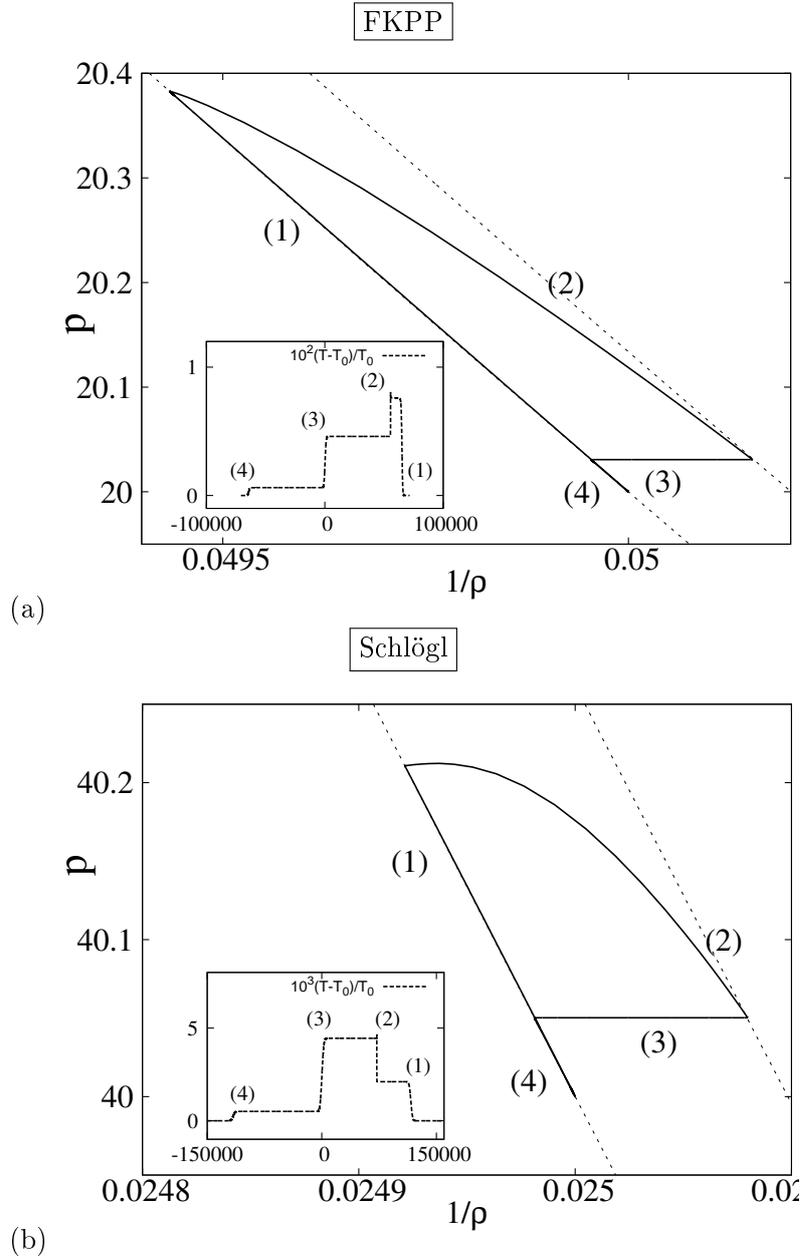


FIGURE 3.8 – (a) Diagramme de Clapeyron  $p, 1/\rho$  de la propagation d'un front de type FKPP après intégration sur  $5 \times 10^6$  pas de temps  $\Delta t$  avec une énergie d'activation  $E_a = 1.65k_B T_0$  et une quantité de chaleur dégagée  $Q = 10^{-2}k_B T_0$ . (b) idem pour un front de Schlögl après  $9 \times 10^6$  pas d'intégration  $\Delta t$ , avec une énergie d'activation  $E_a = 0.1k_B T_0$ . Les profils de température réduite  $(T - T_0)/T_0$  sont indiqués en trait pointillé long. Les indications de (1) à (4) permettent de repérer les fronts sur le diagramme de Clapeyron et sur le profil spatial. Les courbes en trait pointillé court donnent l'adiabatique de choc (à gauche) et la courbe de Crussard (à droite).

deux ondes de chocs qui correspondent à la même adiabatique de choc passant par le point  $(p_0 = 20,1/\rho_0 = 0.05)$  dans le cas du modèle de FKPP et par le point  $(p_0 = 40,1/\rho_0 = 0.025)$  dans le cas du modèle de Schlögl. L'interface réactive exothermique (2), associée aux sauts de température, de vitesse d'écoulement, de densité et de concentration, forme un front de flamme. Ce front, se propageant dans un milieu perturbé par le passage de l'onde de choc (1), est associé à l'arc de courbe (2) des figures 3.8(a) et (b). Ce front (2) relie l'adiabatique de choc, eq. (3.45), et la courbe de Crussard, eq. (3.46). Ces deux courbes tracées en pointillés sur les figures 3.8(a) et 3.8(b) semblent parallèles et l'arc de courbe (2) relie les points d'intersection entre chacune de ces deux courbes et la droite de Rayleigh-Michelson qui n'a pas été tracée pour des raisons de lisibilité. Enfin, l'adiabatique de choc issue de l'état obtenu à l'arrière du front de flamme ne permet pas d'atteindre l'état non perturbé situé en  $-\infty$ . C'est pourquoi le système passe d'abord à travers une discontinuité tangentielle, front (3), avant de croiser l'adiabatique de choc correspondant à l'onde de choc (4) permettant d'atteindre l'état non perturbé  $(p_0,1/\rho_0)$ .

### 3.5.2 Propagation supersonique

Avec des valeurs très faibles de l'énergie d'activation  $E_a$  le front réactif se propage très rapidement et peut même se déplacer avec une vitesse supersonique relativement au milieu. Ainsi dans un gaz parfait, un front de type FKPP peut être supersonique si l'énergie d'activation  $E_a \leq \ln(18/5)k_B T_0$ . Ce n'est pas le cas d'un front de Schlögl pour lequel  $U_{Sch} \leq U_{son}^{GP}, \forall E_a \geq 0$ . Mais la formule (3.25) déterminant la vitesse du son dans un fluide de van der Waals  $U_{son}^{vdW}$  ainsi que le diagramme de la figure 3.5 montrent que, sous certaines conditions de densité et de pression, un fluide de van der Waals peut avoir une vitesse du son  $U_{son}^{vdW*}$  suffisamment faible

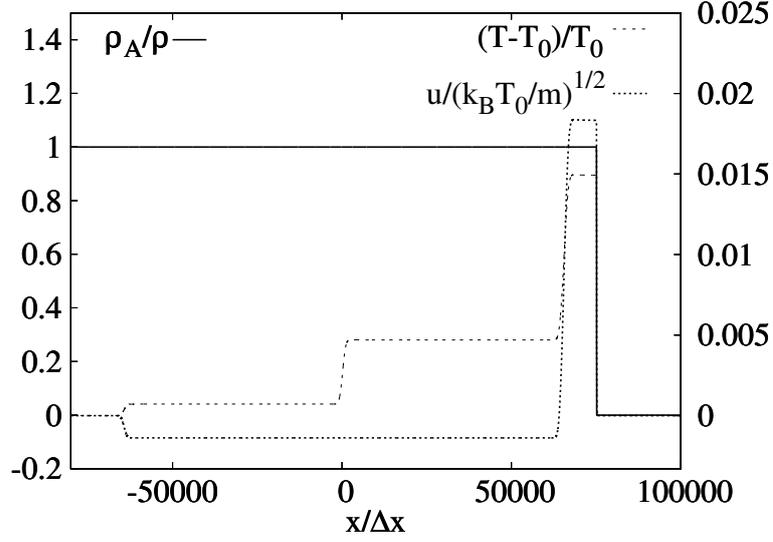


FIGURE 3.9 – Même légende que sur la figure 3.6 pour un front de type FKPP après  $5 \times 10^6$  pas de temps avec une énergie d'activation  $E_a = 0.1k_B T_0$  et une quantité de chaleur dégagée  $Q = 10^{-2}k_B T_0$ .

pour obtenir des vitesses de propagation d'un front de Schlögl supérieure à  $U_{son}^{vdW*}$ . Les résultats concernant la propagation d'un front de Schlögl dans un fluide de van der Waals dans des conditions de température et de densité convenablement choisies sont donc analogues au cas de la propagation d'un front FKPP exothermique supersonique dans un gaz parfait.

La figure 3.9 représente les profils des variables hydrodynamiques réduites  $(u(x, t)/(k_B T_0/m)^{1/2})$  et  $(T(x) - T_0)/T_0$  et chimique adimensionnée  $(\rho_A(x, t)/\rho(x, t))$  d'un front de type FKPP après  $5 \times 10^6$  pas de temps lorsque la vitesse de propagation du front chimique  $U_{FKPP}$  est supérieure à la vitesse du son  $U_{son}^{GP}$ . Le front chimique se déplace vers la droite plus rapidement que n'importe quel front non-réactif. Ainsi, le saut de concentration en  $A$ , qui marque la position de l'interface réactive, est situé devant l'onde de raréfaction, qui apparaît sur la figure comme une diminution

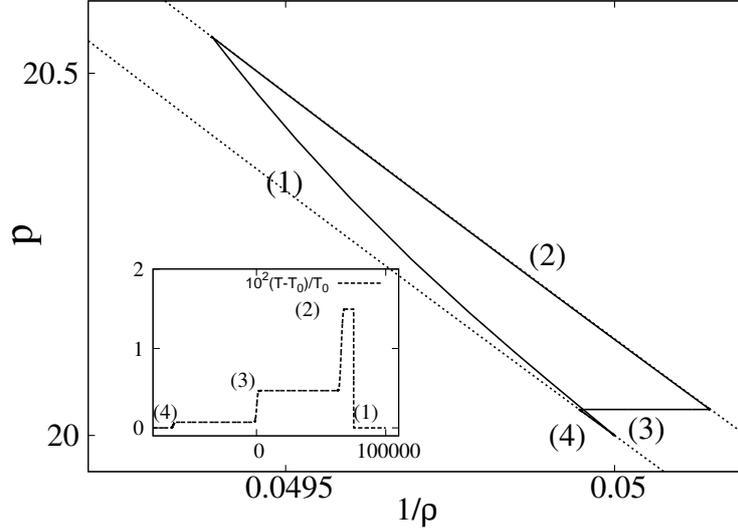


FIGURE 3.10 – Même légende que sur la figure 3.8(a) avec une énergie d'activation  $E_a = 0.1k_B T_0$ .

rapide de la vitesse d'écoulement et de la température. Cette onde de raréfaction se différencie d'une onde de choc par une évolution spatio-temporelle autosimilaire : la dépendance en  $x$  et  $t$  de l'onde est décrite par une variable  $\zeta = x/t$ . Les propagations de la discontinuité tangentielle et de l'onde de choc dissipant la chaleur produite vers les  $x$  négatifs ne sont pas affectées par la modification de la structure des deux premiers fronts.

La représentation sur le diagramme de Clapeyron de la structure spatio-temporelle obtenue est modifiée par rapport au cas subsonique précédent. Le premier front de propageant vers la droite contient désormais l'interface réactive. Sur la figure 3.10, l'arc représentant ce front (1) s'étend de l'état initial non perturbé ( $p_0 = 20, 1/\rho_0 = 0.05$ ) vers l'intersection entre la courbe de Crussard eq. (3.46), représentée par la courbe en pointillé court la plus à droite, et la droite de

Rayleigh-Michelson eq. (3.44), cette droite n'ayant pas été représentée pour faciliter la lisibilité de la figure. Le front (2) correspond à une onde de raréfaction. Dans le cas d'une onde de raréfaction, les lois de conservation sont obtenues en introduisant dans les équations de continuité la variable  $\zeta = x/t$ . Cependant, les expressions de ces lois de conservation ne font plus disparaître les flux entre deux points  $_1$  et  $_2$  de l'onde autosimilaire comme dans le cas des relations de Rankine-Hugoniot (3.8-3.10). Enfin, comme précédemment, le fluide retourne vers l'état non perturbé tout d'abord à travers une transformation isochore, (3), puis par l'intermédiaire d'une dernière onde de choc, (4), se propageant vers la gauche, l'adiabatique de choc étant représentée par la courbe en pointillé court la plus à gauche.

### 3.6 Évolution de la vitesse de propagation

Les figures 3.2 et 3.4 montrent respectivement les domaines du plan  $(\log_{10}(Q^*/k_B T_0), U_{Front}/\sqrt{k_B T_0})$  inaccessibles à la propagation stationnaire d'un front chimique exothermique dans le cas d'un gaz parfait et dans le cas d'un fluide de van der Waals. Les intervalles  $]U_{GP,-}, U_{GP,+}[$  et  $]U_{vdW,-}, U_{vdW,+}[$  s'élargissent à mesure que la quantité de chaleur  $Q$  dégagée par la réaction augmente. Les bornes inférieures  $U_-$  de ces intervalles sont calculées sous l'approximation grossière selon laquelle le milieu dans lequel l'interface réactive se propage n'est pas perturbé. Ceci n'est pas valable lorsque la vitesse du front chimique est subsonique et que celui-ci est alors précédé par une onde de choc qui laisse derrière elle un plateau décrit par des variables largement déterminées par  $Q^*$ . Néanmoins, les valeurs proposées pour  $U_{GP,-}$  et  $U_{vdW,-}$  donnent une idée de l'évolution de l'intervalle avec  $Q^*$ . L'évolution de la vitesse de propagation

d'un front chimique exothermique en fonction de  $Q^*$  peut être évaluée à l'ordre dominant en  $Q^*$  dans le cas d'une réaction de type FKPP supersonique car l'interface réactive se propage alors dans un milieu non perturbé. Si on admet, par une analyse de stabilité linéaire, que la vitesse est déterminée dans la partie du front où la concentration de  $A$  reste proche de zéro et appelée 'leading edge', la vitesse de propagation de l'interface reste constante et égale à  $U_{FKPP}$ . Dans le cas d'un gaz parfait, la condition  $U_{FKPP} \geq U_{son}^{GP}$  conduit à  $E_a \leq \ln(18/5)k_B T_0$  d'après l'eq. (2.4), avec l'expression du coefficient de transport  $D_0$  donnée par (3.28) et l'expression de la constante cinétique  $k$  donnée par (3.34) avec un facteur stérique  $s_f = 1$ . La vitesse de propagation de l'interface réactive est alors indépendante de la valeur de  $Q^*$  tant que la borne supérieure de l'intervalle interdit  $U_{GP,+}(Q^*)$  ou  $U_{vdW,+}(Q^*)$  reste inférieure à  $U_{FKPP}$ . Lorsque la vitesse du front chimique exothermique est subsonique, l'interface réactive se propage dans un milieu perturbé par rapport à l'état initial avec une température  $T_1 \geq T_0$ . La vitesse de propagation du front de réaction définie à partir des constantes cinétiques  $k$ , eq. (3.34), pour une réaction de type FKPP est donc perturbée. On peut évaluer grossièrement cette perturbation par :

$$\frac{U_{FKPP}(T_1)}{U_{FKPP}(T_0)} \simeq \sqrt{\frac{k(T_1)}{k(T_0)}} = e^{\frac{1}{2}E_a \left( \frac{1}{k_B T_0} - \frac{1}{k_B T_1} \right)}$$

Ainsi comme  $T_1 \geq T_0$ , la vitesse de propagation stationnaire de l'interface réactive subsonique est plus élevée que dans le cas isotherme :  $U_{FKPP}(T_1) \geq U_{FKPP}(T_0)$ . Pour une réaction de type Schlögl la vitesse de propagation du front réactif dépend de l'ensemble du profil et non pas seulement du 'leading edge'. Qualitativement, la vitesse de propagation  $U_{Sch}$  augmente avec  $Q^*$ . Ainsi l'élargissement avec  $Q^*$  des intervalles  $]U_{GP,-}, U_{GP,+}[$  et  $]U_{vdW,-}, U_{vdW,+}[$  associé à la croissance de la vitesse subsonique de propagation du front, ou bien associé à l'invariance de la vitesse supersonique de propagation conduirait à des vitesses de propagation de l'interface

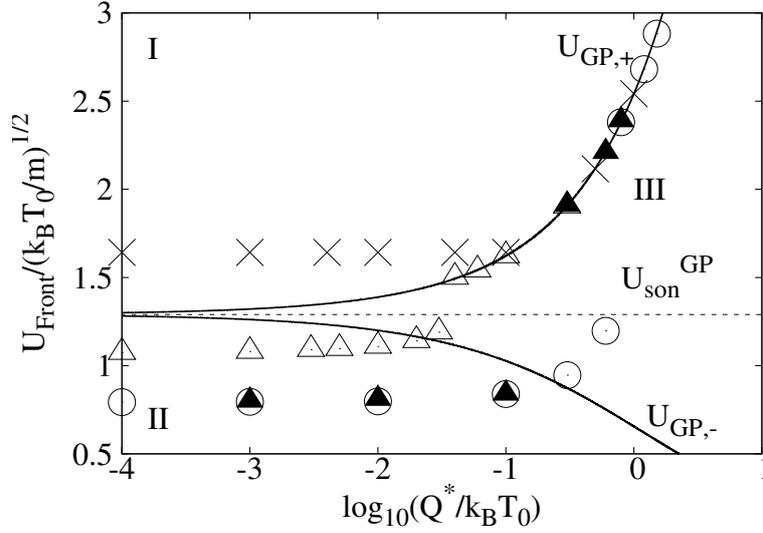


FIGURE 3.11 – Diagramme représentant les domaines de propagation supersonique (I), de propagation subsonique (II) et de propagation non stationnaire (III) pour un gaz parfait. Les courbes en trait plein  $U_{GP,+}$  et  $U_{GP,-}$  marquent respectivement les frontières entre les domaines (I) et (III) et entre les domaines (II) et (III). La droite en trait pointillé court marque la valeur de la vitesse du son dans le milieu à la température  $T_0$ . Les croix donnent la valeur des vitesses adimensionnées  $U_{Front}/\sqrt{k_B T_0/m}$  en fonction du logarithme de la quantité de chaleur réduite  $\log_{10}(Q^*/k_B T_0)$  pour une réaction de type FKPP avec une énergie d'activation  $E_a = 0.8k_B T_0$ . Les triangles donnent la valeur des vitesses adimensionnées pour une réaction de type FKPP avec une énergie d'activation  $E_a = 1.65k_B T_0$  (triangles vides), et  $E_a = 2.255k_B T_0$  (triangles pleins). Les cercles donnent la valeurs des vitesses adimensionnées pour une réaction de type Schlögl avec une énergie d'activation  $E_a = 0.1k_B T_0$ .

réactive incompatibles avec une propagation stationnaire du front de réaction si une transition n'était pas observée.

La vitesse de propagation de l'interface réactive est obtenue par résolution numérique des équation (3.30-3.33), en déterminant le nombre de cellules spatiales traversées par l'interface pendant un nombre de pas de temps fixé. La figure 3.11 montre l'évolution de la vitesse de propagation de fronts de réaction de type FKPP (croix et triangles) et de type Schlögl (cercles)

dans un gaz parfait lorsque la quantité de chaleur dégagée par la réaction augmente. La vitesse supersonique (croix) est en effet constante pour les faibles valeurs de  $Q^*$ . Pour ces mêmes valeurs de  $Q^*$ , les exemples de propagation subsonique (triangles et cercles) montrent une faible augmentation de la vitesse de propagation de l'interface réactive. Cette augmentation provient de la dépendance avec  $Q^*$  de la température sur le plateau situé entre l'onde de choc et l'interface réactive. Ainsi pour les faibles exothermicités, la vitesse de propagation est principalement déterminée par l'énergie d'activation des réactions considérées. Au-delà d'une valeur critique  $Q_c^*(E_a)$  de la quantité de chaleur, qui dépend de l'énergie d'activation, une transition est observée. La vitesse de propagation est alors donnée par la borne supérieure du domaine de propagation stationnaire interdit. Quel que soit le type de front d'onde chimique se propageant entre un état stable et un état instable, de type FKPP, ou bien entre deux états stables, de type Schlögl, lorsque la quantité de chaleur dégagée par la réaction devient suffisamment importante, il y a une transition dans le comportement de la vitesse de propagation. Celle-ci n'est plus déterminée par la chimie mais par la physique du phénomène à travers les lois de conservation de Rankine-Hugoniot (3.8-3.10) et l'équation d'état du milieu dans lequel le front se propage. La sélection de la branche supérieure,  $U_+ = U_{GP,+}$  ou  $U_+ = U_{vdW,+}$ , marginalement stable est connue dans le domaine de la combustion sous le nom de critère de Chapman-Jouguet. Les figures 3.12(a) et 3.12(b) montrent cette transition dans le cas d'un fluide de van der Waals critique (a) et supercritique (b).

