

Modélisation cinétique des transitions de phase

Benjamin PIAUD^{1,2*}, Stéphane BLANCO¹, Richard FOURNIER¹, Michael J. CLIFTON²

¹ Laboratoire PLAsma et Conversion de l'Energie (LAPLACE) UMR 5213 - Université Paul Sabatier
118 route de Narbonne - 31062 Toulouse Cedex

² Laboratoire de Génie Chimique UMR 5503 - Université Paul Sabatier
118 route de Narbonne - 31062 Toulouse Cedex

*(auteur correspondant : piaud@laplace.univ-tlse.fr)

Résumé - Depuis une quinzaine d'années la méthode de Boltzmann-sur-Réseau (BsR) est utilisée comme une alternative à la résolution de l'équation de Navier-Stokes pour les écoulements isothermes et aussi pour les écoulements complexes comme les écoulements diphasiques. Il a été montré plus récemment [1, 2] que ces méthodes peuvent être étendues simplement pour avoir une résolution de l'équation de Boltzmann. En considérant ce dernier point de vue, nous avons proposé une résolution numérique de l'équation de Boltzmann-Enskog [5]. Nous discuterons dans cette communication des aspects numériques spécifiques à la résolution de ce type d'équation. Nous mettrons particulièrement l'accent sur les problèmes relatifs à la gestion des interfaces de très faibles épaisseurs.

Nomenclature

f	distribution monoparticulaire, $kg.m^{-6}.s^3$	\mathbf{u}	vecteur de la vitesse du fluide, $m.s^{-1}$
f^{eq}	distribution monoparticulaire d'équilibre de Maxwell-Boltzmann, $kg.m^{-6}.s^3$	\mathbf{v}	vecteur de la vitesse des particules, $m.s^{-1}$
D	Nombre de dimensions géométriques	\mathbf{x}	vecteur position, m
r	constante massique des gaz parfaits, $J.K^{-1}.kg^{-1}$	<i>Symboles grecs</i>	
T	température, K	ρ	masse volumique du fluide, $kg.m^{-3}$

1. Introduction

Depuis une quinzaine d'années, BsR apparait comme une méthode numérique efficace pour la simulation de l'écoulement de fluides complexes [3]. Cette méthode est la version discrétisée de l'équation de Boltzmann qui décrit la physique d'un fluide à l'échelle mésoscopique. Pour les fluides s'écoulant avec changement de phase, l'intérêt de la méthode réside dans le fait que tout le fluide est décrit par une seule équation et la physique de l'interface est incluse dans l'équation de Boltzmann. Par rapport aux méthodes de CFD usuelles, BsR a aussi l'avantage d'être intrinsèquement parallélisable et d'utiliser des expressions simples pour les conditions aux limites, ce qui permet de traiter des géométries complexes. A notre connaissance, la plupart des travaux avec BsR, traitant des écoulements multiphasiques ou des relaxations vers l'équilibre des corps purs avec transition de phase, sont réalisés sous des conditions d'isothermie du milieu. Les travaux de He et Luo [1, 2] ont permis d'élargir cette approche en montrant que les schémas classiquement utilisés pouvaient être considérés comme une résolution de l'équation de Boltzmann avec un niveau de précision quantifiable. Une extension de la procédure de discrétisation de l'équation de Boltzmann selon He et Luo a déjà été proposée pour prendre en compte les effets thermiques afin de décrire les écoulements de fluides anisothermes [4]. Nous proposons dans cette communication de montrer qu'il est possible d'inclure à l'échelle mésoscopique les interactions interparticulaires afin de décrire les fluides non-idéaux et ainsi construire un modèle pour les écoulements diphasiques avec changements de phase et transferts thermiques.

Nous commencerons par présenter l'équation de Boltzmann-Enskog [6] qui décrit un fluide non-idéal. Nous présenterons ensuite plus particulièrement la technique employée pour palier les difficultés numériques liées au gradient de masse volumique à la traversée d'une interface liquide-vapeur. Nous concluons par quelques résultats de simulations numériques pour valider la méthode.

