

# Modélisation à échelle mésoscopique du changement de phase liquide-vapeur

Benjamin PIAUD<sup>1,2\*</sup>, Stéphane BLANCO<sup>1</sup>, Richard FOURNIER<sup>1</sup>, Michael J. CLIFTON<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup> 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 présentons dans cette communication un travail pour la résolution numérique de l'équation de Boltzmann-Enskog décrivant à l'échelle mésoscopique les fluides non-idéaux.

## 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, $K$	$\rho$	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 [5] qui décrit un fluide non-idéal ainsi que ses liens avec la description macroscopique. Ce modèle est en particulier compatible à l'équilibre thermodynamique avec la description de Van der Waals. Nous concluons par quelques résultats de simulations numériques pour illustrer 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  $\rho$ , 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  $\epsilon(\mathbf{x}, t) = \frac{D}{2} r T(\mathbf{x}, t)$  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 [5] 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 :

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

$$- b\rho\chi f^{eq} \frac{2}{5} \left[ 2\mathbf{C}\mathbf{C} : \nabla\mathbf{u} + (\mathbf{C}^2 - \frac{5}{2})\nabla \cdot \mathbf{u} \right]$$

avec  $I_0$  le terme collisionnel ordinaire de Boltzmann,  $\rho$ ,  $\mathbf{u}$  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  $\chi$ . Des modèles de  $\chi$  peuvent être déterminés par la physique statistique de l'équilibre [6]. 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).

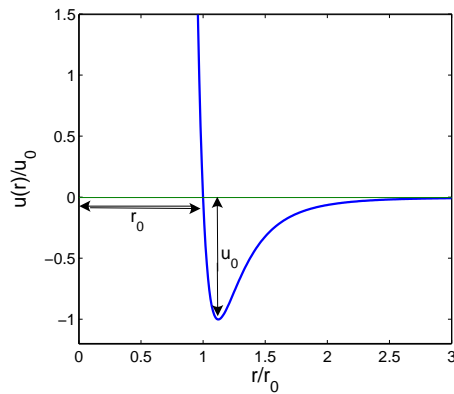


Figure 1 : *Potentiel intermoléculaire de Lennard-Jones. L'expression du potentiel  $u(r)$  entre deux particules séparées par une distance  $r$  est  $u(r) = 4u_0 \left[ \left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 \right]$ .*

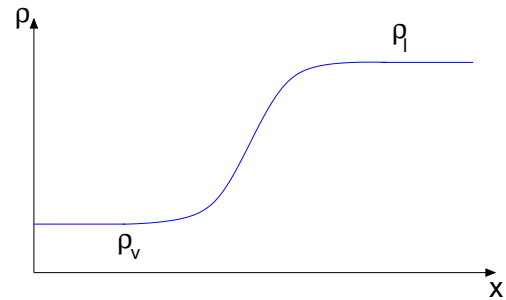


Figure 2 : *Profil d'interface réaliste entre les deux phases de masse volumique  $\rho_v$  et  $\rho_l$ . Dans cette description, l'objet interface a une épaisseur non-nulle.*

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  $\kappa$  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 [7] 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  $\rho$  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. Point de vue macroscopique

Le modèle mésoscopique est intéressant d'un point de vue simulation numérique (Boltzmann sur réseau, Monté Carlo ...) car il permet d'intégrer des éléments physiques à l'échelle de la particule comme les interactions interparticulaires. Mais d'un point de vue analyse et compréhension à échelle du système dans son ensemble, les équations macroscopiques apportent un éclairage différent.

#### 3.1. Equations macroscopiques

A la limite macroscopique, c'est à dire lorsque le nombre de Knudsen  $Kn$  est petit devant l'unité, la fonction de distribution  $f$  est proche de la fonction d'équilibre de Maxwell-Boltzmann  $f^{eq}$ . Ceci permet de dériver les équations macroscopiques en intégrant l'équation cinétique (1) sur l'espace des vitesses. Cette procédure, appelée développement de Chapman-Enskog, permet de dériver les équations macroscopiques de conservation de la masse, de la quantité de mouvement et de la densité d'énergie interne  $e$  [8] :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (7)$$