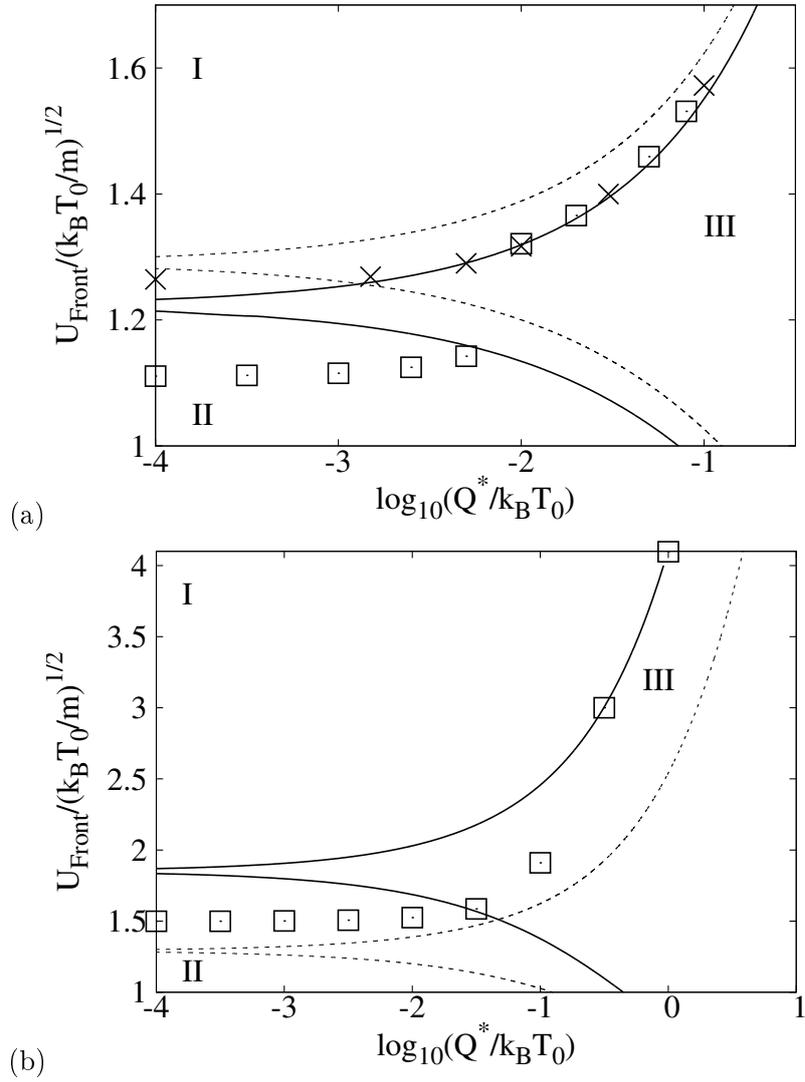


FIGURE 3.12 – Même légende que sur la figure 3.11 pour un fluide de van der Waals (a) en phase critique (isobutène à la température  $T_0 = T_c$  et densité  $\rho_0 = 0.63\rho_c$ ), (b) en phase supercritique (isobutène à la température  $T_0 = 2T_c$  et densité  $\rho_0 = 1.23\rho_c$ ). Les frontières entre les différents domaines de propagation sont tracées en trait plein et dans le cas d'un gaz parfait sont rappelées en pointillés longs. Dans (a), les croix représentent la vitesse de propagation adimensionnée  $U_{Front}/\sqrt{k_B T_0/m}$  en fonction du logarithme de la quantité de chaleur réduite  $\log_{10}(Q^*/k_B T_0)$  pour une réaction de type FKPP avec une énergie d'activation  $E_a = 1.34k_B T_0$  et les carrés vides représentent la vitesse de propagation adimensionnée pour un front de type FKPP avec une énergie d'activation  $E_a = 1.6k_B T_0$ . Dans (b), les carrés vides représentent la vitesse de propagation avec une énergie d'activation  $E_a = k_B T_0$ .

### 3.7 Exothermicité forte

Lorsque la quantité de chaleur  $Q^*$  dégagée par la réaction dépasse la valeur critique notée  $Q_c^*(E_a)$  la vitesse de propagation de l'onde chimique est marginalement stationnaire. Les profils des variables hydrodynamiques qui dessinent la structure spatio-temporelle accompagnant la propagation de l'interface réactive sont donnés sur les figures 3.13(a) et 3.13(b). L'interface réactive est la première interface rencontrée se propageant vers la droite, sa vitesse étant égale à la borne supérieure de l'intervalle interdit  $U_{GP,+} \geq U_{son}^{GP}$  pour un gaz parfait et  $U_{vdW,+} \geq U_{son}^{vdW}$  pour un fluide de van der Waals.

Cette interface stationnaire n'est pas suivie par un plateau mais directement par une onde de raréfaction non-stationnaire. Cette onde non-stationnaire s'étend entre l'interface réactive à l'avant, se propageant à la vitesse  $U_{GP,+}$  ou  $U_{vdW,+}$  selon le milieu considéré, et le plateau situé à l'arrière. Vers la gauche, se propagent deux fronts, l'un étant la discontinuité tangentielle déjà rencontrée dans les cas de fronts de flamme subsoniques et supersoniques, l'autre étant l'onde de choc qui propage vers les  $x$  négatifs la chaleur dégagée par la réaction. L'ensemble du profil spatial observé sur la branche  $U_{GP,+}$  ou  $U_{vdW,+}$  pour le modèle de FKPP ressemble à celui observé pour le modèle de Schlögl. Le diagramme de Clapeyron de ce type de propagation est représenté sur la figure 3.14. L'interface réactive notée (1) relie le point  $(p_0, 1/\rho_0)$  avec l'intersection entre la droite de Rayleigh-Michelson et la courbe de Crussard. Lorsque la quantité de chaleur devient suffisamment élevée la droite de Rayleigh-Michelson et la courbe de Crussard sont tangentes en un point appelé point de Chapman-Jouguet [3, 71, 4, 94]. Ce type d'onde de détonation, satisfaisant le critère de Chapman-Jouguet, est suivie de l'onde de raréfaction

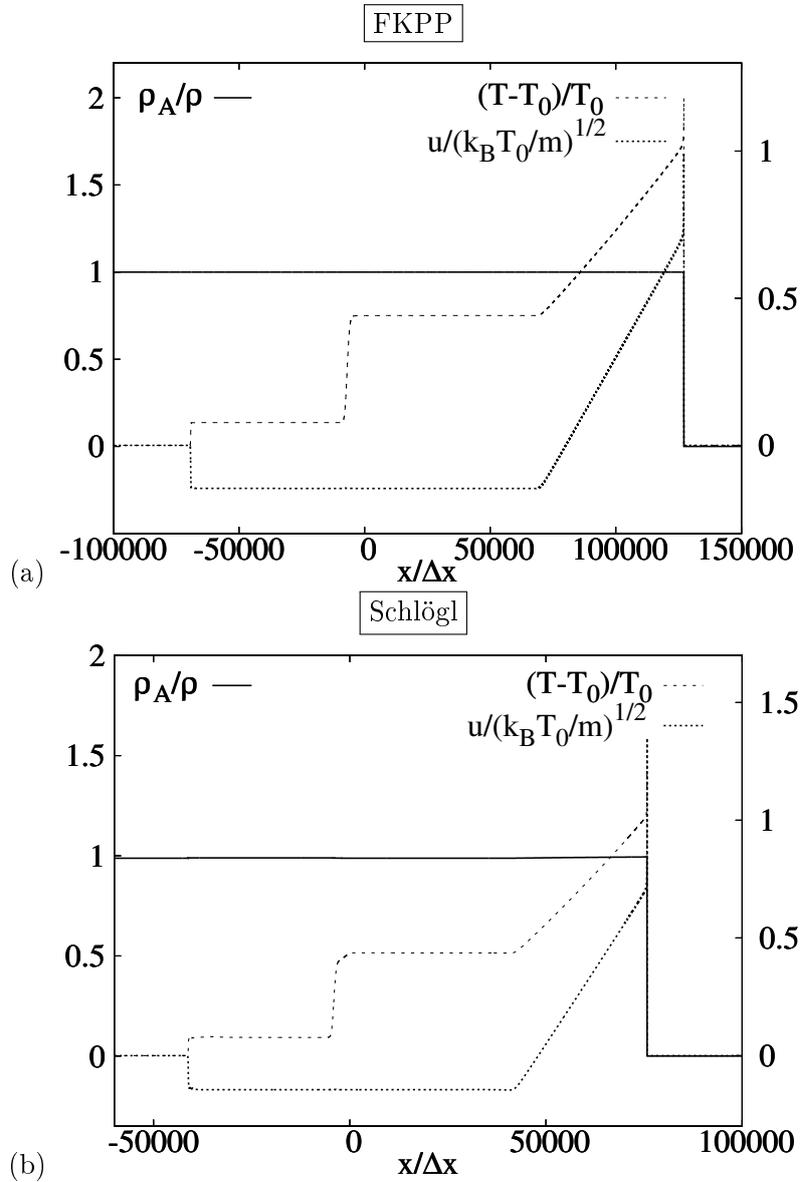


FIGURE 3.13 – Profils de concentration réduite  $\rho_A/\rho$  (trait plein), de température réduite  $(T - T_0)/T_0$  (trait pointillé long) et de vitesse d'écoulement adimensionnée  $u/(k_B T_0/m)^{1/2}$  (trait pointillé court) dans un gaz parfait avec une quantité de chaleur dégagée  $Q = k_B T_0$  pour (a) un front de type FKPP après  $5 \times 10^6$  pas de temps  $\Delta t$  avec une énergie d'activation  $E_a = k_B T_0$  et pour (b) un front de type Schlögl après  $18 \times 10^6$  pas de temps  $\Delta t$  avec une énergie d'activation  $E_a = 0.1 k_B T_0$

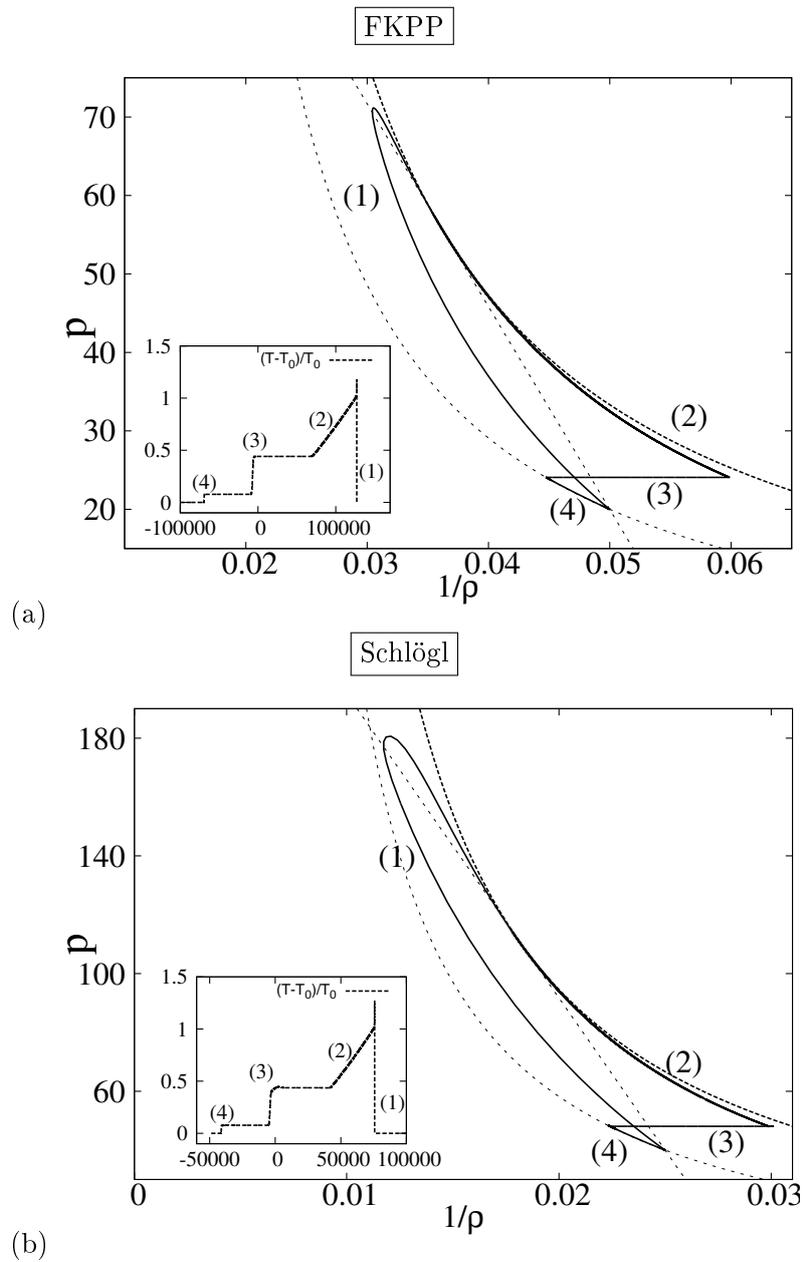


FIGURE 3.14 – Diagrammes de Clapeyron d’un front chimique exothermique avec une quantité de chaleur dégagée  $Q = k_B T_0$  dans un gaz parfait pour (a) une réaction de type FKPP avec une énergie d’activation  $E_a = k_B T_0$  après  $5 \times 10^6$  pas de temps  $\Delta t$  et pour (b) une réaction de type Schlögl après  $18 \times 10^6$  pas de temps  $\Delta t$ . Les fronts et interfaces sont numérotés de (1) à (4). Les adiabatiques de choc dans le milieu non perturbé sont tracées en trait pointillé long et longent l’arc de courbe noté (4). Les courbes de Crussard, tracées en trait pointillé court, sont tangentes à la droite de Rayleigh-Michelson issue du point  $(p_0 = 20k_B T_0/\rho_0, \text{ et } 1/\rho_0)$  en (a) et du point  $(p_0 = 40k_B T_0/\rho_0, \text{ et } 1/\rho_0)$  en (b).

autosimilaire (2). Enfin, le système retourne vers l'état non perturbé à travers une discontinuité tangentielle (3) puis une onde de choc (4).

## Chapitre 4

# Simulations microscopiques d'un front de type FKPP

### 4.1 Écarts à la prédiction macroscopique

Dans la résolution numérique des équations de continuité, l'espace et le temps sont discrets. De même, à cause des erreurs d'arrondi, la valeur des variables dans les cellules du 'leading edge' du front réactif subit des sauts discrets. E. Brunet et B. Derrida [22] ont montré que l'introduction d'un 'cut-off', ou coupure,  $\epsilon$  (voir figure 4.1) dans l'équation macroscopique pour la concentration  $\rho_A$  perturbait la vitesse de propagation  $U$  d'un front de type FKPP isotherme de la façon suivante :

$$\frac{U - U_{FKPP}}{U_{FKPP}} = -\frac{\pi^2}{2 \ln^2 \epsilon} \quad (4.1)$$

où  $U_{FKPP}$  est la prédiction macroscopique donnée dans l'équation (2.4). Dans une simulation de la dynamique des particules, le 'cut-off' peut être interprété comme l'inverse du nombre de particules dans l'interface réactive :

$$\epsilon = \frac{1}{\rho E S} \quad (4.2)$$

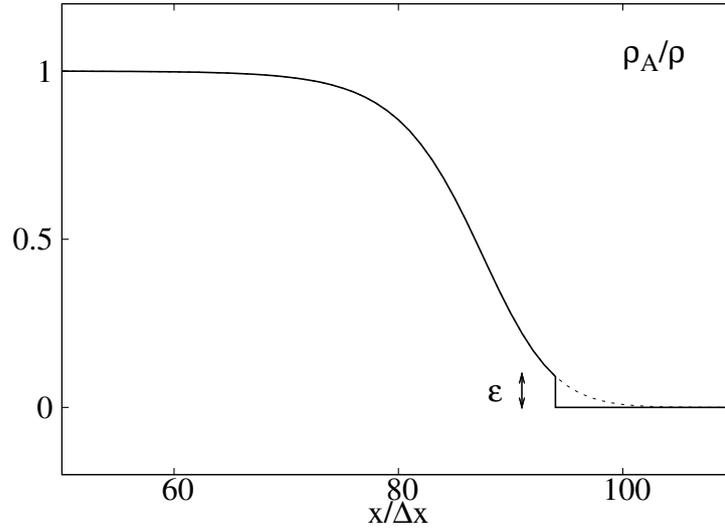


FIGURE 4.1 – Illustration de l’introduction d’un ‘cut-off’ macroscopique dans le profil de fraction molaire d’un front de réaction-diffusion de type FKPP.

où  $\rho$  est la densité,  $E$  la largeur de l’interface réactive et  $S$  sa section [21]. Dans une approche microscopique, une autre source de perturbation de la vitesse de propagation, liée à un écart à l’équilibre local, peut apparaître. En effet, les expressions des constantes cinétiques et des coefficients de transport introduits dans les équations (3.26-3.28 et 3.34) ont été calculés pour les fonctions de distributions  $f_A^{(0)}$  et  $f_B^{(0)}$  à l’équilibre et aux ordres minimaux du développement de Chapman-Enskog. Or, des collisions réactives fréquentes, accompagnées ou non d’un dégagement de chaleur, peuvent perturber localement la distribution des vitesses des particules [26, 27, 29, 30, 95, 96, 97]. Les expressions des coefficients de transport et des constantes cinétiques doivent alors être corrigées par rapport aux valeurs d’équilibre. La vitesse de propagation de l’interface réactive est ainsi modifiée par l’existence d’écarts à l’équilibre local [18, 21].

## 4.2 Méthode DSMC

### 4.2.1 Description microscopique

L'approche macroscopique de la propagation d'un front chimique peut s'avérer insuffisante. Ainsi l'absence de fluctuations de densité ou encore l'approximation maxwellienne pour la distribution des vitesses des particules sont des hypothèses fortes qu'il s'agit de tester par une étude microscopique. A l'échelle des particules, les phénomènes de transport ainsi que les réactions chimiques sont réalisés par l'intermédiaire de collisions entre les constituants du milieu. Les méthodes de simulations microscopiques couramment utilisées exploitent les techniques de la dynamique moléculaire [98]. Cependant, lorsque le milieu devient très dilué comme dans le cas des gaz, la dynamique moléculaire devient très coûteuse en temps de calcul car les collisions deviennent rares. C'est la méthode plus efficace de "Direct Simulation Monte Carlo" développée par G. A. Bird [99] et connue sous le nom de DSMC qui est utilisée ici. Cette méthode s'est imposée dans le domaine de l'aérospatiale. Elle est utilisée aussi bien par la NASA [100] que par l'agence spatiale fédérale russe [101]. Elle a également prouvé son efficacité dans la simulation de systèmes microfluidiques [102], de systèmes réactifs, y compris exothermiques [31, 33, 103, 104].

### 4.2.2 Collisions binaires

La méthode DSMC repose sur les mêmes hypothèses que l'équation de Boltzmann et peut être considérée comme une simulation directe de celle-ci [105]. En particulier, le milieu dans lequel le front se propage est suffisamment peu dense pour que les collisions soient bimoléculaires.

Dans le cas de collisions non réactives, la collision est élastique et conserve donc en plus de

l'impulsion, l'énergie cinétique du système à deux corps. Seule la direction de diffusion est libre et choisie aléatoirement. La collision élastique entre deux molécules 1 et 2, de vitesses  $\mathbf{v}_1$  et  $\mathbf{v}_2$  respectivement, et de masses  $m_1$  et  $m_2$ , peut être traitée de la manière suivante. L'impulsion totale est notée  $\mathbf{P}$  et l'impulsion réduite  $\mathbf{p}$  :

$$\begin{aligned}\mathbf{P} &= m_1\mathbf{v}_1 + m_2\mathbf{v}_2 \\ \mathbf{p} &= \frac{m_1m_2}{m_1+m_2}(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2)\end{aligned}$$

Si on exprime les expressions de  $\mathbf{v}_1$  et  $\mathbf{v}_2$  en fonction de  $\mathbf{P}$  et  $\mathbf{p}$  on obtient :

$$\begin{aligned}\mathbf{v}_1 &= \frac{\mathbf{P}}{m_1+m_2} + \frac{\mathbf{p}}{m_1} \\ \mathbf{v}_2 &= \frac{\mathbf{P}}{m_1+m_2} - \frac{\mathbf{p}}{m_2}\end{aligned}$$

Les variables post-collisionnelles sont notées avec un ' , et les lois de conservation donnent :

$$\begin{aligned}\mathbf{P}' &= \mathbf{P} \\ |\mathbf{p}'| &= |\mathbf{p}|\end{aligned}$$

c'est-à-dire :

$$\mathbf{v}_1' = \frac{\mathbf{P}}{m_1 + m_2} + \frac{|\mathbf{p}|}{m_1}\mathbf{u} \quad (4.3)$$

$$\mathbf{v}_2' = \frac{\mathbf{P}}{m_1 + m_2} - \frac{|\mathbf{p}|}{m_2}\mathbf{u} \quad (4.4)$$

où  $\mathbf{u}$  est un vecteur unitaire dont la direction est choisie aléatoirement.