2. Equation de Boltzmann-Enskog

Le modèle cinétique que nous utilisons est l'équation de Boltzmann-Enskog avec l'approximation de champ moyen de la partie attractive du potentiel interparticulaire. L'équation de Boltzmann-Enskog, qui permet de décrire les fluides non-idéaux, peut être vue comme l'extension de l'équation de Boltzmann qui décrit un gaz parfait lorsque sont pris en compte les effets de taille des particules du fluide et les interactions interparticulaires. L'équation de Boltzmann-Enskog qui est l'équation d'évolution de la densité de distribution monoparticulaire $f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$ peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla f = I_1 + I_2 \quad (1)$$

La fonction de distribution $f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$ est la densité de particules en \mathbf{x} , au temps t et ayant une vitesse \mathbf{v} à $d\mathbf{v}$ près. Ainsi l'équation de Boltzmann-Enskog traduit l'évolution de f par le transport des particules (exprimé par le terme $\mathbf{v} \cdot \nabla f$), mais aussi par les chocs entre particules qui modifient leurs vitesses (terme I_1) et les changements de vitesses liées aux interactions à distance entre particules (terme I_2).

Les variables macroscopiques : masse volumique ρ , vitesse macroscopique \mathbf{u} et la température T sont déterminées par le calcul des moments de la fonction de distribution. $f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$ étant la distribution en vitesse des particules au point \mathbf{x} et au temps t , $\rho(\mathbf{x}, t)$ s'exprime comme l'intégrale sur les vitesses de $f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$; $\mathbf{u}(\mathbf{x}, t)$ est la vitesse moyenne des particules au point \mathbf{x} distribuées selon $f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)/\rho$; et l'énergie interne $\epsilon(\mathbf{x}, t) = \frac{D}{2}rT(\mathbf{x}, t)$ est la valeur moyenne de l'énergie cinétique des particules au point \mathbf{x} distribuées selon $f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)/\rho$.

$$\rho = \int f d\mathbf{v} \quad (2)$$

$$\rho \mathbf{u} = \int \mathbf{v} f d\mathbf{v} \quad (3)$$

$$\rho \epsilon = \frac{1}{2} \int (\mathbf{v} - \mathbf{u})^2 f d\mathbf{v} \quad (4)$$

2.1. Terme d'Enskog I_1

Les travaux originaux d'Enskog ne traitent pas de la partie attractive des interactions interparticulaires. Enskog [6] a modifié le terme collisionnel de Boltzmann lorsque la taille des particules est prise en compte. En effet, les hypothèses de l'équation de Boltzmann correspondent aux hypothèses du gaz parfait et notamment l'hypothèse de particules ponctuelles. Le terme collisionnel d'Enskog peut s'écrire ainsi :

$$\begin{aligned} I_1 = & \chi I_0 - b\rho\chi f^{eq}(\mathbf{v} - \mathbf{u}) \cdot \left[\nabla \ln(\rho^2 \chi T) + \frac{3}{5}(\mathbf{C}^2 - \frac{5}{2})\nabla \ln T \right] \\ & - b\rho\chi f^{eq} \frac{2}{5} \left[2\mathbf{C}\mathbf{C} : \nabla \mathbf{u} + (\mathbf{C}^2 - \frac{5}{2})\nabla \cdot \mathbf{u} \right] \end{aligned} \quad (5)$$

avec I_0 le terme collisionnel ordinaire de Boltzmann, ρ , \mathbf{u} et T les champs macroscopiques au point considéré et $\mathbf{C} = \frac{(\mathbf{v} - \mathbf{u})}{\sqrt{2rT}}$. La taille des particules de masse m et de diamètre d_0 apparaît via b qui s'apparente à un volume massique : $b = \frac{2}{3m}\pi d_0^3$. Ainsi le terme collisionnel d'Enskog peut être vu comme une extension du terme collisionnel de Boltzmann puisque dans la limite du chaos moléculaire ($\chi=1$) et des particules ponctuelles ($b = 0$), on retrouve $I_1 = I_0$. Le terme d'Enskog fait apparaître les dérivées spatiales des champs macroscopiques et nécessite un modèle pour la fonction de corrélation χ . Des modèles de χ peuvent être déterminés par la physique statistique de l'équilibre [7]. Dans ce travail, nous nous limiterons à l'un des modèles les plus simples qui est compatible à l'équilibre avec l'équation d'état de Van der Waals : $\chi = \frac{1}{1-b\rho}$.