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + u_\beta \partial_\beta \right) u_\alpha = -\frac{1}{\rho} \partial_\beta P_{\alpha\beta} + \frac{1}{\rho} \partial_\beta \Pi_{\alpha\beta} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial e}{\partial t} + \partial_\beta (u_\beta e) &= -P_{\alpha\beta} \partial_\beta u_\alpha + \partial_\beta (\lambda \partial_\beta T) + \Pi_{\alpha\beta} \partial_\beta u_\alpha \\ &+ \kappa \partial_\beta u_\alpha \left[ \partial_\beta (\rho \partial_\alpha \rho) - \frac{1}{2} \partial_\gamma (\rho \partial_\gamma \rho) \delta_{\alpha\beta} \right] \end{aligned} \quad (9)$$

avec  $\Pi_{\alpha\beta}$  le tenseur des contraintes visqueuses et  $P_{\alpha\beta}$  le tenseur des pressions défini par  $P_{\alpha\beta} = P \delta_{\alpha\beta} + \kappa \frac{\partial \rho}{\partial x_\alpha} \frac{\partial \rho}{\partial x_\beta}$  et  $P = P_b - \kappa \rho \nabla^2 \rho - \frac{\kappa}{2} |\nabla \rho|^2$ , dans lequel apparaît l'équation d'état du fluide  $P_b = \frac{\rho r T}{1-b\rho} - a\rho^2$  qui est l'équation d'état d'un fluide de Van der Waals. Ce tenseur des pressions apparaît dans la théorie macroscopique de Van der Waals de l'équilibre thermodynamique d'une interface liquide-vapeur [9, 7]. Ce qui signifie que ces équations macroscopiques et donc le modèle cinétique de base, semblent compatibles avec l'équilibre de la théorie de Van der Waals sur les interfaces diffuses.

#### 3.2. Equilibre liquide-vapeur et interface diffuse

D'après les équations macroscopiques dérivées de notre fluide non-idéal, la condition d'équilibre mécanique ne correspond pas à un gradient nul de pression  $\nabla P_b = 0$ , mais se généralise

par  $\partial_\beta P_{\alpha\beta} = 0$ . Cette condition d'équilibre permet d'observer des situations d'équilibre non-uniforme, c'est à dire, il peut exister, sous certaines conditions, un état d'équilibre où la masse volumique  $\rho$  varie continuellement entre la phase vapeur et la phase liquide, comme le montre la figure 2. Nous avons retrouvé ici la condition d'équilibre mécanique d'une interface liquide-vapeur selon la théorie de Van der Waals. La théorie de Van de Waals, revisitée plus tard par Cahn et Hilliard [10] n'a pas été dérivée à partir d'un modèle cinétique, comme nous venons de le voir, mais à partir de considération purement thermodynamique. Soit  $\psi$  la densité d'énergie libre telle que l'énergie libre du système  $F$  soit l'intégrale de  $\psi$  sur tout l'espace :  $F = \int d\mathbf{x} \psi$ . Pour un fluide obéissant à l'équation d'état de Van der Waals, la minimisation de l'énergie libre peut mener à la coexistence de deux phases, liquide et vapeur, à condition d'être dans les conditions de saturation. Mais dans ce modèle classique de thermodynamique, la variation de masse volumique d'une phase à l'autre est brusque. Pour rendre compte des effets d'une interface et observer une interface diffuse entre deux phases, Van der Waals propose d'ajouter un terme à la densité d'énergie libre tel que  $F = \int d\mathbf{x} (\psi + \frac{\kappa}{2} |\nabla \rho|^2)$ . Ce terme supplémentaire pénalise les forts gradients de masse volumique et la minimisation de l'énergie libre conduit à un profil de masse volumique  $\rho$  continue entre la phase vapeur et la phase liquide, comme le montre la figure 2. Ce modèle d'interface fait donc apparaître une épaisseur d'interface et une énergie libre qui s'identifie à la tension de surface. Le coefficient  $\kappa$  qui apparaît dans le modèle de Van der Waals s'identifie au coefficient  $\kappa$  qui rend compte des interactions attractives dans le modèle champ moyen apparaissant dans le terme  $I_2$  de l'équation cinétique (1).