#### Description hamiltonienne :

Pour l'étude d'une collision élastique entre une particule 1 (masse  $m_1$ , vitesse  $\mathbf{v}_1$ ) et une particule 2 (masse  $m_2$ , vitesse  $\mathbf{v}_2$ ) on peut considérer l'hamiltonien suivant :

$$H = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m_2} + \mathcal{V}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$$

où  $\mathbf{p}_1$  et  $\mathbf{p}_2$  sont les impulsions des particules et  $\mathcal{V}$  le potentiel d'interaction entre particules. Le potentiel dépend de la variable  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$  dont la dérivée est  $\dot{\mathbf{r}} = \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2$ . Il est possible de réécrire l'expression de  $H$  en fonction de ces nouvelles variables :

$$m_1\mathbf{v}_1^2 + m_2\mathbf{v}_2^2$$

à partir de  $(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2)^2$  :

$$m_1 m_2 (\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2)^2 = m_2 (m_1 \mathbf{v}_1^2) + m_1 (m_2 \mathbf{v}_2^2) - 2m_1 \mathbf{v}_1 m_2 \mathbf{v}_2$$

Le terme qui contient  $\mathbf{v}_1 \mathbf{v}_2$  peut être réécrit à l'aide de  $(m_1 \mathbf{v}_1 + m_2 \mathbf{v}_2)^2$  :

$$\begin{aligned} m_1 m_2 (\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2)^2 + (m_1 \mathbf{v}_1 + m_2 \mathbf{v}_2)^2 &= \\ m_2 (m_1 \mathbf{v}_1^2) + m_1 (m_2 \mathbf{v}_2^2) & \\ - 2m_1 \mathbf{v}_1 m_2 \mathbf{v}_2 & \\ m_1 (m_1 \mathbf{v}_1^2) + m_2 (m_2 \mathbf{v}_2^2) & \\ + 2m_1 \mathbf{v}_1 m_2 \mathbf{v}_2 & \end{aligned}$$

L'hamiltonien s'écrit alors à l'aide des nouvelles variables  $\mathbf{p}$ ,  $\mathbf{P}$ ,  $\mathbf{r}$  et  $\mathbf{R}$  :

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} + \frac{\mathbf{P}^2}{2M} + \mathcal{V}(|\mathbf{r}|)$$

avec la masse réduite  $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$  et l'impulsion réduite  $\mathbf{p} = \mu(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2)$ , la masse totale  $M = m_1 + m_2$  et l'impulsion totale  $\mathbf{P} = m_1 \mathbf{v}_1 + m_2 \mathbf{v}_2$ .  $\mathbf{R}$  désigne la position du centre de masse. Les équations du mouvement donnent les lois de conservations :

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{P}} &= \partial_{\mathbf{R}} H = 0 \\ \dot{\mathbf{p}} &= -\partial_{\mathbf{r}} H = -\partial_{\mathbf{r}} \mathcal{V} \\ \dot{H} &= -\frac{\mathbf{p}}{\mu} \partial_{\mathbf{r}} \mathcal{V} + \frac{\mathbf{p}}{\mu} \partial_{\mathbf{r}} \mathcal{V} = 0 \end{aligned}$$

Ainsi l'impulsion totale et l'énergie du système sont conservées.

Dans le cas d'une collision réactive exothermique la conservation de l'énergie cinétique est violée par la quantité de chaleur  $Q$  dégagée par la réaction. L'impulsion réduite post-collisionnelle  $\mathbf{p}' = \mathbf{p}'^e + \mathbf{p}'^Q$  se décompose en la somme d'un terme associé à un choc élastique,  $\mathbf{p}'^e$ , et d'un terme supplémentaire associé au dégagement de chaleur de la réaction,  $\mathbf{p}'^Q$ . Aux lois de conservation concernant l'impulsion totale et l'énergie totale, il faut ajouter la conservation du moment angulaire au moment de l'impact réactif :

$$\begin{aligned} \mathbf{P}' &= \mathbf{P} \\ (\mathbf{p}'^e + \mathbf{p}'^Q)^2 &= \mathbf{p}^2 + 2Q\mu \\ \mathbf{r} \wedge \mathbf{p}'^e + \mathbf{r} \wedge \mathbf{p}'^Q &= \mathbf{r} \wedge \mathbf{p} \end{aligned}$$

La conservation de la norme de l'impulsion réduite ainsi que du moment angulaire en absence

de dégagement de chaleur permet de simplifier ces relations :

$$|\mathbf{p}'^Q|^2 + 2|\mathbf{p}||\mathbf{p}'^Q|\cos\theta - 2Q\mu = 0 \quad (4.5)$$

$$\mathbf{r} \wedge \mathbf{p}'^Q = 0 \quad (4.6)$$

où  $\theta$  est l'angle entre les directions des composantes  $\mathbf{p}'^e$  et  $\mathbf{p}'^Q$  de l'impulsion réduite post-collisionnelle. Il apparaît que  $\mathbf{p}'^Q$  est dirigé selon la droite qui joint les centres des particules au moment de l'impact et que son module s'écrit :

$$|\mathbf{p}'^Q| = |\mathbf{p}|\cos\theta \left( \sqrt{1 + \frac{2Q\mu}{(|\mathbf{p}|\cos\theta)^2}} - 1 \right) \quad (4.7)$$

Ainsi l'impulsion  $\mathbf{p}'$  est entièrement déterminée et permet de calculer  $\mathbf{v}_1'$  et  $\mathbf{v}_2'$  :

$$\mathbf{v}_1' = \frac{\mathbf{P}}{m_1 + m_2} + \frac{|\mathbf{p}|}{m_1}\mathbf{u} + \frac{|\mathbf{p}'^Q|}{m_1}\mathbf{v} \quad (4.8)$$

$$\mathbf{v}_2' = \frac{\mathbf{P}}{m_1 + m_2} - \frac{|\mathbf{p}|}{m_2}\mathbf{u} - \frac{|\mathbf{p}'^Q|}{m_2}\mathbf{v} \quad (4.9)$$

où  $\mathbf{u}$  et  $\mathbf{v}$  sont deux vecteurs unitaires aléatoirement choisis et tels que l'angle  $(\mathbf{u}, \mathbf{v}) = \theta$ .

### 4.2.3 Méthode de simulation

A la différence de la dynamique moléculaire, la méthode de simulation DSMC ne reproduit pas la dynamique microscopique exacte de chacune des particules présentes dans le milieu [99, 106]. Un nombre restreint de molécules représentatives est simulé. Un nombre statistiquement suffisant de collisions est réalisé permettant d'obtenir les propriétés de transport macroscopiques dans le milieu. Ceci a pour effet d'épargner de nombreux calculs. Le temps est discrétisé en pas  $\Delta t$ . L'espace unidimensionnel est discrétisé en cellules dont la longueur est une fraction du libre parcours moyen. Au cours d'un pas de temps les évolutions de la position et de la vitesse des particules sont traitées séparément. Entre  $t$  et  $t + \Delta t$ , la position  $\mathbf{x}$  de chaque particule

suit une trajectoire ballistique déterminée par la composante de sa vitesse dans la direction  $x$  :

$$x(t + \Delta t) = x(t) + v_x(t)\Delta t.$$

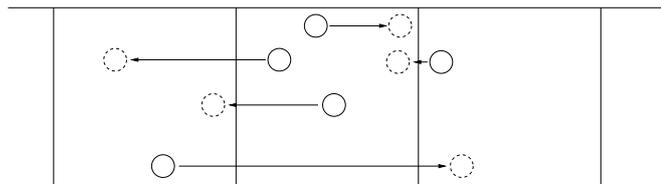


Illustration du mouvement ballistique des particules à l'intérieur d'une seule cellule. Les positions à l'instant  $t$  sont dessinées en trait plein, les positions atteintes à la fin de l'étape  $\Delta t$  sont dessinées en traits pointillés. Notons que deux particules peuvent se chevaucher. Certaines particules quittent l'intérieur de la cellule considérée et pénètrent dans une cellule voisine.

La vitesse d'une particule peut être modifiée par une collision. On ne considère que des collisions entre molécules proches, c'est-à-dire à l'intérieur d'une même cellule. Pour chaque collision la paire de molécules concernée est tirée aléatoirement. Une procédure de type acceptation-rejet est alors employée pour sélectionner les collisions acceptables au sein d'un ensemble de collisions possibles. Au cours d'un pas de temps  $\Delta t$ , le nombre total de collisions possibles pour chaque cellule est calculé comme étant le rapport entre le volume maximal balayé par toutes les paires collisionnantes possibles et le volume de la cellule. Le nombre total de paires collisionnantes possible vaut  $\frac{1}{2}N(N-1)$ , où  $N$  est le nombre de molécules dans la cellule considérée. Le volume maximal balayé par une paire collisionnante vaut  $\sigma|\mathbf{c}_r|_{max}\Delta t$ , où  $\sigma = \pi d^2$  est la section totale de collision d'une sphère de diamètre  $d$ , et  $|\mathbf{c}_r|_{max}$  est la vitesse relative maximale arbitrairement choisie. Ce nombre total de collisions  $N_c = \frac{1}{2}N(N-1)\frac{\sigma|\mathbf{c}_r|_{max}\Delta t}{V_c}$  pour une cellule de volume  $V_c$  permet de disposer d'un nombre statistiquement suffisant de collisions possibles.

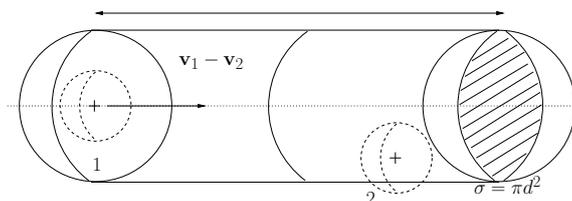


Illustration du volume maximal balayé pendant  $\Delta t$  par la paire collisionnante formée par les particules 1 et 2 (traits pointillés). Le diamètre d'une particule vaut  $d$ . La section du volume balayé vaut  $\sigma$ . La vitesse relative maximale est notée  $|\mathbf{c}_r|_{max}$ .

Pour chaque collision possible une probabilité d'acceptation  $P_{collision} = |\mathbf{c}_r|/|\mathbf{c}_{r,max}|$  est appliquée de façon à accepter la collision proportionnellement à la vitesse relative des deux particules, conformément au terme de collision de l'équation de Boltzmann. Il faut noter enfin qu'il est délicat de proposer une valeur raisonnable pour la vitesse relative maximale et c'est pourquoi cette valeur est déterminée de manière empirique au cours de la simulation. Elle est augmentée, à partir d'une valeur initiale arbitraire, à chaque fois qu'un couple de molécules possède une vitesse relative plus grande que celle précédemment rencontrée. Dans le cas d'une collision entre espèces chimiques différentes et susceptibles de réagir ensemble il s'agit de tenir compte de deux effets. D'une part, la configuration stérique des deux réactifs en contact peut empêcher la réaction chimique d'aboutir. D'autre part, une barrière de potentiel dont la hauteur est égale à l'énergie d'activation  $E_a$  de la réaction doit être franchie. Ainsi on applique une probabilité de réaction constante, notée  $s_f$ , pour rendre compte de la condition sur la configuration stérique, ainsi qu'une contrainte sur l'énergie cinétique relative des réactifs, donnée dans l'équation (3.38) dans le cadre du modèle de la ligne des centres.

#### 4.2.4 Travail effectué

Le milieu simulé est constitué d'une succession de cellules spatiales de longueur  $\Delta x$  et de section  $S$ . Afin de limiter la durée des calculs, la simulation effectuée évite de considérer un nombre croissant de cellules comme c'est le cas dans l'approche macroscopique. La difficulté réside dans le choix des conditions aux bords. Dans le cas de la propagation d'un front supersonique, le milieu à l'avant du front est connu puisqu'il est non perturbé. Au cours de la simulation, l'interface réactive progresse, le nombre de molécules  $A$  augmente tandis que le nombre de molécules  $B$  diminue. Lorsque ce nombre de molécules  $B$  devient inférieur au nombre initial de molécules  $B$ , une cellule uniquement remplie de molécules  $B$  non-perturbées, dont les vitesses sont échantillonnées dans une distribution maxwellienne, est ajoutée à l'avant du front, à l'extrémité du système. Au même instant, la cellule située à l'autre extrémité du système, à l'arrière du front, est supprimée. Le référentiel d'étude résultant de cette manipulation est le référentiel du front. Ainsi la simulation de la propagation d'un front supersonique permet de ne considérer qu'un milieu de longueur fixée encadrant l'interface réactive. Afin que l'effet de la discrétisation sur le front soit le même quels que soient les paramètres choisis, la longueur  $\Delta x$  d'une cellule est choisie de façon à ce que le "cut-off"  $\epsilon = 1/(\rho SE)$  soit constant. Pour cela, la largeur de l'interface réactive,  $E$ , prédite par l'approche microscopique, est fixée à  $65\Delta x$ . Cette contrainte fixe  $\Delta x$ , qui diffère donc selon la valeur des paramètres et qui doit de plus rester inférieure à une fraction du libre parcours moyen, pour que la méthode de simulation reste valable.

La simulation est initiée à partir d'un milieu homogène en température et densité totale, et pour une vitesse d'écoulement nulle. La seule discontinuité initiale est d'origine chimique. Le nombre de particules par cellule est fixé à 20, ces particules étant d'espèce  $A$  dans les cellules

de la moitié gauche et d'espèce  $B$  dans les cellules de la moitié droite.

Deux séries de simulation sont effectuées avec et sans énergie d'activation. Dans la série à énergie d'activation  $E_a$  non nulle, le facteur stérique est fixé à 1. Dans la série à énergie d'activation nulle, le facteur stérique est donné par  $s_f = e^{-E_a/(k_B T_0)}$ , où  $E_a$  prend les valeurs utilisées dans la série précédente. De cette façon, les deux séries génèrent des couples de simulation associés à une même valeur de la constante cinétique  $k$  lorsque la température vaut  $T_0$ . Pour de faibles valeurs de la chaleur dégagée, les prédictions macroscopiques données par l'intégration des équations de l'hydrodynamique couplées à la chimie sont voisines pour les deux cas ( $s_f = 1, E_a(s_f = 1)$ ) et ( $s_f = e^{-E_a(s_f=1)/(k_B T_0)}, E_a = 0$ ). Néanmoins, les écarts attendus à l'équilibre local peuvent différer dans les deux séries. Pour une énergie d'activation nulle, le critère d'acceptation d'une collision est purement aléatoire, proportionnel au facteur stérique. De faibles écarts à l'équilibre local, induits seulement par le critère d'acceptation de la collision, proportionnellement à la vitesse relative de la paire, sont à attendre. En revanche, pour une énergie d'activation non-nulle, les particules  $A$  et  $B$  qui satisfont le critère de réaction donné par le modèle de la ligne des centres ont le plus souvent une grande énergie cinétique. Ainsi la réaction a tendance à trier, parmi les particules  $B$ , celles qui sont les plus énergétiques, et à les transformer en  $A$ . Ainsi, la réaction dépeuple la population des  $B$  de ses particules les plus chaudes au profit de la population des  $A$ . La réaction avec énergie d'activation est donc une source potentielle d'écarts à l'équilibre local. Un effet d'autant plus important que les énergies d'activation sont petites est attendu, c'est-à-dire que les collisions réactives, sources de perturbations, sont plus fréquentes. La série de simulations à énergie d'activation nulle est censée isoler l'effet de la discrétisation des variables sur la propagation d'un front exothermique alors

que la série avec énergie d'activation superpose l'effet de la discrétisation à celui d'un écart à l'équilibre local.

### 4.3 Résultats

En reconstruisant les quantités macroscopiques caractérisant le front d'onde chimique à partir de la simulation microscopique, une comparaison des deux échelles de description devient possible. La vitesse de propagation du front est déterminée à partir du nombre de déplacements effectués pour se placer dans le référentiel du front réactif pendant un intervalle de temps donné. Les vitesses de propagation obtenues dans un gaz parfait d'un front de réaction-diffusion exothermique de type FKPP sont représentées sur la figure 4.2 pour les deux séries de simulations associées à une propagation supersonique. Les résultats issus des équations macroscopiques, pour la même énergie d'activation, sont rappelés. Qualitativement le comportement résultant de la simulation microscopique est identique à celui obtenu dans une approche macroscopique. Ce comportement se décrit par une évolution de la vitesse indépendante de la quantité de chaleur  $Q$  dégagée par la réaction pour les faibles exothermicités. Lorsque  $Q$  dépasse une valeur  $Q_c(E_a)$  la vitesse de propagation est alors donnée par la borne supérieure  $U_{GP,+}$  de l'intervalle interdit à une propagation stationnaire.

Dans le domaine de propagation supersonique, la série de simulations associées à une énergie d'activation nulle conduit à une diminution de la vitesse de propagation par rapport à la prédiction macroscopique. L'écart relatif à la prédiction macroscopique est de l'ordre de 9.1%. Pour  $\rho ES = 20 \times 65$ , l'équation (4.1) prédit un écart relatif dû à la discrétisation des variables

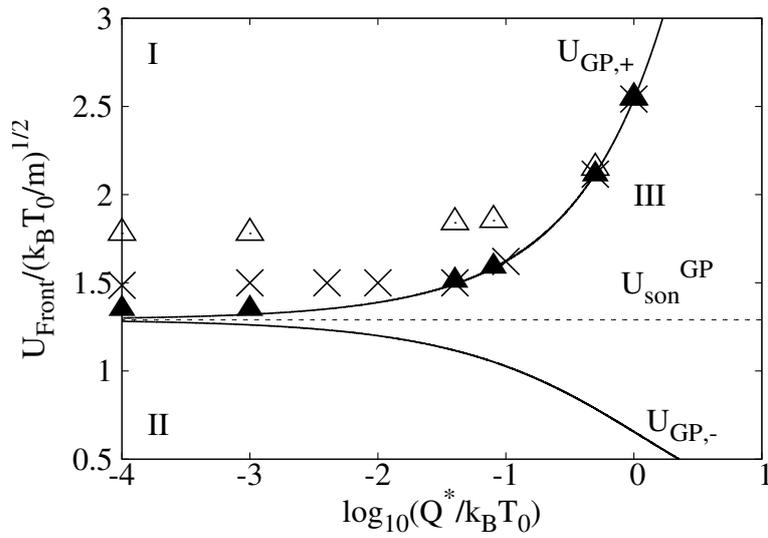


FIGURE 4.2 – Diagramme représentant la vitesse adimensionnée de propagation du front  $U_{Front}/\sqrt{k_B T_0/m}$  en fonction du logarithme de la quantité de chaleur réduite  $\log_{10}(Q^*/(k_B T_0))$ . Les triangles donnent les valeurs de vitesses de propagation d'un front de type FKPP issues de simulation DSMC avec  $E_a = k_B T_0$  et  $s_f = 1$  (symboles vides) et  $E_a = 0$  et  $s_f = e^{-1}$  (symboles pleins). Les croix indiquent les valeurs des vitesses de propagation obtenues après intégration des équations macroscopiques pour  $E_a = k_B T_0$ .

de 9.9%. Cet accord satisfaisant permet de conclure que l'écart entre les simulations sans énergie d'activation et les prédictions macroscopiques est essentiellement dû à la discrétisation des variables à travers l'effet de "cut-off". Toujours dans le domaine de propagation stationnaire supersonique, la série de simulation avec énergie d'activation conduit en revanche à une forte augmentation de la vitesse de propagation. Si l'on admet que l'effet de la discrétisation est sensiblement le même que pour la série sans énergie d'activation, l'écart de vitesse entre les systèmes  $(s_f = 1, E_a(s_f = 1))$  et  $(s_f = e^{-E_a(s_f=1)/(k_B T_0)}, E_a = 0)$  peut être attribué au seul effet de l'écart à l'équilibre local dans le cas  $E_a(s_f = 1) \neq 0$ . Le résultat remarquable est que lorsque les valeurs de  $Q$  sont suffisantes pour que la branche  $U_{GP,+}$  soit sélectionnée, les simulations microscopiques conduisent à la même valeur de la vitesse de propagation, avec et sans énergie d'activation, à  $Q$  fixé. À la précision des résultats numériques, les écarts à l'équilibre local n'induisent pas de corrections à la vitesse de propagation sur la branche  $U_{GP,+}$ .



## Chapitre 5

# Conclusion

Afin de poursuivre l'analyse des fronts d'onde de type Fisher, Kolmogorov, Petrovskii, Piskunov faiblement exothermiques il serait souhaitable de déterminer analytiquement la dépendance en dégagement de chaleur  $Q$  de la vitesse de propagation dans les domaines supersonique et subsonique, juste avant la transition vers la branche  $U_+$ . D'une part, dans le cas subsonique, le milieu en avant de l'interface réactive dépend de  $Q$  car une onde de choc la précède. Il est possible d'obtenir l'expression, en fonction de  $Q$ , des variables hydrodynamiques dans le "leading edge" du front réactif ce qui permet de corriger l'expression de la branche  $U_-$  du domaine de propagation stationnaire interdit et de déterminer analytiquement la vitesse de propagation du front réactif en fonction de  $Q$  par les méthodes standard d'analyse linéaire de stabilité dans le "leading edge". D'autre part, à travers une analyse non-linéaire de stabilité, des corrections supplémentaires à la vitesse de propagation, à la valeur des plateaux et à l'expression des branches  $U_+$  et  $U_-$  pourraient apparaître à tous les ordres en  $Q$  [107, 108, 109]. Enfin, pour un modèle chimique quelconque, et contrairement au modèle de FKPP, les équations de Rankine-Hugoniot ne sont pas totalement découplées de la chimie à travers l'expression de  $Q^* \neq Q$  qui dépend des constantes cinétiques. Bien que les effets induits par cette correction soient négligeables au

premier ordre en  $Q$ , ils méritent une attention dans une étude ultérieure.

Par ailleurs, il est envisagé de compléter l'approche microscopique données par les simulations de type DSMC dans le cas du gaz parfait. Il reste à effectuer des simulations dans le domaine subsonique, pour lequel le milieu situé en avant du "leading edge" de l'interface réactive est perturbé par l'onde de choc. Il est probable qu'il soit nécessaire de considérer un système étendu, incluant la description de la propagation des deux ondes de choc à gauche et à droite vers un milieu non perturbé, pour être sûr de la qualité des conditions aux bords choisies, comme dans la résolution des équations de continuité. Afin de comparer les résultats obtenus dans le cas du fluide de van der Waals par l'approche macroscopique avec des simulations de la dynamique des particules, il est envisagé d'adapter à la simulation d'un front d'onde la méthode 'Consistent-Boltzmann-Algorithm' imaginé par Alex Garcia et al. dans le but de simuler des gaz denses [87, 110, 111, 112]. Le développement d'algorithmes plus efficaces que la dynamique moléculaire et permettant de simuler des fluides, y compris des liquides est actuellement encouragé [113, 114]. La possibilité d'application aux milieux biologiques n'y est pas étrangère [15].