2.2. Terme attractif I_2

Pour rendre compte des interactions interparticulaires, le modèle le plus utilisé est le potentiel de Lennard-Jones (voir figure 1).

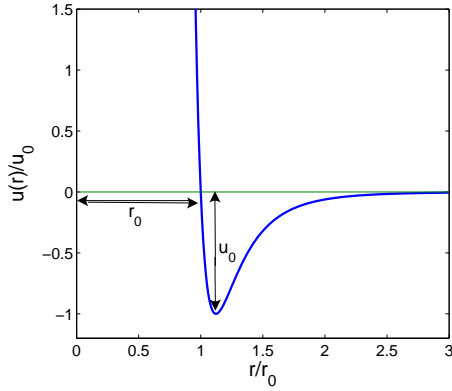


Figure 1 : Potentiel intermoléculaire de Lennard-Jones. L'expression du potentiel $u(r)$ entre deux particules séparées par une distance r est $u(r) = 4u_0 \left[\left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 \right]$.

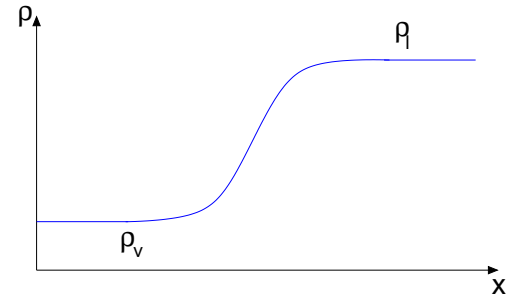


Figure 2 : Profil d'interface réaliste entre les deux phases de masse volumique ρ_v et ρ_l . Dans cette description, l'objet interface a une épaisseur non-nulle.

Formellement, le terme I_2 qui rend compte des interactions à distance, subies par une particule en \mathbf{x}_1 , s'écrit comme l'intégrale sur tout l'espace des phases des interactions de paires avec les particules situées en \mathbf{x}_2 :

$$I_2 = \int_{r>r_0} \int \frac{\partial f^{(2)}}{\partial \mathbf{v}_1} \cdot \nabla_1 V(r) d\mathbf{v}_2 d\mathbf{x}_2 \quad (6)$$

avec $f^{(2)} = f^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{v}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{v}_2, t)$ la fonction de distribution à deux corps et $r = |\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|$. Le terme I_2 ne concerne que la partie attractive du potentiel interparticulaire, la partie répulsive est traitée par le terme d'Enskog I_1 . Pour approximer le terme I_2 , il est nécessaire de faire l'hypothèse de chaos moléculaire $f^{(2)} \approx f(\mathbf{x}_1, \mathbf{v}_1, t) f(\mathbf{x}_2, \mathbf{v}_2, t)$. Ensuite un développement de Taylor à l'ordre 2 du potentiel $V(r)$ autour de 0, permet d'écrire le terme I_2 ainsi : $I_2 = \nabla V_m \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f$, dans lequel $V_m = -2a\rho - \kappa \nabla^2 \rho$ (potentiel champ moyen). Les constantes a et κ sont reliées au potentiel interparticulaire : $a = -\frac{1}{2} \int_{r>d_0} V(r) dr$ et $\kappa = -\frac{1}{6} \int_{r>d_0} r^2 V(r) dr$

Ce développement champ moyen [8] repose sur le fait que seules les particules situées dans un environnement proche interagissent entre elles et permet de rendre compte de toutes les interactions attractives à distance par le champ de masse volumique ρ et de sa dérivée seconde.