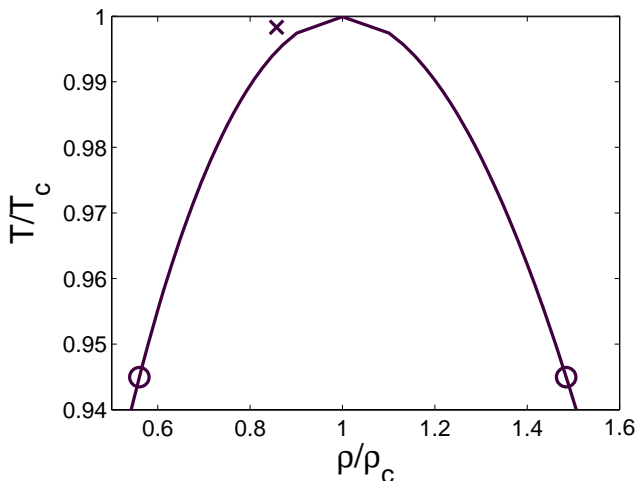


Figure 3 : Courbe de saturation  $T-\rho$  d'un fluide de Van der Waals. A l'état initial le fluide est sous forme vapeur (représenté par la croix). Les cercles représentent les masses volumiques du fluide à l'état final qui est imposé par la température des parois.



Figure 4 : Dans les premiers instants, le fluide commence à se condenser sur les parois froides en haut et en bas. Selon l'autre axe, les conditions aux limites sont périodiques.

#### 4. Premiers résultats et conclusions

La méthode Boltzmann sur réseau consiste à discrétiser l'équation cinétique (1). Concernant la discrétisation spatiale et temporelle, nous avons utilisé des schémas amont d'ordre 1 ou 2 pour le spatial et un schéma Euler premier ordre pour le temporel. La discrétisation de l'es-

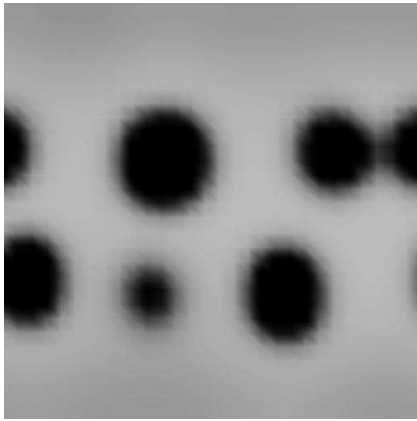


Figure 5 : La condensation sur les plaques provoque une détente dans le fluide qui a pour conséquence un refroidissement au sein du fluide et engendre la formation de gouttes liquides partout dans le fluide.



Figure 6 : A l'état final, comme le prévoit la thermodynamique, il reste qu'une seule goutte de liquide et la température dans tout le fluide est imposé par les parois.

pace des vitesses est basée sur la quadrature de Gauss-Hermite [1, 2]. L'introduction des termes d'interactions  $I_1$  et  $I_2$  n'augmente pas l'ordre de quadrature par rapport à la discrétisation de l'équation de Boltzmann pour les fluides parfaits anisothermes [4]. Pour illustrer la méthode, les figures 4, 5 et (6) montrent le champ de masse volumique d'un fluide de Van der Waals se condensant au contact de parois plus froides. A l'état initial (Fig. 3), le fluide est sous forme vapeur à température  $T_0 = 0.998 T_c$ . Les parois en haut et bas sont maintenues à une température  $T_p = 0.945 T_c$ . Pour des raisons numériques, les simulations doivent être faites proches de la température critique  $T_c$ . Parmi les perspectives se trouvent l'amélioration des schémas numériques d'intégrations spatiale et temporelle afin de pouvoir faire des simulations loin du point critique et d'obtenir des rapports de masses volumiques plus importants. Un travail de modélisation des interactions fluide-paroi doit être fait pour rendre compte des effets de mouillabilité.

## 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] S. Chapman and T.G. Cowling, *The mathematical theory of non-uniform gases* (Cambridge University Press, Cambridge, 1970).
- [6] D. A. McQuarrie, *Statistical Mechanics* (Harper and Row, New York, 1976).
- [7] J.S. Rowlinson and B. Widom, *Molecular Theory of Capillarity* (Clarendon Press, Oxford, 1982).
- [8] X. He and G.D. Doolen, Thermodynamic foundations of kinetic theory and Lattice Boltzmann models for multiphase flows, *J. Stat. Phys.*, 107 (2002), 309.
- [9] 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.
- [10] J.W. Cahn and J.E. Hilliard, Free Energy of a Nonuniform System. I. Interfacial Free Energy, *J. Chem. Phys.*, 28 (1957), 258.