Deuxième partie

Modélisation submicrométrique de la  
prise du plâtre



## Chapitre 6

# Introduction

Le plâtre est constitué de grains d'hémihydrate de sulfate de calcium ( $1/2\text{H}_2\text{O}, \text{CaSO}_4$ ) noté HH. En solution aqueuse, le sulfate de calcium sous forme hémihydratée se dissout avant de précipiter sous la forme d'aiguilles de dihydrate de sulfate de calcium ( $2\text{H}_2\text{O}, \text{CaSO}_4$ ), noté DH, aussi appelé gypse. Ainsi, la prise du plâtre est un phénomène de dissolution-précipitation. Le matériau final peut être décrit comme un enchevêtrement d'aiguilles de gypse qui lui assure sa cohésion. Le plâtre possède de nombreuses utilisations, non seulement dans la construction, mais aussi dans la technologie dentaire et la réalisation de moules pour la fabrication de céramiques. Depuis quelques années, un intérêt renouvelé pour le plâtre est constaté en raison de ses propriétés écologiques. Ce matériau est en effet entièrement recyclable, une opération de calcination provoque la déshydratation partielle du gypse et la régénération de l'HH. De nombreux travaux expérimentaux décrivent l'effet d'additifs sur la cinétique macroscopique [40, 41, 42, 43, 44] et la morphologie microscopique du matériau obtenu [45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57]. Néanmoins les relations entre la dynamique de prise et la structure cristallographique du matériau final ne sont pas évidentes. De même les liens entre la structure à l'échelle atomique et l'élasticité ou la résistance mécanique du matériau ne sont pas immédiats. La plupart des modèles

existants sont fondés sur des équations différentielles pour des variables macroscopiques comme la concentration des espèces chimiques. L'ajustement des paramètres des équations pour comparaison avec les résultats expérimentaux préalablement obtenus permet de retrouver l'évolution de certaines grandeurs macroscopiques. Ce type de modèle n'est cependant pas prédictif dans la mesure où il n'établit pas de corrélations entre les propriétés d'un additif et les conséquences de son utilisation sur le matériau.

Ce travail cherche à identifier les phénomènes essentiels à la cristallisation des aiguilles de gypse et à construire un modèle minimal reproduisant le phénomène à une échelle submicrométrique. Un petit nombre de paramètres de contrôle sont définis afin de déterminer l'effet de chacun d'entre eux sur la cinétique de prise et sur l'enchevêtrement des aiguilles de gypse. L'analyse de la configuration des aiguilles de gypse simulées permet de déduire des critères caractérisant la résistance du matériau. Des corrélations entre la structure à l'échelle mésoscopique (celle des aiguilles) et les propriétés mécaniques du matériau sont établies. La caractérisation d'un additif inconnu par la valeur de ces paramètres doit donc permettre de prédire son effet sur la vitesse de prise et sur les propriétés mécaniques du matériau. Le modèle permet de définir un algorithme de simulation. L'avantage d'une telle approche numérique par rapport à l'expérience est d'abord son moindre coût et ensuite la possibilité d'explorer le comportement pour des valeurs de paramètres incompatibles avec l'observation : le suivi de la cinétique par conductimétrie est par exemple impossible lorsque la densité des aiguilles est importante alors que sa simulation est tout aussi facile qu'à basse densité. Ce travail est limité à une étude à basse densité qui permet la confrontation des résultats de simulation avec des résultats expérimentaux.

L'approche numérique est complétée par deux approches analytiques, l'une déterministe, l'autre stochastique. Enfin, la dynamique de prise peut être correctement reproduite par l'intégration numérique d'une équation maîtresse qui rend compte de l'interaction entre aiguilles de façon effective. Cette intégration numérique est plus efficace en temps de calcul que la simulation submicrométrique.



## Chapitre 7

# Construction du modèle

### 7.1 Hypothèses

A température ambiante, la solubilité de l'HH est plus de trois fois plus importante que celle du DH [41]. Ceci justifie l'existence du phénomène de dissolution-précipitation qui conduit à la formation d'aiguilles de DH à partir de grains d'HH. Il est habituellement admis que la dissolution des grains d'HH est un processus très rapide comparé aux autres processus susceptibles d'agir dans le milieu [41]. Pour ces raisons, la précipitation est supposée être le processus limitant dans la formation des aiguilles. L'accélération de la précipitation associée à l'ajout d'aiguilles de gypse finement broyées [41] révèle le caractère hétérogène de la nucléation des aiguilles de gypse sous la forme d'aiguilles embryonnaires préexistantes et situées à la surface des grains d'HH [45, 55, 56]. La formation de ces germes d'aiguilles n'est pas décrite par le modèle car elle est supposée trop lente pour devoir être prise en compte au cours de la réaction de prise.

La précipitation du gypse est caractérisée par une période d'induction suivie par une brusque accélération. Un tel comportement explosif existe dans le cas de réactions autocatalytiques pour lesquelles le taux de réaction augmente avec la quantité de produit formé précédemment. Afin de reproduire ce type de phénomène explosif, une loi autocatalytique avec un taux de crois-

sance proportionnel à la surface de chaque aiguille sont choisis pour les aiguilles de petite taille. Ce choix est justifié par le résultat expérimental selon lequel l'ordre de grandeur de l'énergie d'activation effective associée aux premiers instants de la précipitation ( $E_a = 40\text{kJ/mol}$  à la température  $T = 20 - 40^\circ\text{C}$ ) est caractéristique d'une réaction de surface. De plus cette énergie d'activation est indépendante du taux de mélange de la solution et ne dépend donc pas de la diffusion dans le milieu [53]. Lorsque la réaction devient plus avancée, sa vitesse est déterminée par le taux de mélange, ce qui atteste d'une réaction contrôlée par la diffusion dans la phase liquide [53]. Le modèle tient compte de ce résultat en introduisant un taux de croissance constant lorsque les aiguilles dépassent une certaine taille.

Alors que le milieu est globalement hors d'équilibre au cours de la réaction, chaque aiguille est supposée atteindre un état d'équilibre local et partiel à chaque instant. La dissolution et la précipitation de DH dans le voisinage d'une face cristalline est supposée être un processus réversible et très rapide par rapport à la diffusion de réactants dans la phase liquide. Ainsi, chaque aiguille atteint une forme d'équilibre tandis que la population d'aiguilles suit globalement une évolution lente et irréversible. Il est donc possible d'appliquer à chaque instant les lois de la thermodynamique pour chaque aiguille. D'après le théorème de Wulff, la croissance d'un cristal à l'équilibre à chaque instant est contrôlée par la minimisation de l'énergie libre de surface [115, 116]. Le taux de croissance de chacune des faces d'un tel cristal est proportionnel à la tension de surface de chaque plan cristallin [116]. Ainsi la croissance du cristal est homothétique et conserve sa forme. Dans le cas de la croissance d'aiguilles de gypse, cette propriété s'exprime en écrivant que la croissance cristalline sous contrôle thermodynamique conserve le

rapport d'aspect d'une aiguille  $l/w$ , où  $l$  et  $w$  désignent respectivement la longueur et la largeur de l'aiguille. Un régime de croissance sous contrôle thermodynamique est d'autant plus sûrement atteint que la croissance est lente. Cette condition est satisfaite dans le cas d'un milieu dilué considéré ici, c'est-à-dire pour un faible rapport en volume HH/eau. Le contact entre deux solides ne modifie pas la tension de surface d'une face cristalline si une fine couche de liquide est supposée enrober constamment les aiguilles. De ce fait, l'énergie libre de surface n'est pas perturbée par la présence de gêne stérique entre aiguilles. Le modèle impose donc une croissance avec un rapport d'aspect constant jusqu'à la fin de la prise.

## 7.2 Algorithme de simulation

Le milieu simulé est bidimensionnel. Ce milieu est représenté par un carré de côté  $L$  avec des conditions aux bords périodiques. Les grains d'HH sont des disques de mêmes rayons  $R$ , répartis aléatoirement dans le plan avec une densité "volumique"  $N\pi R^2/L^2$  où  $N$  est le nombre de grains. La figure 7.1(a) donne le détail du milieu initial dans lequel des grains d'HH ont été distribués. Le modèle ne cherchant pas à décrire la formation des sites de germination,  $G$  germes sont initialement placés aléatoirement et sans recouvrement sur le périmètre de chaque grain, satisfaisant ainsi l'hypothèse de nucléation hétérogène. La figure 7.1(b) illustre le détail d'un grain d'HH en début de simulation à la périphérie duquel des aiguilles de petites tailles ont entamé leurs croissances. Une image obtenue par microscopie optique de grains d'HH en solution est présentée sur la figure 7.1(c) et permet de comparer qualitativement le milieu expérimental avec le milieu simulé d'après le modèle. Les germes sont supposés avoir déjà la forme d'aiguilles,

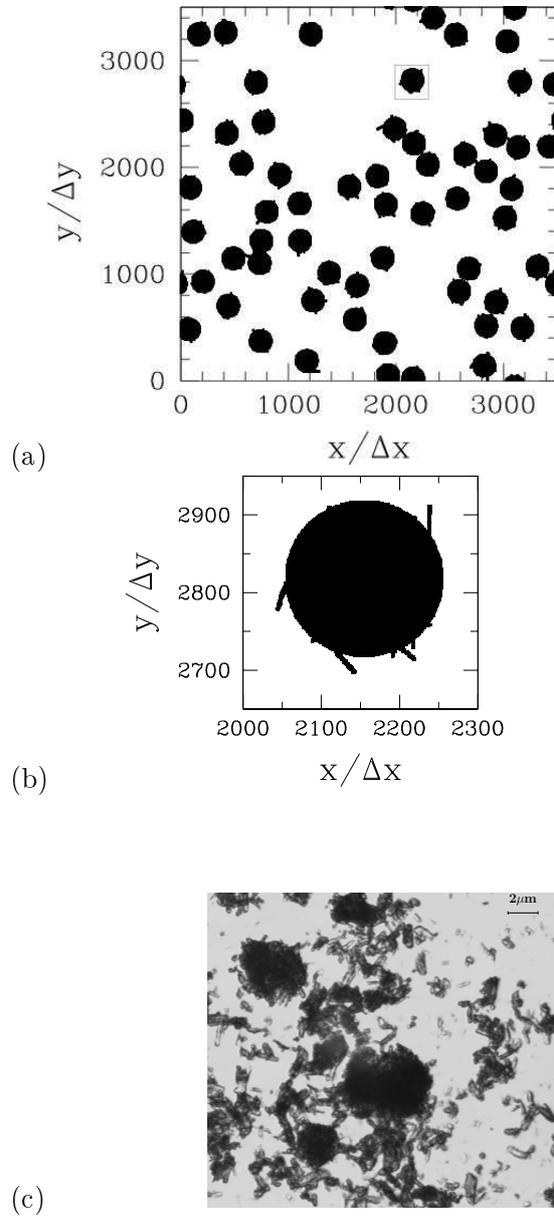


FIGURE 7.1 – (a) Détail d’une configuration au début de la simulation du modèle. (b) Détail de la figure (a) montrant la répartition d’aiguilles de gypse de petite taille à la périphérie d’un grain. (c) Image obtenue par microscopie optique de grains d’HH dans de l’eau quelques secondes après mélange. La taille d’un gros grain d’HH est d’environ  $5\mu\text{m}$ .

de longueur  $l_0$  et de largeur  $w_0 = l_0/\alpha$ , où  $\alpha$  est le rapport d'aspect des aiguilles. Les orientations des aiguilles embryonnaires sont aléatoirement choisies, ce qui détermine la direction des futures aiguilles de gypse. Tant qu'il reste de l'HH, la solution est supposée être supersaturée en HH et en DH à tout instant. Pendant le pas de temps  $\Delta t$ , la croissance de chaque aiguille est traitée et la dissolution de l'HH est supposée suivre adiabatiquement la précipitation. Durant la phase de croissance autocatalytique initiale d'une aiguille, la croissance est acceptée avec une probabilité  $pl/l_c$ , proportionnelle à la longueur  $l$  de l'aiguille tant que celle-ci reste inférieure à la longueur critique  $l_c$ . À partir de cette longueur, la croissance est alors contrôlée par la diffusion des réactants dans la phase liquide et se réalise avec une probabilité constante  $p$ . Il est cependant nécessaire de s'assurer que les faces de l'aiguille ne sont pas bloquées par gêne stérique, c'est-à-dire par contact avec un autre solide, avant d'accepter la croissance. Par exemple, une aiguille est bloquée si au moins deux côtés opposés sont bloqués. En effet, la croissance de l'aiguille dans la direction des faces restées libres modifierait le rapport d'aspect  $l/w$ . Lorsque la croissance est acceptée selon les probabilités  $pl/l_c$  ou  $p$ , la longueur de l'aiguille croît de  $\Delta l = 2\Delta l_0$  si les quatre côtés sont libres et de  $\Delta l = \Delta l_0$  si seulement un côté, ou bien deux côtés perpendiculaires, sont en contact avec un autre solide,  $\Delta l_0$  étant une constante. Simultanément, la largeur de l'aiguille s'accroît de  $(\Delta l)/\alpha$  de manière à conserver le rapport d'aspect de l'aiguille. Les figures 7.2(a)-(d) illustrent quatre cas de croissance libre avec  $\Delta l = 2\Delta l_0$ , semi-libre avec  $\Delta l = \Delta l_0$  et bloquée. Le volume total de DH précipité pendant un pas de temps  $\Delta t$  détermine la largeur  $\Delta R(t)$  de la couronne extérieure qui est dissoute autour de chaque grain d'HH. Après une succession d'étapes de croissance des aiguilles et de dissolution des grains, la simulation prend fin lorsque tous les grains d'HH ont été dissouts ou bien lorsque la croissance de chaque aiguille est bloquée par

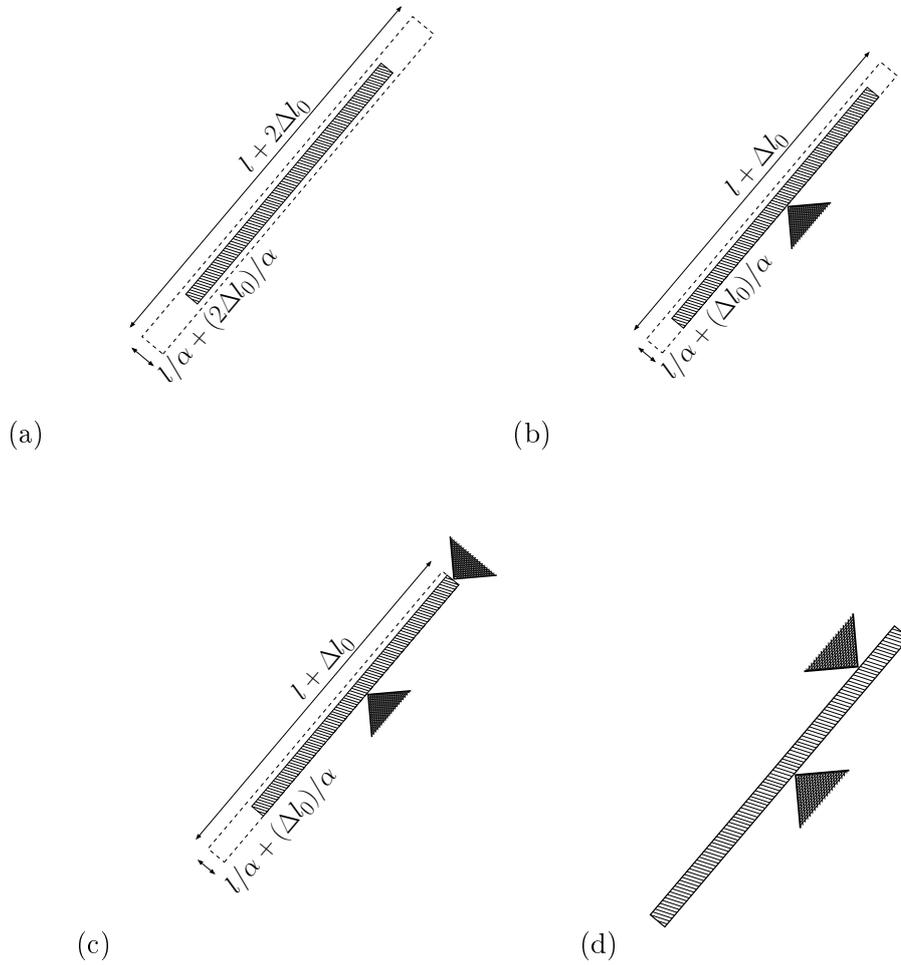


FIGURE 7.2 – Illustration des différents cas de croissance possibles d’une aiguille de gypse dans le cadre d’un modèle bidimensionnel. Croissance libre en (a) : une quantité de DH précipite sur une épaisseur  $\Delta l_0$  sur chaque face courte de l’aiguille et sur une épaisseur  $(\Delta l_0)/\alpha$  sur chaque face longue. Croissance semi-libre en (b) et (c) : une seule face est bloquée en (b) et une épaisseur  $(\Delta l_0)/2$  de DH précipite sur chaque face courte, une épaisseur  $(\Delta l_0)/\alpha$  de DH précipite sur la face longue ; deux faces perpendiculaires sont bloquées en (c) et une épaisseur  $\Delta l_0$  de DH précipite sur la face courte, une épaisseur  $(\Delta l_0)/\alpha$  de DH précipite sur la face longue. Croissance bloquée en (d) : aucune croissance des faces libres n’est possible sans changer le rapport d’aspect.

encombrement stérique.

### 7.3 Grandeurs déduites de la simulation

Ce travail est motivé par la caractérisation d'un traitement industriel confidentiel donnant au plâtre des propriétés particulières en terme de cinétique de prise et de morphologie du matériau final. Le modèle de cristallisation est conçu pour rendre compte de l'effet de traitements à travers la variation de la valeur des paramètres introduits, il est ainsi testé dans le cas du traitement industriel confidentiel. La caractérisation des propriétés morphologiques nécessite de construire des grandeurs pertinentes comme la longueur moyenne  $\overline{\langle l \rangle}$  et l'écart-type  $\bar{\sigma} = \sqrt{\overline{\langle l^2 \rangle} - \overline{\langle l \rangle}^2}$ . Pour une quantité  $q$ , la notation  $\bar{q}$  désigne la grandeur  $q$  moyennée sur dix réalisations obtenues à partir de dix conditions initiales différentes pour des valeurs identiques des paramètres. La cohésion du gypse dépend de l'enchevêtrement des aiguilles qui peut être caractérisé par le nombre moyen de contacts par aiguille, noté  $\overline{\langle C \rangle}$ . La caractérisation de la cinétique de formation du matériau s'appuie sur l'observation de l'évolution de la quantité de DH ou d'HH au cours du temps. Expérimentalement, la cinétique de formation du gypse est suivie par conductimétrie. Les quantités distinguées sont :

- $t_{10}$  le temps nécessaire pour précipiter 10% de DH, ce temps caractérise le temps d'induction ;
- $t_{95}$  le temps nécessaire pour précipiter 95% de DH, ce temps caractérise le temps de fin de réaction ;
- $v_{max}$  désigne la pente maximale du pourcentage d'HH en fonction du temps et caractérise la vitesse de précipitation maximale.

## 7.4 Valeurs des paramètres

La figure 7.1(c) montre une observation de grains d'HH obtenue par microscopie optique. L'échelle de la figure permet d'estimer la taille du rayon des grains  $R \simeq 5\mu\text{m}$ . Dans la simulation, le rayon des grains vaut  $R = 100\Delta x$ , ce qui impose la résolution spatiale  $\Delta x = 50\text{nm}$ . Dans les conditions expérimentales, le rapport volumique plâtre/eau est de l'ordre de 0.15. Ceci impose, dans une description bidimensionnelle,  $N\pi R^2/L^2 = 0.15$  et donc  $L/\Delta x = 100\sqrt{N\pi}/0.15$ . Le nombre  $N$  de grains dans le milieu est imposé par le nombre d'aiguilles qui est choisi constant,  $N \times G = 600$ , de façon à conserver une qualité de la statistique constante, quelles que soient les valeurs des paramètres. On obtient  $L/\Delta x = \frac{2}{3}10^4\sqrt{6\pi/G} \gg R/\Delta x$ . La longueur des aiguilles embryonnaires est choisie très inférieure au rayon des grains et de l'ordre de grandeur de la résolution spatiale,  $l_0 = 2\Delta x$ . Les figures 8.1(a) et 8.1(b), présentant les images obtenues en microscopie optique du matériau dans des conditions de précipitation différentes, montrent que les aiguilles de gypse ont toutes le même rapport d'aspect avec des longueurs environ 20 fois plus grandes que les largeurs correspondantes. La valeur du rapport d'aspect retenue est  $\alpha = 20$ . Les paramètres restants concernent les probabilités de croissance constante  $p$  et autocatalytique  $pl/l_c$ . Sauf mention contraire, la valeur de la probabilité de croissance constante est choisie fixée à  $p = 0.8$  et celle de la taille critique à  $l_c = 80\Delta x$ . La taille de l'accroissement de longueur d'une aiguille pendant  $\Delta t$  est également choisie de l'ordre de grandeur de la résolution spatiale et vaut  $\Delta l_0 = 3\Delta x$ . L'influence du nombre de germes par grains  $G$  est étudiée pour des valeurs allant de 1 à 30.