L'équation cinétique (1) avec le terme collisionnel d'Enskog I_1 et le traitement champ moyen de la partie attractive du potentiel intermoléculaire I_2 constitue notre modèle cinétique de base pour représenter à échelle mésoscopique un fluide non-idéal.

3. Résolution numérique de l'équation de Boltzmann-Enskog

La résolution que nous proposons peut se classer avec les méthodes du type Boltzmann-sur-Réseau et plus généralement les modèles à vitesses discrètes. Une étape importante pour ce type de résolution est la discrétisation de l'espace des vitesses. Cette procédure n'est pas l'objet de cette communication, se référer à [4] pour les détails. Ce qu'il faut noter, c'est que les termes collisionnels supplémentaires dans l'équation de Boltzmann-Enskog ne modifient pas les vitesses discrètes obtenues pour la résolution numérique de l'équation de Boltzmann-BGK. Dans cette communication, nous nous concentrons sur la discrétisation spatiale qui devient d'autant plus cruciale à la traversée d'une interface liquide-vapeur où les gradients de masse volumique sont gigantesques.

Afin de simplifier les raisonnements nous allons considérer une situation 1D et nous réécrivons l'équation (1) de la façon suivante :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla f = \chi I_0 + J_\rho + J_{\mathbf{u}} + J_T \quad (7)$$

où J_ρ regroupe les termes contenant les dérivées spatiales issus de I_1 et de V_m . Les termes $J_{\mathbf{u}}$ et J_T s'identifient respectivement aux regroupements des termes contenant les dérivées spatiales de \mathbf{u} et de T issus de I_1 . La discrétisation des termes $J_{\mathbf{u}}$ et J_T ne pose pas de problème particulier car ceux-ci, disparaissant à l'équilibre, ne sont pas critique en ce qui concerne la stabilité numérique d'un état d'équilibre liquide-vapeur. Le terme sur lequel il faut porter une attention particulière est J_ρ car c'est celui-ci qui compense le terme de transport au sein de l'interface. En effet, à l'équilibre, cette équation devient :

$$\mathbf{v} \cdot \nabla f^{eq} = J_\rho^{eq} \quad (8)$$

Ces deux termes sont non-nuls uniquement à la traversée d'une interface liquide-vapeur. On comprend ainsi l'attention particulière à la discrétisation de J_ρ (qui contient notamment des dérivées troisième de ρ), celle-ci ne peut pas se faire indépendamment de la discrétisation spatiale de $\mathbf{v} \cdot \nabla f^{eq}$.

3.1. Reformulation de J_ρ

Afin de discrétiser correctement J_ρ , nous allons l'écrire sous une autre forme lorsque pour une situation d'équilibre :

$$J_\rho^{eq} = -b\rho\chi f^{eq} \mathbf{v} \cdot \nabla \ln(\rho^2\chi) + \nabla V_m \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f^{eq} \quad (9)$$

$$= -b\rho\chi f^{eq} \mathbf{v} \cdot \nabla \ln(\rho^2\chi) + [2a\nabla\rho + \kappa\nabla\nabla^2\rho] \cdot \mathbf{v} \frac{f^{eq}}{rT} \quad (10)$$

$$= -\frac{f^{eq}}{rT} \frac{1}{\rho} \mathbf{v} \cdot \nabla [P - \rho rT] \quad (11)$$

avec $P = p_b - \kappa\rho\nabla^2\rho + \frac{\kappa}{2}|\nabla\rho|^2$ et $p_b = \rho rT(1 + b\rho\chi) - a\rho^2$ l'équation d'état de Van der Waals. Compte-tenu de l'expression de f^{eq} , l'interprétation mésoscopique de l'équilibre liquide-vapeur (équation (8)) se traduit au niveau macroscopique par $\nabla P = 0$. Autrement dit dans le cas des équilibres non-uniformes, le concept de pression peut se généraliser par P . En effet, l'équilibre ne se traduit pas par $\nabla p_b = 0$. Ceci est vrai uniquement dans la limite d'une interface d'épaisseur nulle lorsque $\kappa = 0$.