## Chapitre 8

# Résultats de simulation et comparaison avec l'expérience

### 8.1 Morphologie

Les figures 8.1(a)-8.1(d) présentent l'état final observé expérimentalement par microscopie optique, et numériquement par simulation du modèle. Qualitativement, l'effet du traitement industriel sur la morphologie du matériau obtenu est semblable à l'augmentation du nombre  $G$  de germes par grain dans la simulation. La morphologie du matériau final est caractérisée quantitativement par la distribution des longueurs de la population d'aiguilles de DH enchevêtrées. La figure 8.2 donne la distribution des tailles d'aiguilles de DH obtenues pour deux valeurs différentes du nombre de germes par grains. La distribution des longueurs se décale vers les grandes longueurs et semble plus étalée lorsque  $G$  diminue. Ceci est confirmé par l'observation de l'évolution de la valeur moyenne  $\overline{\langle l \rangle}$  et de l'écart-type  $\bar{\sigma}$  de la distribution de longueurs, deux quantités choisies pour décrire la morphologie du matériau, données sur les figures 8.3(a) et 8.3(b). Une diminution de la taille moyenne des aiguilles apparaît lorsque  $G$  augmente. L'augmentation avec  $G$  du nombre d'aiguilles pour une même quantité initiale d'HH implique que la quantité de DH disponible par aiguille est plus faible et que les aiguilles sont plus petites. La di-

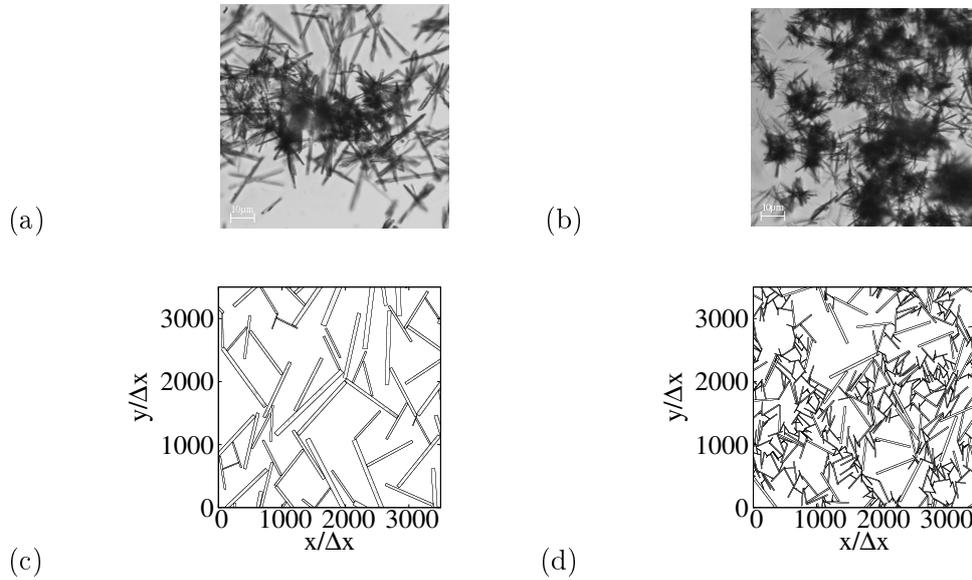


FIGURE 8.1 – (a) et (b) sont les images obtenues par microscopie optique présentant les états finaux d’une population d’aiguilles de gypse obtenues expérimentalement respectivement sans traitement et avec traitement industriel. Une échelle de  $1\mu\text{m}$  est inscrite en bas à gauche des deux figures. (c) et (d) représentent le détail d’une population d’aiguilles de gypse obtenues par simulation pour  $G = 1$  et  $G = 10$  respectivement. Les échelles en abscisses et en ordonnées sont données en unités de  $\Delta x$ .

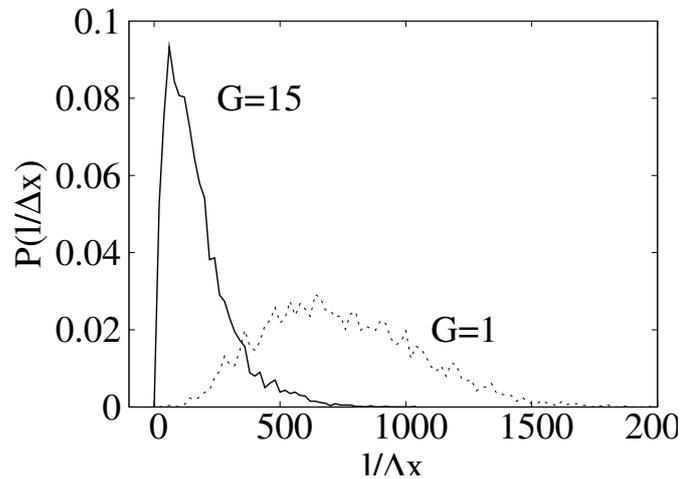
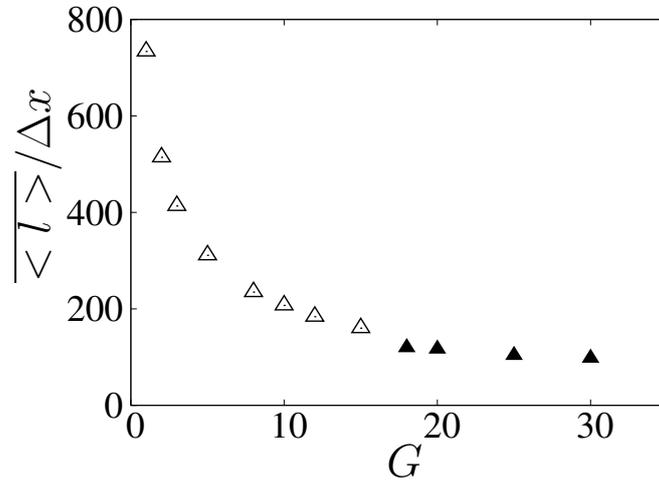
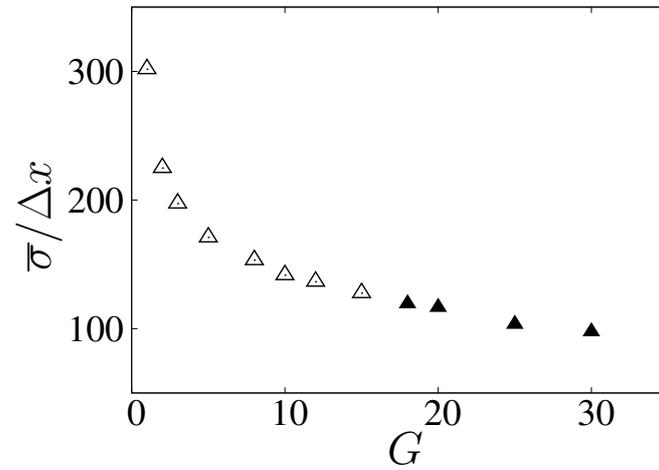


FIGURE 8.2 – Distribution  $P(l/\Delta x)$  des longueurs  $l/\Delta x$  d’une population d’aiguilles de gypse obtenues par simulation pour  $G = 1$  (traits pointillés courts) et  $G = 15$  (traits continus).



(a)



(b)

FIGURE 8.3 – Représentation, en fonction du nombre de germes par grains  $G$ , de l'évolution de la longueur  $\overline{\langle l \rangle}$  (a), et de l'écart-type  $\bar{\sigma}$  (b), en unité de  $\Delta x$ , moyennées sur 600 aiguilles, et après dix réalisations. Les symboles pleins désignent les cas où la quantité initiale d'HH n'est pas entièrement dissoute dans au moins une des dix réalisations.

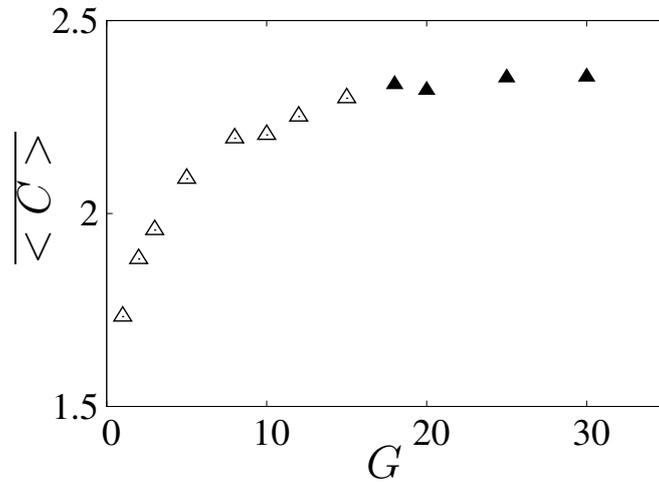


FIGURE 8.4 – Évolution du nombre moyen de contact par aiguille  $\overline{C}$  avec  $G$ . Les états finaux dans lesquels la quantité initiale d’HH n’est pas entièrement dissoute pour au moins une des dix réalisations, sur lesquelles la moyenne est calculée, sont désignés par des symboles pleins.

minution de l’écart-type avec  $G$  montre que l’augmentation de la densité d’aiguilles, provoquant l’augmentation de l’encombrement de celles-ci, restreint la dispersion des longueurs des aiguilles.

L’enchevêtrement des aiguilles de DH, dont dépend fortement la qualité du plâtre obtenu, est caractérisé par le nombre de contact moyen par aiguilles noté  $\overline{C}$ . La figure 8.4 montre l’évolution de ce nombre lorsque  $G$  augmente. Le nombre de contact par aiguilles atteint une valeur de saturation autour de  $\overline{C} = 2.3$ . Cette valeur de saturation dépend fortement de la dimension de l’espace dans lequel la précipitation est modélisée. Dans le cas d’une modélisation tridimensionnelle du phénomène de cristallisation, il faudrait s’attendre à ce que cette valeur soit plus élevée.

## 8.2 Dynamique de prise

La cinétique de formation du gypse est suivie expérimentalement par conductimétrie dans des conditions diluées. La figure 8.5(a) montre l'évolution temporelle de la conductivité dans une solution contenant des grains d'HH ainsi que des aiguilles de gypse en formation pour trois intensités différentes du traitement industriel. Cette évolution prend une forme en 'S' avec une première phase d'induction, où le milieu évolue peu, suivie d'une phase d'accélération et terminée par une phase de relaxation lente vers un état final. Dans la simulation du modèle, la cinétique de formation est suivie à travers l'évolution du pourcentage d'HH restant. La figure 8.5(b) montre l'évolution de  $\overline{\%HH}$  moyennée sur dix réalisations pour trois valeurs différentes du nombre de germes par grains  $G$ . Il est possible de remarquer que la courbe en trait pointillé court pour laquelle  $G = 25$  ne tend pas vers zéro. Ceci signifie que la totalité de l'HH introduit initialement n'a pas été dissoute. La forme en 'S' des courbes obtenues est comparable à celles des mesures de conductimétrie. De cette forme en 'S' sont extraites les trois quantités  $t_{10}$ ,  $v_{max}$  et  $t_{95}$  définies précédemment et caractérisant respectivement les trois étapes d'induction, d'accélération et de relaxation vers l'état final, comme illustré sur la figure 8.5(c). La figure 8.6 montre l'évolution du temps d'induction  $\overline{t_{10}}$ , moyenné sur dix réalisations, en fonction du nombre de germes par grain  $G$ . La diminution de la période d'induction lorsque  $G$  augmente peut s'interpréter en considérant que le paramètre  $G$  détermine la densité d'aiguilles dans le milieu et contrôle donc la surface réactive du processus de précipitation. Une plus grande surface réactive accélère la croissance cristalline tant que l'encombrement stérique reste faible, c'est-à-dire tant que les aiguilles restent petites, ce qui est le cas dans la période d'induction. Une expression analytique de cette décroissance du temps d'induction  $t_{10}$  avec  $G$  sera proposée dans le chapitre

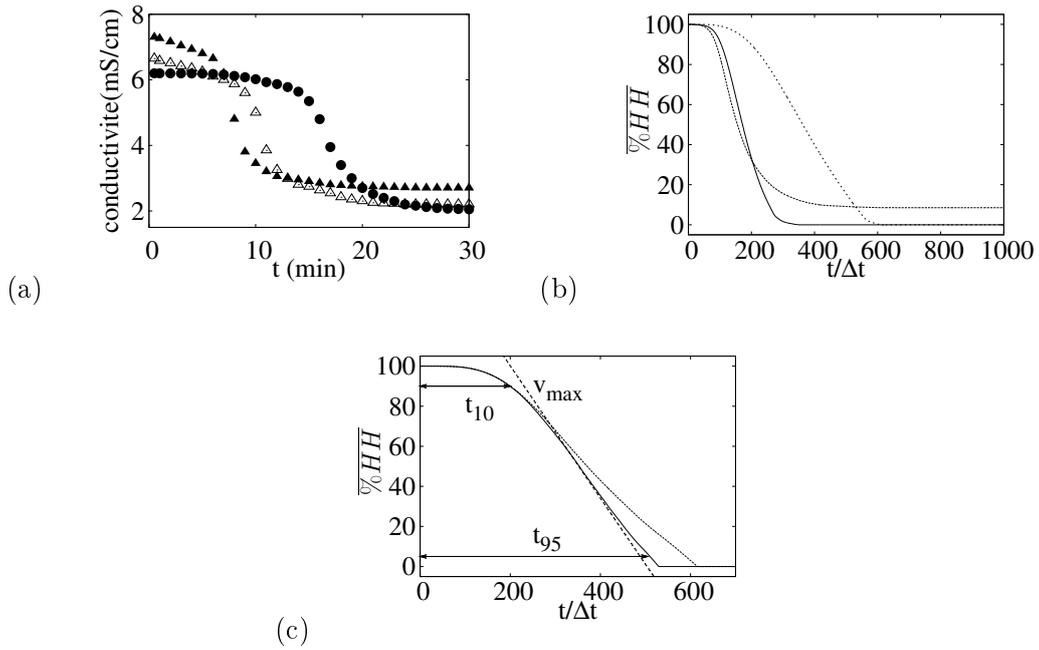


FIGURE 8.5 – (a) Mesure de la conductivité d'un processus de précipitation de gypse à partir de grains d'HH sans traitement (cercles pleins) et avec une intensité croissante du traitement industriel (triangles vides et triangles pleins). (b) Évolution du pourcentage moyen,  $\overline{\%HH}$ , de la quantité initiale d'HH, obtenue à partir de la simulation et en fonction du temps adimensionné  $t/\Delta t$ . Les courbes  $\overline{\%HH}$  sont calculées en moyennant le pourcentage d'HH obtenues à partir de dix conditions initiales différentes et pour des valeurs de  $G = 1$  (trait pointillé long),  $G = 10$  (trait plein) et  $G = 25$  (trait pointillé court). (c) Illustration de la détermination des trois quantités  $t_{10}$ ,  $v_{max}$  et  $t_{95}$  sur la courbe en trait plein montrant l'évolution du pourcentage  $\overline{\%HH}$  dans le cas d'une réalisation particulière obtenue pour  $G = 1$ . La courbe en trait pointillé court montre l'évolution de ce pourcentage pour  $G = 1$  à partir d'une autre réalisation pour d'autres conditions initiales.

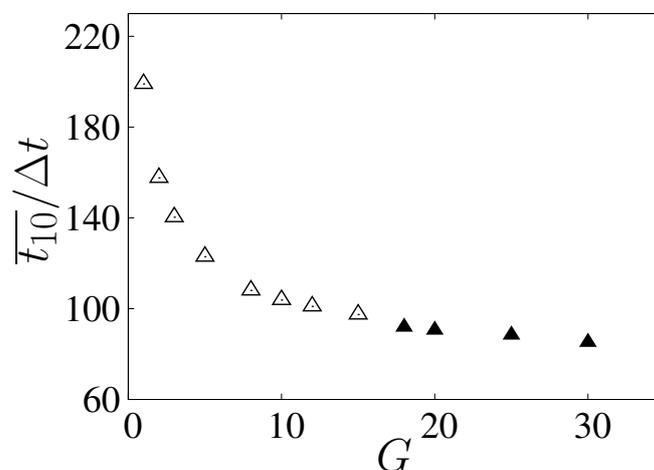


FIGURE 8.6 – Évolution du temps d’induction moyenné adimensionné  $\overline{t_{10}}/\Delta t$  en fonction du nombre de germes par grains  $G$ . Les symboles pleins désignent les résultats de simulation pour lesquelles la dissolution de l’HH est incomplète pour l’une au moins des dix réalisations.

9. L’évolution de la vitesse de dissolution maximale  $\overline{v_{max}}$  avec  $G$  donnée sur la figure 8.7 montre une diminution de la vitesse de dissolution et une valeur limite semble atteinte. Un phénomène venant contrarier l’augmentation de la surface réactive apparaît dans la phase d’accélération. L’augmentation de la surface réactive avec  $G$  est associée à l’augmentation de la densité d’aiguilles dans le milieu, ce qui provoque un encombrement plus important et un ralentissement de la croissance, visible sur l’évolution de  $\overline{v_{max}}$ . La compétition entre la croissance de la surface réactive, d’une part, et l’augmentation de l’encombrement des aiguilles, d’autre part, est clairement illustrée, figure 8.8, par l’évolution du temps de fin de réaction  $\overline{t_{95}}$  qui présente un minimum vers  $G = 10$ . Sur cette figure, l’effet de l’augmentation de la surface réactive est visible par la diminution du temps de réaction pour les petites valeurs de  $G$ . Dans ces conditions, l’encombrement des aiguilles reste faible et le temps de réaction est principalement contrôlé par

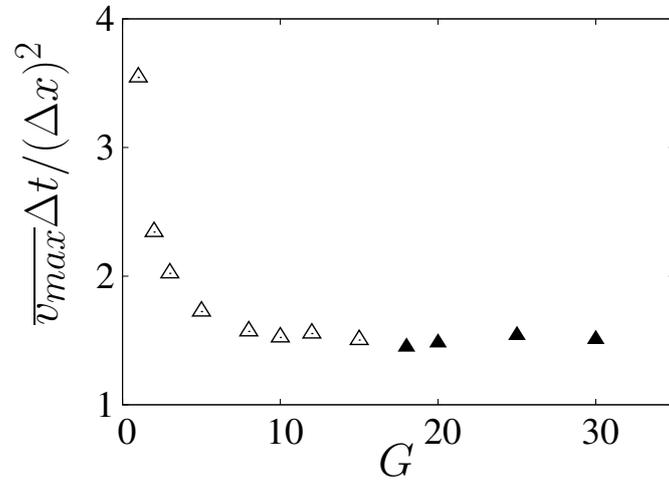


FIGURE 8.7 – Même légende que pour la figure 8.6 pour l'évolution de la vitesse de dissolution maximale adimensionnée  $\overline{v_{max}} \Delta t / (\Delta x)^2$ .

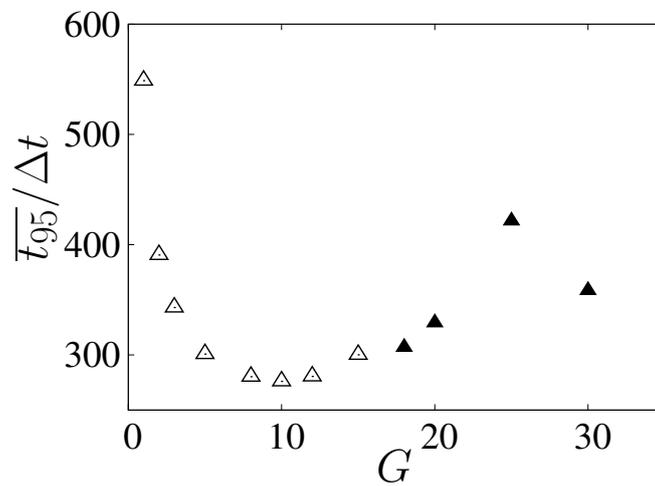


FIGURE 8.8 – Même légende que pour la figure 8.6 pour l'évolution du temps de réaction adimensionné  $\overline{t_{95}} / \Delta t$ .

la réactivité dans le milieu. A l'inverse, lorsque les valeurs de  $G$  sont élevées l'encombrement des aiguilles devient très important et le ralentissement de la croissance des aiguilles dû à la gêne stérique compense et renverse l'effet de l'augmentation de la surface réactive. Il faut noter que pour les valeurs de  $G \geq 30$  le temps de fin de réaction  $t_{95}$  n'est plus défini car l'encombrement devient tellement important que la croissance des aiguilles s'arrête à cause de la gêne stérique avant que 95% de l'HH ne soit dissout. Le temps de réaction le plus court est obtenu pour  $G \simeq 10$ , valeur pour laquelle l'importance des deux effets est comparable. La comparaison des temps d'induction ou de fin de réaction avec les mesures de conductimétrie permet de proposer une valeur physique pour l'échelle de temps  $\Delta t$  qui vaut approximativement  $\Delta t \simeq 4.5\text{s}$ .