3.2. Discrétisation de J_ρ

En approximant $\nabla_{\mathbf{v}} f$ par $\nabla_{\mathbf{v}} f^{eq} = -\frac{(\mathbf{v}-\mathbf{u})}{rT} f^{eq}$, nous avons :

$$J_\rho = -\frac{f^{eq}}{rT} \frac{1}{\rho} (\mathbf{v} - \mathbf{u}) \cdot \nabla [P - \rho rT] \quad (12)$$

La discrétisation de J_ρ ne va pas se faire en discrétisant arbitrairement les dérivées de ρ . La stratégie adoptée consiste à évaluer d'abord le champ P . Pour ceci, les expressions de $\nabla\rho$ et $\nabla^2\rho$ sont évaluées par des schémas centrés de second ordre. Ensuite la quantité $\nabla [P - \rho rT]$ doit être évalué par le même schéma utilisé pour la quantité ∇f . L'équation de Boltzmann-Enskog étant une équation hyperbolique, nous avons utilisé un schéma amont d'ordre un en fonction de la vitesse \mathbf{v} considérée. Cette technique de discrétisation, en utilisant le champ intermédiaire P assure la stabilité d'une interface liquide-vapeur à l'équilibre y compris dans le cas limite où $\kappa = 0$ qui correspond physiquement à une interface d'épaisseur nulle. Cela se traduit numériquement par un profil de ρ qui passe d'un noeud à l'autre de $\rho_{liquide}$ à ρ_{vapeur} . Cette stratégie s'étend en 2D et 3D en faisant apparaître les dérivées du tenseur des pressions $P_{\alpha\beta}$ issu de la théorie thermodynamique de l'interface de Van der Waals [8, 11, 10]. Les composantes de celui-ci ont pour expression :

$$P_{\alpha\beta} = P(\mathbf{r})\delta_{\alpha\beta} + \kappa \frac{\partial\rho}{\partial x_\alpha} \frac{\partial\rho}{\partial x_\beta} \quad (13)$$

$$P(\mathbf{r}) = p_b - \kappa\rho\nabla^2\rho - \frac{\kappa}{2}|\nabla\rho|^2 \quad (14)$$

4. Validation et conclusions

Afin de valider la proposition de résolution numérique de l'équation de Boltzmann-Enskog, le schéma a été testé sur la détermination de profil de masse volumique au niveau d'une interface liquide-vapeur en équilibre. Le modèle mésoscopique présenté est compatible à l'équilibre et à l'échelle macroscopique avec la théorie thermodynamique de l'interface de Van der Waals [8, 11]. Celle-ci permet de prévoir le profil de masse volumique solution d'un équilibre liquide-vapeur. La minimisation de la fonctionnelle d'énergie libre conduit au profil de masse volumique suivant [8] :

$$\rho(x) = \int \sqrt{\frac{-2W[\rho(x)]}{\kappa}} dx \quad (15)$$

avec $-W(\rho) = p_0 - \mu_0\rho + \psi$ où ψ est la densité d'énergie libre, p_0 la pression de saturation et μ_0 le potentiel chimique d'équilibre entre la vapeur et le liquide. La figure 3 illustre différents profils d'interface obtenus par simulation de Boltzmann-Enskog comparés à ceux obtenus par résolution de l'intégrale (15). Il s'agit de tests numériques pour un fluide modèle éloigné de toute condition réaliste, mais communément employé dans la littérature.

Ce type de modélisation pourrait se montrer être un outil de simulation efficace pour les écoulements complexes comme les écoulements avec changements de phase et transfert d'énergie.