## Chapitre 9

# Approche déterministe

Le modèle de croissance d'une aiguille, d'abord limitée par la surface de l'aiguille et associée à une probabilité de croissance autocatalytique, puis limitée par la diffusion des espèces dans le milieu et associée à une probabilité de croissance constante, peut être exploité à travers une approche déterministe de type champ moyen. L'évolution de la longueur d'une seule aiguille représentative en fonction du temps  $l(t)$  est décrite par l'équation différentielle suivante :

$$\frac{d}{dt}l = \gamma(l \rightarrow l + \Delta l) \frac{\Delta l}{\Delta t} \quad (9.1)$$

où le taux de croissance  $\gamma(l \rightarrow l + \Delta l)$  vaut :

$$\gamma(l \rightarrow l + \Delta l) = \begin{cases} p \frac{l}{l_c}, & \text{lorsque } l \leq l_c \\ p, & \text{lorsque } l \geq l_c \end{cases} \quad (9.2a)$$

$$(9.2b)$$

La solution de cette équation associée à la condition initiale  $l(t=0) = l_0$  donne :

$$l(t) = \begin{cases} l_0 e^{p \frac{\Delta l}{\Delta t} t / l_c} & , \text{ pour } t \leq t_c \end{cases} \quad (9.3a)$$

$$l(t) = \begin{cases} l_c + p \frac{\Delta l}{\Delta t} (t - t_c) = & , \text{ pour } t \geq t_c \end{cases} \quad (9.3b)$$

$$l_c \left( 1 - \ln \frac{l_c}{l_0} \right) + p \frac{\Delta l}{\Delta t} t$$

où  $t_c = l_c \ln(l_c/l_0)/(p\Delta l/\Delta t)$  est le temps nécessaire pour atteindre la taille critique  $l_c$ . Cette description déterministe de la longueur d'une aiguille de gypse est valable tant que l'encom-

brement entre aiguilles peut être négligé. Elle est donc applicable lorsque la densité d'aiguilles est faible, pour les petites valeurs de  $G$ , ou, pour les grandes valeurs de  $G$ , lorsque la taille des aiguilles est encore faible, c'est-à-dire pendant la phase d'induction de la précipitation. La connaissance de l'évolution de la longueur des aiguilles en fonction du temps permet d'exprimer le pourcentage d'HH restant  $100 - z$  à l'instant  $t_z$  :

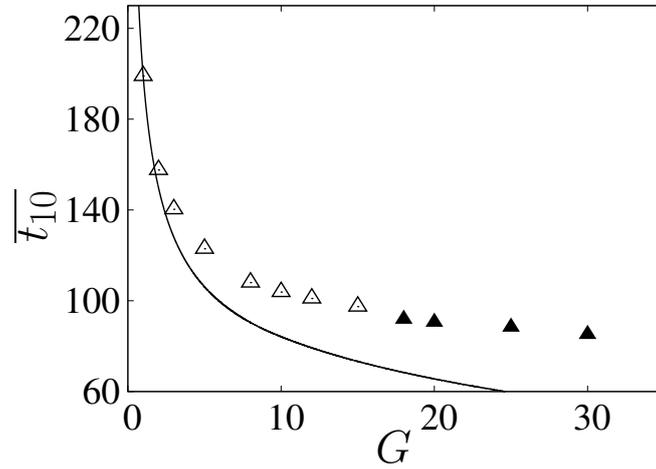
$$100 - z = 100 \left( 1 - \frac{Gl^2(t_z)}{\pi\alpha R^2} \right)$$

pour un nombre de  $G$  germes par grains d'HH de taille  $R$ . Le temps  $t_z$  qui donne l'instant à partir duquel  $z\%$  d'HH ont été dissouts a pour expression :

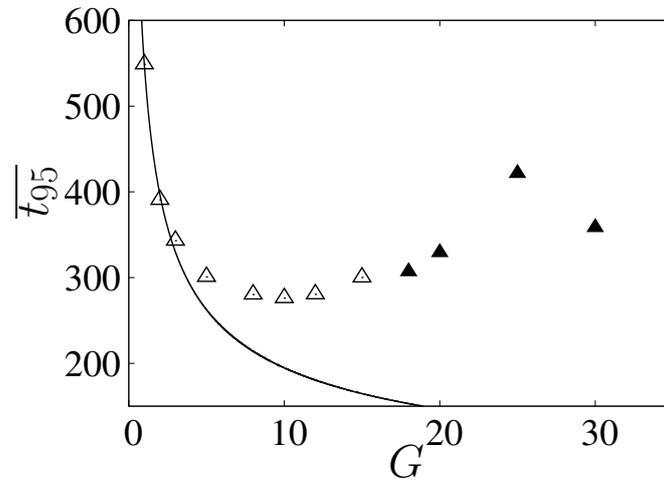
$$t_z = \begin{cases} \frac{1}{2} \ln \left( \frac{\pi\alpha}{G} \frac{z}{100} \left( \frac{R}{l_0} \right)^2 \right) \frac{l_c}{p} \frac{\Delta t}{\Delta l} & , \text{ pour } z \leq z_c & (9.4a) \\ \left( \sqrt{\frac{z}{100}} \frac{\pi\alpha}{G} R - \left( 1 - \ln \frac{l_c}{l_0} \right) l_c \right) \frac{\Delta t}{\Delta l} \frac{1}{p} & , \text{ pour } z \geq z_c & (9.4b) \end{cases}$$

où  $z_c = 100G/(\pi\alpha) (l_c/R)^2$  est défini par  $t_{z_c} = t_c$ . Pour les valeurs des paramètres considérés, il est possible de remarquer que  $z_c \simeq G$ . Les conditions données sur  $z$  concernent respectivement les cas où  $t_z \leq t_c$  et où  $t_z \geq t_c$ .

La longueur initiale  $l_0$  et le taux de croissance  $\Delta l/\Delta t$  sont choisis comme paramètres ajustables de façon à ce que les valeurs de  $\bar{t}_{10}$  et  $\bar{t}_{95}$  déduites de la simulation pour  $G = 1$  coïncident respectivement avec les valeurs  $t_{z=10}$  et  $t_{z=95}$  données dans les équations (9.4a) et (9.4b) avec le même choix de paramètres, en dehors de  $l_0$  et  $\Delta l/\Delta t$ , que dans la simulation :  $\alpha = 20$ ,  $R = 100\Delta x$ ,  $l_c = 80\Delta x$  et  $p = 0.8$ . L'évolution des valeurs du temps d'induction  $t_{z=10}$  et du temps de réaction  $t_{z=95}$  alors obtenue, lorsque  $G$  augmente, est présentée dans les figures 9.1(a) et (b).



(a)



(b)

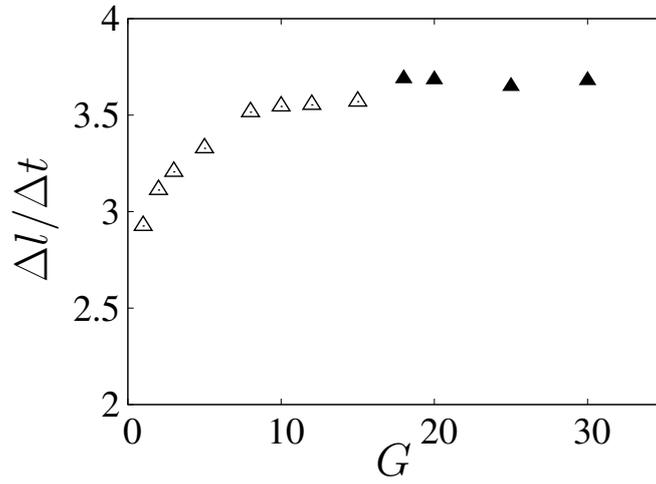
FIGURE 9.1 – Les symboles montrent l'évolution du temps d'induction  $\overline{t}_{10}$  en fonction du nombre  $G$  de germes par grains. La courbe en trait plein donne l'évolution du temps  $t_z$  issu de l'approche déterministe donné dans les équations (9.4a) lorsque (a)  $z = 10$ , (9.4b) lorsque (b)  $z = 95$ , avec une longueur initiale  $l_0 = 16.5\Delta x$  et un taux de croissance  $\Delta l/\Delta t = 1.87\Delta x/\Delta t$ .

Une autre estimation du taux de croissance  $\Delta l/\Delta t$ , moyenné sur toutes les aiguilles simulées, est obtenue en faisant coïncider le temps  $t_z$  donné dans les formules (9.4a) et (9.4b) avec le temps  $\overline{t_z}$  déduit de la simulation. Le taux de croissance ajustable  $\Delta l/\Delta t$  vérifie la relation :

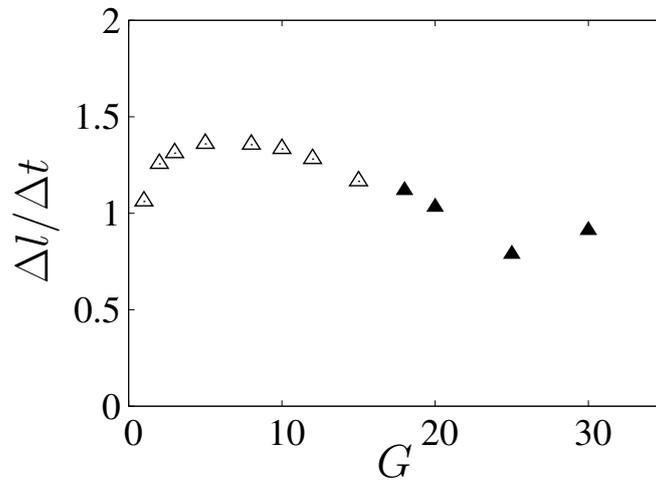
$$\frac{\Delta l}{\Delta t} = \begin{cases} \frac{1}{p} \left( \sqrt{\frac{z}{100} \frac{\pi\alpha}{G}} R - \left( 1 - \ln \frac{l_c}{l_0} \right) l_c \right) \frac{1}{t_z} & , \text{ pour } z \leq z_c & (9.5a) \\ \frac{1}{p} l_c \ln \left( \frac{\pi\alpha}{G} \frac{z}{100} \left( \frac{R}{l_0} \right)^2 \right) \frac{1}{t_z} & , \text{ pour } z \geq z_c & (9.5b) \end{cases}$$

Les figures 9.2(a) et (b) montrent l'évolution de ce taux de croissance en fonction de  $G$  pour  $z = 10$  et  $z = 95$ . La valeur de  $\Delta l/\Delta t$  évolue entre les deux valeurs limites 0, qui correspond à une croissance bloquée, et  $2\Delta l_0/\Delta t = 6\Delta x/\Delta t$ , qui correspond à la croissance libre de toutes les aiguilles du milieu. À la croissance semi-libre d'une aiguille est associé le taux de croissance  $\Delta l/\Delta t = \Delta l_0/\Delta t = 3\Delta x/\Delta t$ . Ce paramètre donne une estimation de l'importance de la gêne stérique sur la cinétique de la précipitation. D'après la figure 9.2(a), au cours de la période d'induction, la valeur de  $\Delta l/\Delta t \in [\Delta l_0/\Delta t, 1.25\Delta l_0/\Delta t]$  indique que la précipitation de DH s'effectue majoritairement avec des croissances semi-libres. En effet, la gêne stérique vient perturber la croissance dès le début de la précipitation, en raison de la présence des grains d'HH. Cependant, le taux de croissance augmente avec  $G$  au cours de la période d'induction. L'augmentation du nombre de germes par grains provoque la précipitation de DH sur un plus grand nombre d'aiguilles qui sont donc plus petites, et dont la croissance au début de la précipitation est moins perturbée par l'encombrement. Pour le temps de fin de réaction, et quel que soit la valeur de  $G$ , le taux de croissance ajusté montre que l'encombrement limite beaucoup la précipitation avec des valeurs  $\Delta l/\Delta t \leq 0.5\Delta l_0/\Delta t$ , inférieure à un cas de croissance semi-libre.

La longueur moyenne  $\langle \overline{l} \rangle$  déduite de la simulation du modèle peut être comparée à la



(a)



(b)

FIGURE 9.2 – Évolution en fonction de  $G$  du paramètre  $\Delta l / \Delta t$ , exprimé en unité  $\Delta x / \Delta t$ , ajusté par l'intermédiaire des relations (9.5a) et (9.5a) pour que  $t_{z=10} = \overline{t_{10}}$  en (a) et  $t_{z=95} = \overline{t_{95}}$  en (b).

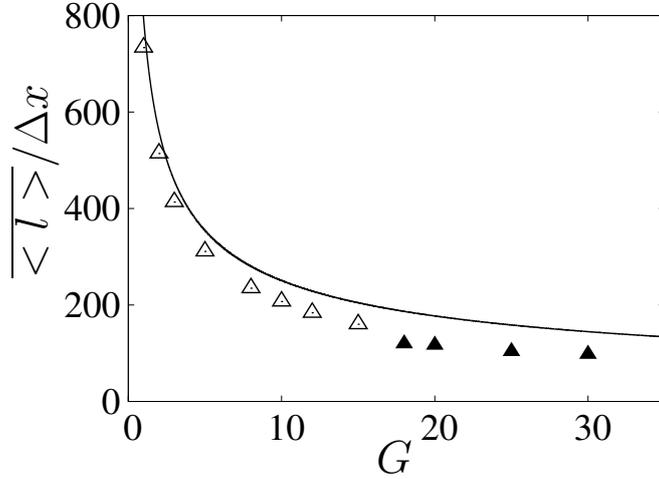


FIGURE 9.3 – Évolution de la longueur moyenne adimensionnée des aiguilles  $\overline{\langle l \rangle} / \Delta x$ , moyennée sur dix réalisations, (symboles) en fonction du nombre de germes par grains  $G$ . Les symboles pleins désignent les cas de simulations pour lesquelles une réalisation au moins n’aboutissait pas à une dissolution complète de l’HH. La courbe en trait plein montre l’évolution de  $l_{100}$  en fonction de  $G$  donnée par l’approche déterministe, eq. (9.6).

longueur finale déduite de l’approche déterministe en champ moyen noté  $l_{100} = l(t_{100})$ . La longueur finale de l’aiguille est atteinte lorsque la totalité de l’HH initial est consommé avec un pourcentage d’HH dissout  $z = 100$  :

$$l_{100} = R \sqrt{\frac{1}{G} \pi \alpha} \quad (9.6)$$

La figure 9.3 compare les résultats de la longueur moyenne des aiguilles  $\overline{\langle l \rangle}$  obtenue par simulation et la longueur finale  $l_{100}$  obtenue dans le cadre de l’approche déterministe. Il existe un écart s’élargissant à mesure que  $G$  augmente entre, d’une part, la prédiction déterministe en champ moyen, qui néglige l’encombrement stérique, et d’autre part, les résultats de la simulation. Pour les petites valeurs de  $G$  ( $G \leq 5$ ) la prédiction de champ moyen est en revanche très correcte.

La comparaison des résultats de cette approche déterministe avec les résultats de simulation permet de mieux appréhender les effets de l'encombrement stérique. Pour la seule caractéristique morphologique testée ici, la longueur moyenne des aiguilles, l'approche déterministe permet de prédire les résultats de la simulation numérique avec une erreur relativement faible. Néanmoins, les résultats de la simulation sont plus riches, puisqu'ils donnent aussi accès aux fluctuations de la longueur des aiguilles. Par la suite, des approches stochastiques sont comparées à la simulation.



## Chapitre 10

# Approches stochastiques

Dans la simulation, la croissance de chaque aiguille est obtenue à la suite de processus stochastiques associés à des taux de croissance. Ceci engendre des fluctuations dans l'évolution des caractéristiques de la dynamique de croissance ainsi que dans la morphologie de la population d'aiguilles obtenues. Une approche stochastique de la croissance des aiguilles de gypse à l'aide d'une équation maîtresse permet de proposer une estimation de ces fluctuations.

### 10.1 Approche stochastique à une aiguille

Une seule aiguille est considérée et toute interaction est négligée. Dans ces conditions, la croissance d'une aiguille de longueur  $l$  peut être décrite par un accroissement de longueur  $\Delta l$  à chaque pas de temps  $\Delta t$  avec une probabilité de croissance  $\gamma(l \rightarrow l + \Delta l)$ . Ce processus est identique à celui associé à une marche aléatoire unidimensionnelle non symétrique car ne s'effectuant que dans une seule direction. Le marcheur équivalent est situé initialement en  $l = l_0$  et il se déplace à chaque pas de temps vers la droite d'une distance notée  $\Delta l$  avec la probabilité  $\gamma(l \rightarrow l + \Delta l)$  dépendant de la position  $l$  selon les formules (9.2a) et (9.2b), ou bien restant immobile avec une probabilité  $1 - \gamma(l \rightarrow l + \Delta l)$ . La marche aléatoire se termine lorsque la

distance  $l = l_{100}$  est atteinte. En considérant la probabilité conditionnelle d'être en  $l'$  à l'instant  $t'$  en étant situé en  $l$  à l'instant  $t$ , notée  $P(l', t'|l, t)$ , il est possible d'écrire l'équation maîtresse inverse [117, 118] :

$$\frac{\partial P}{\partial t}(l', t'|l, t) = \frac{\gamma(l)}{\Delta t} (P(l', t'|l, t) - P(l', t'|l + \Delta l, t)) \quad (10.1)$$

La probabilité de terminer la marche dans un intervalle de temps supérieur à  $t' - t$  en partant de la position  $l$  vaut  $G(l, t' - t) = \sum_{l'=l_0}^{l_{100}} P(l', t'|l, t)$  et permet de préciser la valeur moyenne du temps nécessaire pour atteindre la limite  $l_{100}$  à partir de  $l$  grâce à la relation :

$$\langle T(l \rightarrow l_{100}) \rangle = \int_0^\infty \tau \partial_\tau G(l, \tau) d\tau = - \int_0^\infty G(l, \tau) d\tau \quad (10.2)$$

La second moment  $\langle T^2(l \rightarrow l_{100}) \rangle$  vérifie quant à lui :

$$\langle T^2(l \rightarrow l_{100}) \rangle = - \int_0^\infty 2\tau G(l, \tau) d\tau \quad (10.3)$$

Ces deux relations permettent de calculer le temps moyen de réaction ainsi que son écart-type. En sommant sur  $l'$  l'équation (10.1) puis en intégrant sur  $\tau = t' - t$ , l'équation (10.2) permet d'établir la relation suivante :

$$\langle T(l \rightarrow l_{100}) \rangle - \langle T(l + \Delta l \rightarrow l_{100}) \rangle = \frac{\Delta t}{\gamma(l)} \quad (10.4)$$

Cette relation permet de donner l'expression du temps moyen de réaction :

$$\langle T(l_0 \rightarrow l_{100}) \rangle = \sum_{l=l_0}^{l_{100}-\Delta l} \frac{\Delta t}{\gamma(l)} \quad (10.5)$$

$$\simeq \frac{\Delta t}{p} \left( \frac{l_c}{\Delta l} \ln \left( \frac{l_c}{l_0} \right) + \frac{l_c}{2l_0} + \frac{l_{100} - l_c}{\Delta l} \right) \quad (10.6)$$

Cette dernière expression est obtenue grâce au premier terme de la formule d'Euler-Maclaurin entre somme et intégrale, en supposant que la taille maximale vérifie  $l_{100} \geq l_c$ . Cette analyse

permet de préciser, à cet ordre, la correction  $+\frac{\Delta t}{p} \frac{l_c}{2l_0}$  par rapport au résultat  $t_z$  issu de l'équation (9.4b) pour  $z = 100$ . Le moment d'ordre deux vérifie quant à lui la relation de récurrence :

$$\langle T^2(l \rightarrow l_{100}) \rangle - \langle T^2(l + \Delta l \rightarrow l_{100}) \rangle = \frac{2\Delta t}{\gamma(l)} \langle T(l \rightarrow l_{100}) \rangle \quad (10.7)$$

L'écart-type du temps de réaction  $\sigma(T)$  se calcule alors à partir de la variance :

$$\begin{aligned} \sigma^2(T) &= \langle T^2(l_0 \rightarrow l_{100}) \rangle - \langle T(l_0 \rightarrow l_{100}) \rangle^2 \\ &\simeq \left( \frac{\Delta t}{p} \right)^2 \frac{l_c^2}{l_0} \left( \frac{1}{4l_0} + \frac{1}{\Delta l} \right) \end{aligned} \quad (10.8)$$

Cette quantité permet de rendre compte des fluctuations du temps de réaction qui existent entre plusieurs réalisations de la simulation effectuées à basse densité et pour un petit nombre de germes par grain avec les mêmes valeurs des paramètres pour lesquels les interactions entre aiguilles peuvent être négligées mais avec des conditions initiales différentes. La figure 8.5(c) montre, en trait plein et en trait pointillé courts, les évolutions du pourcentage d'HH restant en fonction du temps lorsque  $G = 1$  pour deux réalisations effectuées à partir de deux conditions initiales différentes. Les résultats de simulation permettent d'évaluer que l'écart-type divisé par le temps de fin de réaction est de l'ordre de 14.6%. L'équation maîtresse pour une aiguille sans interaction donne la valeur suivante :

$$\begin{aligned} \sigma(T) / \langle T(l_0 \rightarrow l_{100}) \rangle &= \frac{\sqrt{\frac{\Delta l}{l_0}} \left( \frac{\Delta l}{4l_0} + 1 \right)}{\ln \left( \frac{l_c}{l_0} \right) + \frac{\Delta l}{2l_0} + \frac{l_{100} - l_c}{l_c}} \\ &\simeq 11\% \end{aligned}$$

avec les valeurs des paramètres identiques à ceux de la simulation pour  $l_0 = 2\Delta x$ ,  $l_c = 80\Delta x$ , et pour une longueur maximale  $l_{100} = 792.67\Delta x$  issue de l'équation (9.6 pour  $R = 100\Delta x$  et  $\alpha = 20$ ). L'accord entre les valeurs issues de la simulation et de l'équation maîtresse est donc satisfaisant pour  $G = 1$ .