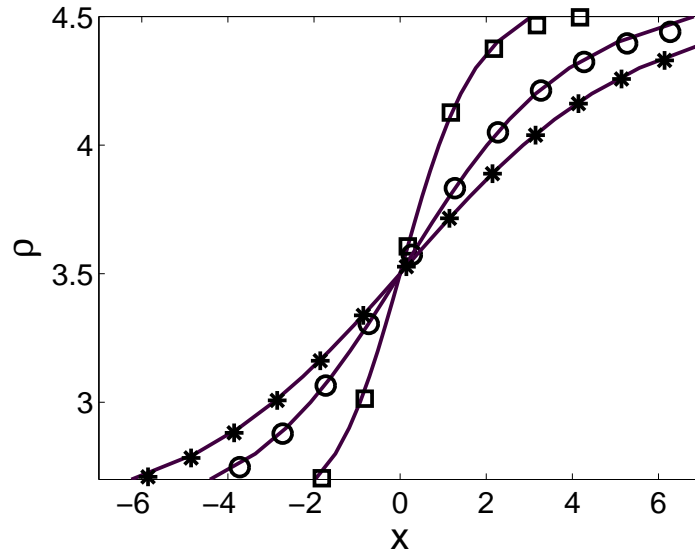


Figure 3 : Comparaison des profils d'interface liquide-vapeur obtenus par simulation avec les résultats théoriques (traits pleins). Les simulations ont été effectuées pour un fluide de van der Waals de température critique $T_c = 4/7 K$ et de masse volumique critique $\rho_c = 3.5 \text{ kg.m}^{-3}$. Les paramètres de simulation sont $T = 0.98T_c$, $\tau = 0.1 \text{ s}$, $\delta x = 1 \text{ m}$ et $\delta t = 0.01 \text{ s}$. Les trois profils correspondent à trois valeurs de κ : $0.01 \text{ m}^7.\text{kg}^{-1}.\text{s}^{-2}$ (carrés), $0.05 \text{ m}^7.\text{kg}^{-1}.\text{s}^{-2}$ (cercles) et $0.1 \text{ m}^7.\text{kg}^{-1}.\text{s}^{-2}$ (étoiles).

Par exemple, du fait d'une modélisation fine de l'interface liquide-vapeur, cela pourrait être un outil pertinent pour appréhender et comprendre de façon précise l'ensemble des transferts se produisant au niveau de la ligne triple lors de la condensation ou de la vaporisation.

Références

- [1] X. He and L-S. Luo, A priori derivation of the lattice Boltzmann equation, *Phys. Rev. E*, 55 (1997), R6333.
- [2] X. He and L-S. Luo, Theory of the lattice Boltzmann method : From the Boltzmann equation to the lattice Boltzmann equation, *Phys. Rev. E*, 56 (1997), 6811.
- [3] R.R. Nourgaliev, T.N. Dinh, T.G. Theofanous and D. Joseph, The Lattice Boltzmann Equation Method : Theoretical Interpretation, Numerics and Implications, *Intern. J. Multiphase Flows*, 29 (2003), 117.
- [4] B. Piaud, S. Blanco, R. Fournier and M.J. Clifton, Energy-Conserving Lattice Boltzmann Thermal Model in two dimensions, *J. Stat. Phys.*, 121 (2005), 119.
- [5] B. Piaud, Modélisation mésoscopique des écoulements avec changement de phase à partir de l'équation de Boltzmann-Enskog. Introduction des effets thermiques. , *Thèse de Doctorat de l'université Paul Sabatier*, (2007)
- [6] S. Chapman and T.G. Cowling, *The mathematical theory of non-uniform gases* (Cambridge University Press, Cambridge, 1970).
- [7] D. A. McQuarrie, *Statistical Mechanics* (Harper and Row, New York, 1976).
- [8] J.S. Rowlinson and B. Widom, *Molecular Theory of Capillarity* (Clarendon Press, Oxford, 1982).
- [9] X. He and G.D. Doolen, Thermodynamic foundations of kinetic theory and Lattice Boltzmann models for multiphase flows, *J. Stat. Phys.*, 107 (2002), 309.
- [10] R. Evans, The nature of the liquid-vapor interface and other topics in the statistical mechanics of non-uniform, classical fluids, *Adv. in Phys.*, 28 (1979), 143.
- [11] J.W. Cahn and J.E. Hilliard, Free Energy of a Nonuniform System. I. Interfacial Free Energy, *J. Chem. Phys.*, 28 (1957), 258.