## 10.2 Approche stochastique à $n$ aiguilles en interaction

Une aiguille  $i$  est caractérisée par sa longueur  $l_i$  ainsi que par son état libre  $b_i = 0$  ou bloqué  $b_i = 1$ . Une aiguille libre de longueur  $l_i$  devient une aiguille libre de longueur  $l_i + \Delta l$  avec un taux de transition  $\gamma(l_i)$  au cours d'une durée  $\Delta t$ . Une aiguille libre de longueur  $l$  devient une aiguille bloquée de longueur  $l$  avec un taux de transition  $k$  pendant  $\Delta t$ . Une aiguille peut se bloquer au contact d'une autre aiguille provenant d'un même grain ou bien de deux grains différents. La différence entre ces deux situations est considérée à travers la probabilité de blocage entre aiguilles issues d'un même grain, notée  $k_G$  et dépendant de  $G$ , et la probabilité de blocage entre aiguilles issues de grains différents, notée  $k_d$  et devenant non-nulle lorsque la longueur de l'aiguille devient de l'ordre de la distance  $d$  séparant deux grains. La croissance stochastique des aiguilles ne peut se poursuivre au-delà de la dissolution totale de la quantité initiale d'HH,  $N\pi R^2$ . La probabilité décrivant un système de  $n$  aiguilles  $i$  de longueur  $l_i$  et d'état  $b_i$  se note :

$$P((l_i, b_i)_{1 \leq i \leq n}) \tag{10.9}$$

L'équation maîtresse décrivant l'évolution de la probabilité (10.9) tient compte de tous les processus susceptibles d'agir sur la longueur et l'état de toutes les aiguilles s'écrit :

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}P(\dots, (l_i, b_i), \dots) = & \tag{10.10} \\
& - \sum_{i=1}^n \frac{\gamma(l_i)}{\Delta t} P(\dots, (l_i, b_i), \dots) \delta(b_i) H \left( N\pi R^2 - \sum_{j=1}^n \frac{1}{\alpha} l_j^2 \right) \\
& + \sum_{i=1}^n \frac{\gamma(l_i - \Delta l)}{\Delta t} P(\dots, (l_i - \Delta l, b_i), \dots) \delta(b_i) H \left( N\pi R^2 - \sum_{j=1, j \neq i}^n \frac{1}{\alpha} l_j^2 - (l_i - \Delta l)^2 \right) \\
& - \sum_{i=1}^n \left( \frac{k_G}{\Delta t} + \frac{k_d}{\Delta t} H(d - l_i) \right) P(\dots, (l_i, b_i), \dots) \delta(b_i) H \left( N\pi R^2 - \sum_{j=1}^n \frac{1}{\alpha} l_j^2 \right) \\
& + \sum_{i=1}^n \left( \frac{k_G}{\Delta t} + \frac{k_d}{\Delta t} H(d - l_i) \right) P(\dots, (l_i, b_i - 1), \dots) \delta(b_i - 1) H \left( N\pi R^2 - \sum_{j=1}^n \frac{1}{\alpha} l_j^2 \right)
\end{aligned}$$

La fonction  $H$  désigne la fonction de Heaviside tandis que la fonction  $\delta$  désigne la fonction de Dirac. La distance  $d$  séparant la périphérie de deux grains est de l'ordre de la distance moyenne séparant des cercles répartis aléatoirement dans un plan valant  $L\sqrt{2/(3N)}$  à laquelle on enlève une distance correspondant à deux rayons de grains  $R$ . La valeur considérée finalement est  $d = L/\sqrt{N} - 2R$ . Cette équation rend compte des processus de croissance et de blocage des  $n$  aiguilles simulées d'une manière effective. Cette équation est résolue numériquement par la méthode de Gillespie [119].

#### **Principe de la méthode de Gillespie :**

Cette méthode est une simulation directe de processus markoviens à sauts, de type processus  $i$  de naissance et de mort se produisant à des taux connus  $\gamma_i$ . Le nombre total de sauts effectués à un instant  $t$  est distribué selon une loi de Poisson. À partir d'un état initial, l'algorithme génère une succession de processus  $i$  séparés par des intervalles de temps  $\tau$  ce qui définit une trajectoire. Le choix d'un processus  $i$  est effectué aléatoirement avec une probabilité  $p(\gamma_i) = \gamma_i/\gamma_{tot}$  où  $\gamma_{tot} = \sum_j \gamma_j$ . Les intervalles de temps  $\tau$  séparant deux processus consécutifs

sont distribués suivant la loi :

$$P(\tau) = \gamma_{tot} \exp(-\gamma_{tot}\tau) \quad (10.11)$$

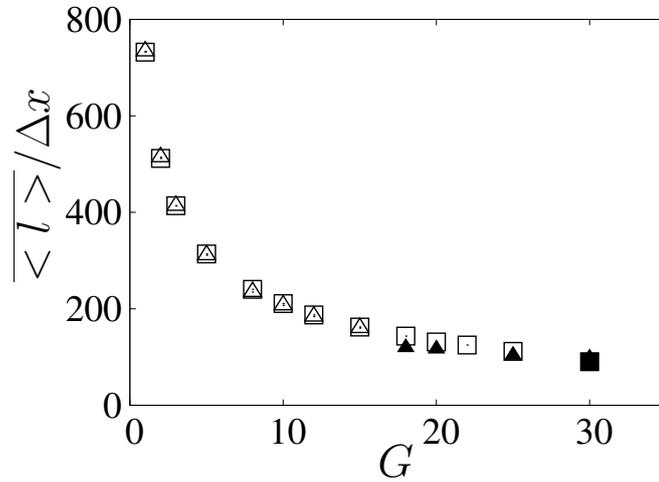
La génération d'un nombre important de trajectoires permet une analyse statistique et donne en particulier accès à des grandeurs moyennes et à leurs moments.

Dans le cas de la croissance d'une population d'aiguilles de gypse, l'état du système à l'instant  $t$  est donné par  $(l_i(t), b_i(t))_{1 \leq i \leq n}$  avec  $b_i \in \{0, 1\}$  et  $l_i \in [l_0, l_{max}]$  où  $l_{max} = l_0 + R\sqrt{N\pi\alpha}$  correspond à la taille maximale qui serait atteinte par une aiguille sur laquelle aurait précipité tout le DH disponible. Les processus qui changent la configuration du système peuvent être des processus de croissance d'une aiguille  $i$ , avec un taux de croissance  $\gamma(l_i, b_i) = \delta(b_i)\gamma(l_i \rightarrow l_i + \Delta l)$ , ou bien des processus de blocage d'une aiguille  $i$ , avec un taux de blocage  $k(l_i, b_i) = k_G + k_d H(d - l_i)$ . A chaque étape un intervalle de temps  $\tau$  est choisi avec une probabilité  $P(\tau) = \sum_i (\gamma(l_i, b_i)/\Delta t + k(l_i, b_i)/\Delta t) \exp(-\sum_i (\gamma(l_i, b_i)/\Delta t + k(l_i, b_i)/\Delta t)\tau)$ . Le processus de croissance de l'aiguille  $i$  est choisi avec une probabilité  $\gamma(l_i, b_i) / \sum_i (\gamma(l_i, b_i) + k(l_i, b_i))$  et le processus de blocage de l'aiguille  $i$  est choisi avec une probabilité  $k(l_i, b_i) / \sum_i (\gamma(l_i, b_i) + k(l_i, b_i))$ . L'intégration de l'équation maîtresse (10.10) par la méthode de Gillespie nécessite de connaître les valeurs de la longueur initiale  $l_0$ , du taux de croissance  $\Delta l/\Delta t$  et des taux de blocage  $k_d$  et  $k_G$ . Le choix de ces paramètres est ajusté pour  $G = 1$  de manière à retrouver les caractéristiques morphologiques et cinétiques  $\overline{\langle l \rangle}$ ,  $\overline{\sigma}$ ,  $\overline{t_{10}}$  et  $\overline{t_{95}}$  obtenues par la simulation. Les valeurs retenues sont  $l_0 = 8\Delta x$ ,  $\Delta l/\Delta t = 2.255\Delta x/\Delta t \simeq 0.75\Delta l_0/\Delta t$ ,  $k_{G=1} = 6.8 \times 10^{-4}$  et  $k_d = 10^{-4}$ . La probabilité de blocage  $k_{G=1}$  d'une aiguille de petite taille lorsque  $G = 1$  est non-nulle car une aiguille peut être bloquée par le grain d'HH duquel elle est issue. Pour les valeurs croissantes de  $G$ , la probabilité de blocage  $k_d$  reste constante et les valeurs de  $k_G$  sont choisies de manière à retrouver les valeurs de longueur moyenne  $\overline{\langle l \rangle}$  obtenues dans la simulation. La figure 10.1(a)

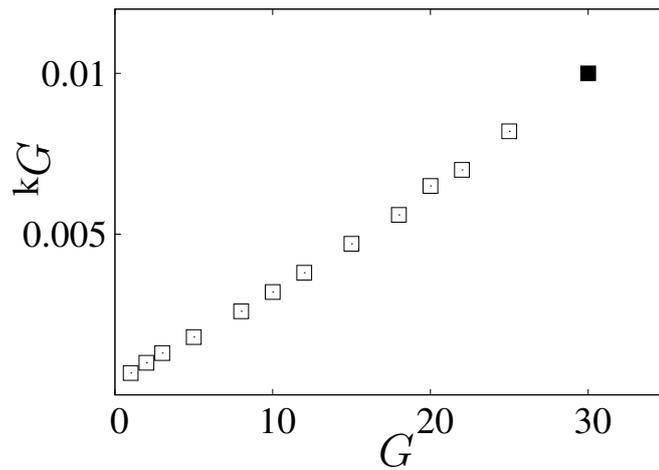
donne les valeurs de  $k_G$  qui conduisent en fonction de  $G$  aux longueurs moyennes données sur la figure 10.1(b).

L'intégration de l'équation maîtresse (10.10) grâce à la méthode de Gillespie permet d'obtenir la distribution des longueurs finales  $l_i(t \rightarrow \infty)$  dont l'écart-type  $\sigma$  peut être calculé. La figure 10.2 compare l'évolution des écarts-types des distributions de longueurs obtenus par intégration de l'équation maîtresse et par simulation. Un accord quantitatif est obtenu entre les résultats de la simulation et ceux de l'équation maîtresse. L'équation maîtresse reproduit donc correctement les fluctuations de la taille des aiguilles. Cependant, le nombre moyen de contacts par aiguilles n'est pas accessible à l'équation maîtresse qui ne rend compte des interactions que de façon effective sans donner accès à la configuration géométrique de l'enchevêtrement des aiguilles.

L'équation maîtresse permet également d'accéder à des caractéristiques cinétiques de la précipitation. Il est en effet possible de suivre l'évolution de l'HH restant au cours du temps par la somme  $N\pi R^2 - \sum_j l_j(t)^2/\alpha$ . La figure 10.3 montre l'évolution de cette quantité en fonction du temps pour chacune des approches considérées. L'approche déterministe de champ moyen permet d'obtenir l'évolution de la quantité d'HH restant en intégrant l'équation différentielle (9.1), l'approche stochastique permet d'obtenir cette évolution en intégrant l'équation maîtresse (10.10) et la cinétique de précipitation issue de la simulation sert de référence. L'approche stochastique permet de retrouver la transition vers une dissolution incomplète de l'HH qui est obtenue par simulation. Le temps d'induction  $\overline{t}_{10}$  déterminé à partir de l'évolution de la quantité d'HH restant est présenté en fonction du nombre de germes par grains sur la figure 10.4. L'évolution du temps de fin de réaction  $\overline{t}_{95}$  obtenu est présenté en fonction de  $G$  sur la figure 10.5. L'accord obtenu entre les résultats de la simulation et ceux de l'équation maîtresse n'est



(a)



(b)

FIGURE 10.1 – (a) Évolution, en fonction du nombre  $G$  de germes par grains, de la longueur moyenne des aiguilles obtenues par simulation (triangles) et après intégration de l'équation maîtresse (carrés) pour les valeurs de probabilité de blocage  $k_G$  données en (b) choisies de telle manière que les résultats des deux approches coïncident. (b) Valeurs de  $k_G$  obtenues en fonction de  $G$ . Les symboles sont pleins lorsque au moins une trajectoire de la résolution de l'équation maîtresse par la méthode de Gillespie ou bien une réalisation de la simulation du modèle n'a pas conduit à la dissolution totale de tous les grains d'HH.

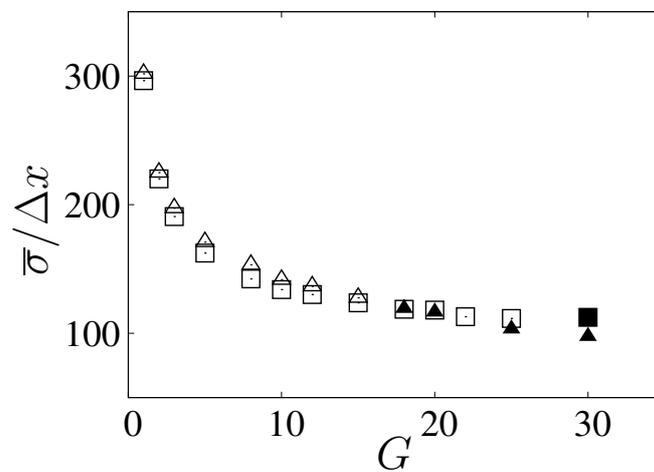


FIGURE 10.2 – Écart-types de la distribution des longueurs des aiguilles obtenue après intégration de l'équation maîtresse (10.10) par la méthode de Gillespie (carrés) comparés aux écart-types de la distribution des longueurs des aiguilles obtenue après simulation du modèle (triangles). Les symboles pleins désignent les intégrations de l'équation maîtresse, ou bien les simulations du modèle, pour lesquelles au moins une trajectoire, ou bien une réalisation, ne conduit pas à une dissolution totale des grains d'HH.

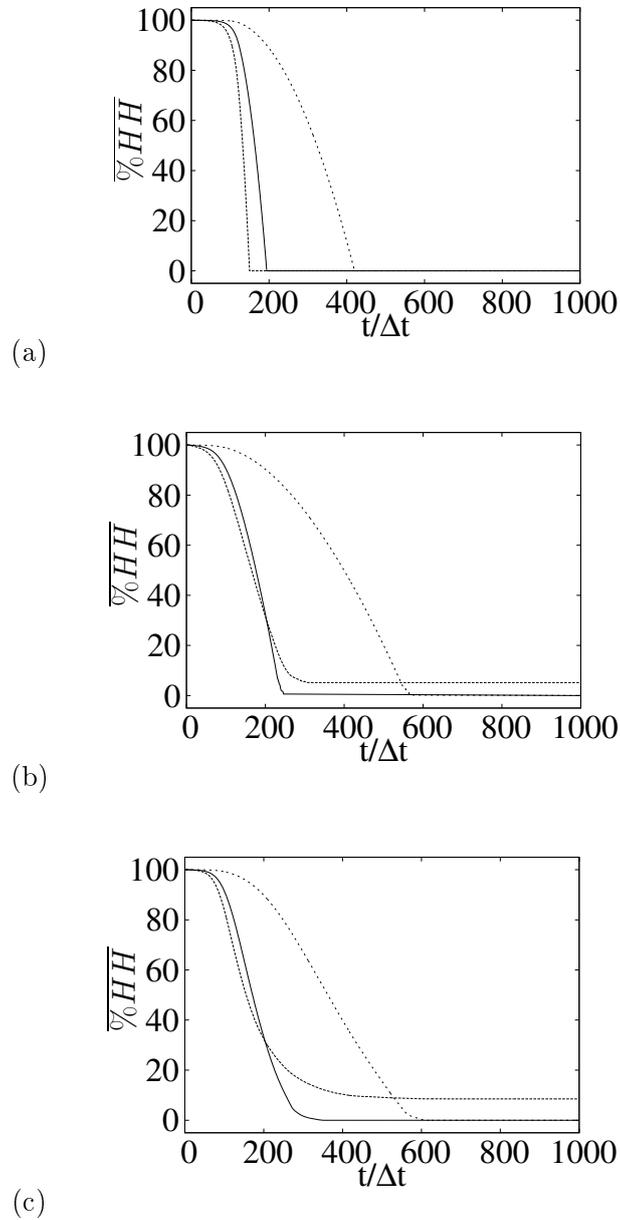


FIGURE 10.3 – Évolution de la quantité d'HH restant obtenue (a) en intégrant l'équation différentielle issue de l'approche en champ moyen, (b) en intégrant numériquement avec la méthode de Gillespie l'équation maîtresse issue de l'approche stochastique, (c) par simulation. L'évolution est présentée en trait pointillé long pour un nombre de germes par grains  $G = 1$ , en trait plein pour  $G = 10$  et en trait pointillé court pour  $G = 30$  dans (a) et (b) et pour  $G = 25$  dans (c).

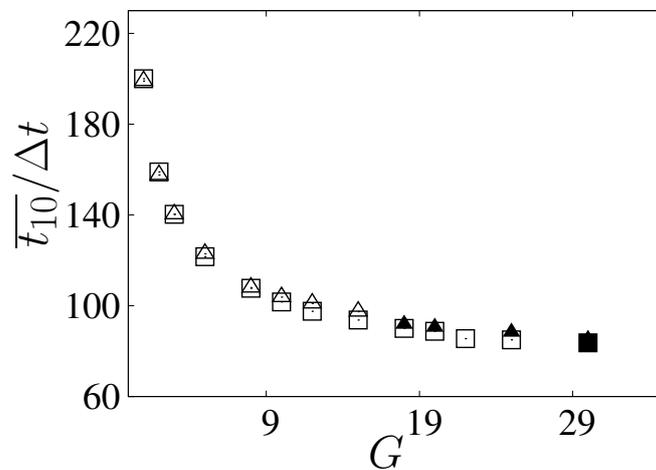


FIGURE 10.4 – Évolution en fonction du nombre de germes par grains  $G$  du temps d'induction  $\overline{t}_{10}$ , pour lequel 10% de la quantité initiale d'HH a été dissoute, obtenu en simulant le modèle de cristallisation (triangles) et en intégrant l'équation maîtresse (carrés). Les symboles pleins désignent les simulations ou les intégrations pour lesquelles la dissolution de l'HH n'est pas totale pour l'une au moins des réalisations.

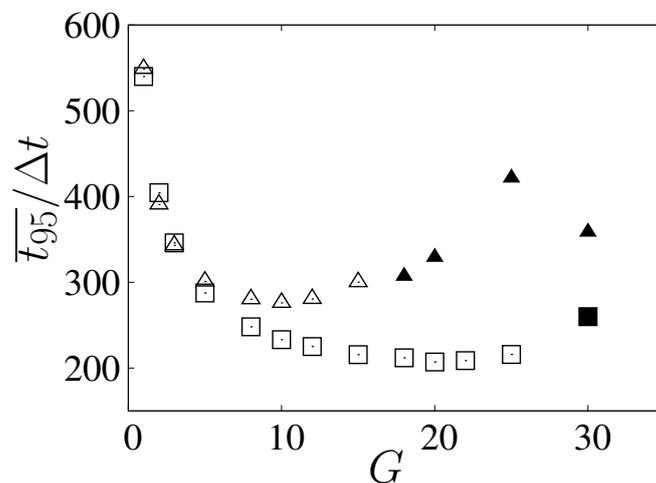


FIGURE 10.5 – Même légende que pour la figure 10.4 avec le temps de réaction  $t_{95}$  pour lequel 95% de la quantité initiale d'HH a été dissoute.

pas aussi satisfaisant que pour le temps d'induction. Cependant, la prise en compte effective du blocage par l'équation maîtresse permet de retrouver qualitativement l'évolution du temps de fin de réaction avec une valeur de  $G$  qui minimise  $\overline{t_{95}}$ . De plus, il existe une valeur de  $G$  pour laquelle la dissolution de l'HH n'est pas totale. La prise en compte des effets de la gêne stérique sont obtenus mais pour des valeurs de  $G$  plus élevées que dans la simulation.

## Chapitre 11

# Conclusions et perspectives

Pour aller plus loin dans la modélisation analytique de la cinétique de prise, il est envisageable de reconsidérer l'équation différentielle linéaire associée à la croissance d'une aiguille sans interaction. Une piste pourrait être offerte par la construction d'une équation non linéaire rendant compte de manière effective des interactions. L'utilisation conjointe de l'équation maîtresse multivariée rendrait possible l'ajustement de la valeur des paramètres de la modélisation analytique à tout instant.

Le modèle de simulation présenté dans ce travail a été conçu à partir d'expériences réalisées en milieu dilué. À plus long terme, il est souhaitable de le faire évoluer vers la simulation de la croissance d'aiguilles de gypse dans des conditions denses, proches des conditions utilisées dans l'industrie. Dans un premier temps, il est envisagé d'introduire des grains d'HH de rayons variables. L'existence de petits grains venant se loger dans les espaces libres entre les gros grains permettrait facilement d'augmenter la densité de la préparation initiale. De plus, il est prévu d'introduire une probabilité de recouvrement des aiguilles pour rendre compte de façon effective d'une troisième dimension spatiale.

Dans un second temps, la généralisation de l'algorithme à la simulation d'un milieu tridi-

mentionnel est envisagée. À ces modifications de l'algorithme pourront s'ajouter la recherche de nouveaux critères permettant de faire le lien entre la structure enchevêtrée des aiguilles et les propriétés du matériau. Il est possible d'imaginer l'utilisation de la fonction de distribution radiale de la densité de gypse autour du centre des gros grains de plâtre pour définir des grandeurs pertinentes : taille des pores dans la structure finale à l'emplacement initial des grains d'HH, nature ouverte ou fermée des pores en lien avec l'utilisation comme moule pour la fabrication de céramiques, densité de gypse en volume (loin des grains initiaux) pour caractériser la résistance mécanique par exemple. La pertinence de ces critères devra être testée par comparaison avec l'expérience. Une analyse d'image du matériau pourra être envisagée, ainsi que des études de porosimétrie et de résistance mécanique. Dans ce dernier cas, il s'agira d'établir des corrélations entre les valeurs des grandeurs caractérisant la structure et celles du module d'Young déterminé par une sollicitation à la flexion en trois ou quatre points [120, 121] ou par échographie ultrasonore [122, 57, 123].

# Conclusion générale

Les deux phénomènes étudiés dans cette thèse, la propagation de fronts d'onde chimiques exothermiques et la prise du plâtre, relèvent tous deux de l'étude à différentes échelles de la dynamique et de la structuration de systèmes réactifs. Dans le cas de la prise du plâtre, le résultat majeur a été d'obtenir un modèle prédictif de la cinétique de prise et de la morphologie du matériau. Il s'agit d'un outil sans équivalent qui intéresse notre partenaire industriel qui n'avait auparavant d'autre méthode d'investigation que la réalisation d'expériences à l'aveugle. Dans le cas des fronts d'ondes chimiques exothermiques, plusieurs résultats ont été établis concernant la dynamique et la structure des fronts d'onde stationnaires, pour deux modèles chimiques non-linéaires typiques, le modèle monostable de Fisher-Kolmogorov-Petrovskii-Piskunov et le modèle bistable de Schlögl. La caractérisation du domaine interdit de propagation stationnaire pour ces fronts, obtenu pour différentes valeurs de la chaleur de réaction, a tout d'abord été effectuée dans le cas d'un gaz parfait, tant d'un point de vue macroscopique, à l'aide des équations de l'hydrodynamique couplées à l'équation de convection-réaction-diffusion, que d'un point de vue microscopique, par l'intermédiaire de la méthode DSMC de simulation de la dynamique particulaire. Différents régimes dynamiques ont pu être classifiés et des bifurcations entre ceux-ci ont été mis en évidence. Dans un second temps, l'effet de la densité du fluide sur ces résultats a été étudié dans le cas d'un fluide de van der Waals.

Pour ces deux domaines de recherche, certaines perspectives de recherche sont communes. Un effort pourra être envisagé par la prise en compte de non-linéarités tant à travers une analyse de stabilité des fronts et que dans la construction d'une équation décrivant la croissance conjointe d'aiguilles de gypse. D'un point de vue microscopique, le défi commun est la prise en compte de plus grandes densités des fluides considérés dans le cas des fronts chimiques et de plus grandes densités de grains d'HH et d'aiguilles de DH dans le cas de la prise du plâtre. L'influence de la dimension de l'espace dans lequel ces systèmes réactifs évoluent apporte aussi de nombreuses nouveautés comme l'apparition de turbulence dans la propagation de fronts chimiques et la complexification de l'enchevêtrement des aiguilles de gypse. Enfin, la confrontation expérimentale de ces résultats théoriques et numériques permettra d'explorer les limites de tout ce travail.

# Dynamique microscopique et propriétés macroscopiques de systèmes réactifs structurés : fronts d'onde chimiques exothermiques et prise du plâtre

## Résumé :

Cette thèse traite, dans une première partie, de la propagation unidimensionnelle de fronts de réactions exothermiques, à différentes échelles de description. Dans une approche macroscopique, la quantité de chaleur dégagée par la réaction vient coupler l'équation de convection-réaction-diffusion et les équations de l'hydrodynamique. Ce travail montre l'existence d'un domaine interdit de vitesses de propagation pour un front d'onde chimique stationnaire. Il met en évidence une transition entre une propagation principalement déterminée par les processus de réaction-diffusion, pour de faibles chaleurs de réaction, et une propagation principalement déterminée par les équations de l'hydrodynamique et l'équation d'état du fluide, pour une quantité de chaleur plus importante. Cette bifurcation est illustrée dans les cas d'un gaz parfait et d'un fluide de van der Waals. La simulation microscopique de la dynamique des particules par la méthode 'Direct Simulation Monte Carlo' (DSMC) permet de retrouver ces résultats pour un gaz dilué.

Dans une seconde partie, cette thèse développe un modèle de précipitation d'aiguilles de gypse à partir de grains d'hémihydrate de sulfate de calcium ainsi qu'un algorithme de simulation de la prise du plâtre à une échelle submicrométrique. Les résultats de simulation sont comparés à ceux issus d'une approche déterministe et d'une approche stochastique par une équation maîtresse. En dégagant un ensemble de paramètres ajustables et interprétables physiquement, le modèle permet de proposer une explication de l'effet d'un traitement industriel confidentiel améliorant la cinétique de formation et la morphologie du matériau final.

**Mots clés :** Hydrodynamique, réaction-diffusion, fronts d'onde chimiques exothermiques, fluide de van der Waals, effets microscopiques, Direct Simulation Monte Carlo (DSMC), modélisation de la prise du plâtre, dissolution-précipitation, dynamique stochastique

# Microscopic dynamics and macroscopic properties of structured reactive systems :

## Exothermic chemical wave fronts and plaster setting

### Abstract :

The first part of this thesis is devoted to the study of the one-dimensional propagation of exothermic chemical wave fronts at different scales. In a macroscopic approach, the heat released by the reaction couples together the convection-reaction-diffusion equation and the hydrodynamics equations. This work exhibits a transition between a propagation regime which is mainly determined by the chemical reaction for small heat release and a propagation regime mainly determined by the fluid equation of state and hydrodynamics equations for larger heat release. Such a bifurcation is exemplified on a perfect gas and a van der Waals fluid. These results are confirmed by a microscopic simulation of particle dynamics using the Direct Simulation Monte Carlo (DSMC) method for a dilute gas.

In a second part are devised a crystallization model for gypsum needles from calcium sulfate hemihydrate grains as well as a simulation algorithm of plaster setting at a submicrometric scale. This last approach is compared with a deterministic description and a stochastic approach through a master equation. The effects of a confidential industrial treatment on the kinetics and morphology of the resulting material are satisfactorily explained thanks to the definition of physically meaningful fitting parameters.

**Key words :** Hydrodynamics, reaction-diffusion, exothermic chemical wave front, van der Waals fluid, microscopic effects, Direct Simulation Monte Carlo (DSMC), plaster setting modelling, dissolution-precipitation, stochastic dynamics.

# Bibliographie

- [1] A. G. Merzhanov and E. N. Rumanov. *Rev. Mod. Phys.*, **71** :1173, 1999.
- [2] V. V. Bychkov and M. A. Liberman. *Phys. Rep.*, **325** :115, 2000.
- [3] C. K. Law. *Combustion Physics*. Cambridge University Press, New York, 2006.
- [4] I. Glassman and R. A. Yetter. *Combustion, 4th ed.* Academic Press, New York, 2008.
- [5] M. C. Cross and P. C. Hohenberg. *Rev. Mod. Phys.*, **65** :851, 1993.
- [6] B. H. Gilding and R. Kersner. *Travelling Waves in Nonlinear Diffusion-Convection Reaction*. Birkhäuser, Basel, 2004.
- [7] J. D. Murray. *Mathematical Biology : I. An Introduction*. Springer, New York, 2002.
- [8] Z. A. Munir and U. Anselmi-Tamburini. *Mater. Sci. Rep.*, **3** :277, 1989.
- [9] S. Kalliadasis, J. Yang, and A. De Wit. *Phys. Fluids*, **16** :1395–1409, 2004.
- [10] J. D’Hernoncourt, S. Kalliadasis, and A. De Wit. *J. Chem. Phys.*, **123** :234503, 2005.
- [11] J. D’Hernoncourt, A. Zebib, and A. De Wit. *Phys. Rev. Lett.*, **96** :154501, 2006.
- [12] P. Grosfils, F. Dubois, C. Yourassowsky, and A. De Wit. *Phys. Rev. E*, **79** :017301, 2009.
- [13] M. Kærn, M. Menzinger, R. Satnoianu, and A. Hunding. *Faraday Discuss.*, **120** :295–312, 2001.
- [14] M. Kærn, D. G. Míguez, A. P. Mu nuzuri, and M. Menzinger. *Biophys. Chem.*, **110** :231–238, 2004.
- [15] R. E. Baker, S. Schnell, and P. K. Maini. *J. Math. Biol.*, **52** :458–482, 2006.
- [16] L. G. Morelli, S. Ares, L. Herrgen, C. Schröter, F. Jülicher, and A. C. Oates. *HSFP*, **3** :55–66, 2009.
- [17] A. Lemarchand and B. Nowakowski. *Europhys. Lett.*, **41** :455, 1998.
- [18] A. Lemarchand and B. Nowakowski. *J. Chem. Phys.*, **109** :7028, 1998.
- [19] A. Lemarchand and B. Nowakowski. *J. Chem. Phys.*, **111** :6190, 1999.
- [20] A. Lemarchand and B. Nowakowski. *Phys. Rev. E*, **62** :3156, 2000.
- [21] J. S. Hansen, B. Nowakowski, and A. Lemarchand. *J. Chem. Phys.*, **124** :034503, 2006.
- [22] E. Brunet and B. Derrida. *Phys. Rev. E*, **56** :2567, 1997.
- [23] E. Brunet and B. Derrida. *Comput. Phys.*, **121-122** :376–381, 1999.

- [24] E. Brunet. *Influence des effets de taille finie sur la propagation d'un front - Distribution de l'énergie libre d'un polymère dirigé en milieu aléatoire*. PhD thesis, Université Paris VII, 2000.
- [25] E. Brunet and B. Derrida. *J. Stat. Phys.*, **103** :269–282, 2001.
- [26] B. Nowakowski and A. Lemarchand. *J. Chem. Phys.*, **106** :3965, 1997.
- [27] A. Lemarchand and B. Nowakowski. *PhysicaA*, **271** :87–101, 1999.
- [28] B. Nowakowski and A. Lemarchand, 2003.
- [29] A. Lemarchand and B. Nowakowski. *PhysicaA*, **331** :409–421, 2004.
- [30] A. Lemarchand and B. Nowakowski. *Mol. Simulat.*, **30** :773, 2004.
- [31] J. S. Hansen, B. Nowakowski, and A. Lemarchand. *J. Chem. Phys.*, **125** :044313, 2006.
- [32] M. Leda, A. Lemarchand, and B. Nowakowski. *Phys. Rev. E*, **75** :056304, 2007.
- [33] B. Nowakowski and A. Lemarchand. *J. Chem. Phys.*, **127** :174712, 2007.
- [34] R. A. Fisher. *Ann. Eugenics*, **7** :353–369, 1937.
- [35] A. Kolmogorov, I. Petrovskii, and N. Piscounov. *Bjul. Moscovskogo Gos. Univ.*, **17** :1–125, 1937.
- [36] F. Schlögl. *Z. Physik*, **248** :446, 1971.
- [37] F. Schlögl. *Z. Physik*, **253** :147, 1972.
- [38] M. Guisnet, P. Andy ; N. S. Gnep, E. Benazzi, and C. Travers. *Oil Gas Sci. Technol.*, **54** :23, 1999.
- [39] R. Alcántara, E. Alcántara, L. Canoira, M.J. Franco, M. Herrera, and A. Navarro. *React. Funct. Polymers*, **45** :19–27, 2000.
- [40] G. M. Rosmalen, P. J. Daudey, and W. G. J. Marchée. *J. Cryst. Growth*, **52** :801–811, 1981.
- [41] L. Amathieu and R. Boistelle. *J. Cryst. Growth*, **88** :183–192, 1988.
- [42] J. Beretka and J. W. van der Touw. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **77** :19–30, 1989.
- [43] R. J. Hand. *Cem. Concr. Res.*, **24** :885–895, 1994.
- [44] A. Hernandez, A. La Rocca, H. Power, U. Graupner, and G. Ziegenbalg. *J. Cryst. Growth*, **295** :217–230, 2006.
- [45] C. Rinaudo, M. C. Robert, and F. Lefauchaux. *J. Cryst. Growth*, **71** :803–806, 1985.
- [46] L. Amathieu and R. Boistelle. *J. Cryst. Growth*, **79** :169–177, 1986.
- [47] C. Rinaudo, Franchini-Angela M., and R. Boistelle. *J. Cryst. Growth*, **89** :257–266, 1988.
- [48] C. H. De Vreugd, G. J. Witkamp, and G. M. van Rosmalen. *J. Cryst. Growth*, **144** :70–78, 1994.
- [49] C. Rinaudo, A. M. Lanfranco, and R. Boistelle. *J. Cryst. Growth*, **158** :316–321, 1996.
- [50] D. Bosbach, J. L. Junta-Rosso, U. Becker, and M. F. Hochella Jr. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60** :3295–3304, 1996.
- [51] E. Badens, S. Veesler, and R. Boistelle. *J. Cryst. Growth*, **198/199** :704–709, 1999.

- [52] J.-P. Boisvert, M. Domenech, A. Foissy, J. Persello, and J.-C. Mutin. *J. Cryst. Growth*, **220** :579–591, 2000.
- [53] F. Brandt and D. Bosbach. *J. Cryst. Growth*, **233** :837–845, 2001.
- [54] J.-R. Hill and J. Plank. *J. Comput. Chem.*, **25** :1438–1448, 2004.
- [55] M. M. Rashad, M. H. Mahmoud, I. A. Ibrahim, and E. A. Abdel-Aal. *J. Cryst. Growth*, **267** :372–379, 2004.
- [56] P. Reynaud, M. Saâdaoui, S. Meille, and G. Fantozzi. *Mater. Sci. Eng.*, **442** :500–503, 2006.
- [57] A. Ersen, A. Smith, and T. Chotard. *J. Mater. Sci.*, **41** :7210–7217, 2006.
- [58] F. A. Williams. *Combustion Theory, 2nd ed.* Benjamin-Cummings, New York, 1985.
- [59] J. W. Dold. *Combust. Theory Modell*, **11** :909, 2007.
- [60] Y. B. Zeldovich, G. I. Barenblatt, V. B. Librovich, and G. M. Makhviladze. *The Mathematical Theory of Combustion and Explosion*. Consultants Bureau, New York, 1985.
- [61] R. Menikoff and B. J. Plohr. *Rev. Mod. Phys.*, **61** :75–130, 1989.
- [62] Z. Feng and Y. Li. *PhysicaA*, **366** :115–123, 2006.
- [63] Z. Feng. *Chaos Solitons and Fractals*, **38** :481–488, 2008.
- [64] D. G. Aronson and H. F. Weinberger. *Adv. Math.*, **30** :33–76, 1978.
- [65] W. van Saarloos. *Phys. Rev. Lett.*, **58** :2571–2574, 1987.
- [66] W. van Saarloos. *Phys. Rev. A*, **37** :211–229, 1988.
- [67] R. D. Benguria, J. Cisternas, and M. C. Depassier. *Phys. Rev. E*, **52** :4410–4413, 1995.
- [68] W. van Saarloos. *Phys. Rep.*, **386** :29–222, 2003.
- [69] C. Antoine and A. Lemarchand. *J. Chem. Phys.*, **126** :104103, 2007.
- [70] M. Vellela and H. Qian. *J. R. Soc. Interface*, **6** :925–940, 2009.
- [71] L. Landau and F. Lifschitz. *Physique Théorique Tome 6, Mécanique des Fluides, 2e ed.* Mir, Moscou, 1989.
- [72] B. M. Argrow. *Shock Waves*, **6** :241–248, 1996.
- [73] E. Salomons and M. Mareschal. *Phys. Rev. Lett.*, **69** :269–272, 1992.
- [74] B. L. Holian, C. W. Patterson, M. Mareschal, and E. Salomons. *Phys. Rev. E*, **47** :24–27, 1993.
- [75] J.-P. Hansen and I. R. Mc Donald. *Theory of Simple Liquids, 3rd ed.* Elsevier, Academic Press, 2006.
- [76] N. F. Carnahan and K. E. Starling. *J. Chem. Phys.*, **51** :635–636, 1969.
- [77] Y. Song and E. A. Mason. *Phys. Rev. A*, **42** :4749–4755, 1990.
- [78] G. Dumazer, M. Leda, B. Nowakowski, and A. Lemarchand. *Phys. Rev. E*, **78** :016309, 2008.
- [79] M. S. Cramer and S. Sen. *Phys. Fluids*, **30** :377–385, 1987.

- [80] P. Colonna and A. Guardone. *Phys. Fluids*, **18** :056101, 2006.
- [81] G. Dumazer, C. Antoine, B. Nowakowski, and A. Lemarchand. *Phys. Rev. E*, **80** :066309, 2009.
- [82] M. N. Berberan-Santos, E. N. Bodunov, and L. Pogliani. *J. Math. Chem.*, **43** :1437–1457, 2008.
- [83] D. Chandler, J. D. Weeks, and H. C. Andersen. *Science*, **220** :787–, 1983.
- [84] S. Chapman and T. G. Cowling. *The Mathematical Theory of Nonuniform Gases*. Cambridge University Press, Cambridge, 1970.
- [85] liste des auteurs. *titre*. éditeur, année.
- [86] Y. Cohen and S. I. Sandler. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **19** :186–188, 1980.
- [87] A. L. Garcia, F. J. Alexander, and B. J. Alder. *J. Stat. Phys.*, **89** :403–409, 1997.
- [88] A. W. Silva, G. M. Alves, and G. M. Kremer. *Physica A*, **287** :1733–1749, 2008.
- [89] P. Resibois and M. De Leener. *Classical Kinetic Theory of Fluids*. John Wiley and Sons, New York, 1977.
- [90] B. Nowakowski. *J. Chem. Phys.*, **109** :3443–3451, 1998.
- [91] A. S. Cukrowski and J. Popielawski. *J. Chem. Phys.*, **78** :6584–6587, 1983.
- [92] R. D. Levine and R. B. Bernstein. *Chem. Phys. Lett.*, **105** :467–471, 1984.
- [93] S. Cranck. *The Mathematics of Diffusion, 2nd ed.* Clarendon Press, Oxford, 1975.
- [94] J. H. S. Lee. *The Detonation Phenomenon*. Cambridge University Press, New York, 2008.
- [95] A. Ern and G. Giovangigli. *Transp. Theory Stat. Phys.*, **32** :657–677, 2003.
- [96] M. Bisi, M. Groppi, and G. Spiga. *Appl. Math.*, **50** :43–62, 2005.
- [97] M. P. Bianchi and A. J. Soares. *Continuum Mech. Thermodyn.*, **17** :201–215, 2005.
- [98] B. M. Rice, W. Mattson, J. Grosh, and S. F. Trevino. *Phys. Rev. E*, **53** :611–622, 1996.
- [99] G. A. Bird. *Molecular Gas Dynamics and the Direct Simulation of Gas Flows*. Clarendon Press, Oxford, 1994.
- [100] T. E. Schwartzentruber, L. C. Scalabrin, and I. D. Boyd. *J. Spacecraft and Rockets*, **45** :1196, 2008.
- [101] A. V. Kashkovsky, P. V. Vashchenkov, and M. S. Ivanov. *Thermodyn. and Aeromech.*, **15** :73, 2008.
- [102] M. Wang and Z. Li. *Eng. Mater. Sci.*, **48** :317–325, 2005.
- [103] F. Baras and M. Malek Mansour. *Phys. Rev. Lett.*, **63** :2429, 1989.
- [104] F. Baras, M. Malek Mansour, and J. E. Pearson. *J. Chem. Phys.*, **105** :8257–8261, 1996.
- [105] W. Wagner. *J. Stat. Phys.*, **66** :1011–1044, 1992.
- [106] F. J. Alexander and A. L. Garcia. *Computers in Physics*, **11** :588–593, 1997.
- [107] J. Fort, D. Campos, J. R. González, and J. Velayos. *J. Phys. A : Math. Gen.*, **37** :7185–7198, 2004.

- [108] T. Pujol, J. Fort, J. R. González, L. Montoro, and M. Pelegrí. *Physica A*, **387** :1987–1998, 2008.
- [109] T. Pujol, J. Fort, L. Montoro, and J. J. Suñol. *Physica A*, **388** :4959–4972, 2009.
- [110] F. J. Alexander, A. L. Garcia, and B. J. Alder. *Phys. Rev. Lett.*, **74** :5212–5215, 1995.
- [111] F. J. Alexander, A. L. Garcia, and B. J. Alder. *Physica A*, **240** :196–201, 1997.
- [112] A. L. Garcia and W. Wagner. *J. Stat. Phys.*, **101** :1065–1086, 2000.
- [113] A. Donev, B. J. Alder, and A. L. Garcia. *Phys. Rev. Lett.*, **101** :075902, 2008.
- [114] A. Donev, B. J. Alder, and A. L. Garcia. *J. Stat. Mech.*, **P11008**, 2008.
- [115] J. A. Venables. *Introduction to Surface and Thin Film Processes*. Cambridge University Press, Cambridge, 2000.
- [116] C. Herring. *Phys. Rev.*, **82** :87–93, 1951.
- [117] N. G. van Kampen. *Stochastic processes in physics and chemistry*. North Holland, Amsterdam, 1983.
- [118] C. W. Gardiner. *Handbook of Stochastic Methods*. Springer, Berlin, 1985.
- [119] D. T. Gillespie. *J. Phys. Chem.*, **81** :2340–2361, 1977.
- [120] S. Meille, M. Saâdaoui, P. Reynaud, and G. Fantozzi. *J. Eur. Cer. Soc.*, **23** :3105–3112, 2003.
- [121] Pierre Dalmay. *Étude chimique et mécanique des composites à matrice plâtre contenant des fibres végétales*. PhD thesis, Université de Limoges, 2009.
- [122] S. K. Dalui, M. Roychowdhury, and K. K. Phani. *J. Mater. Sci.*, **31** :1261–1263, 1996.
- [123] I. M. De Rosa, C. Santulli, and F. Sarasini. *J. Acoustic Emission*, **26** :220–228, 2008.