



Fluides critiques

Roger Prud'Homme

► To cite this version:

| Roger Prud'Homme. Fluides critiques. 2007. hal-03092053

HAL Id: hal-03092053

<https://hal.science/hal-03092053>

Submitted on 1 Jan 2021

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.

LES FLUIDES CRITIQUES ET SUPERCRITIQUES

par Roger Prud'homme

Directeur de Recherche Émérite – Institut Jean Le Rond D'Alembert - Université Pierre et Marie Curie/CNRS

E-mail: prudhom@ccr.jussieu.fr

GENERALITES

La distinction entre les différentes phases d'un corps pur est généralement assez aisée, mais il peut se trouver des situations plus difficiles. Par exemple, pour un fluide pur sous pression suffisante, le ménisque habituel séparant le liquide de la phase gazeuse peut disparaître et laisser la place à une réelle continuité entre ces deux phases. C'est l'état de fluide supercritique (Figure 1).

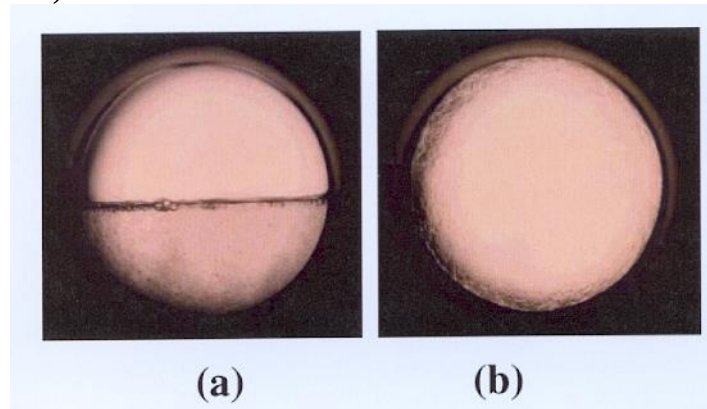


Figure 1: (a) les 2 phases (liquide et gaz) clairement apparentes (ménisque) pour le CO₂, (b) avec un accroissement de température, lorsque la température et la pression critiques sont atteintes, on ne distingue plus 2 phases (liquide et gaz), il n'y a plus qu'une seule phase : le fluide supercritique (Laboratoire LCSG, Université de Leeds) [Boutrouft 2006].

Le thème des fluides critiques ou supercritiques présente un intérêt fondamental et les applications potentielles des fluides supercritiques touchent un vaste domaine allant de l'industrie des lanceurs spatiaux au traitement des déchets organiques.

Les fluides supercritiques, très compressibles et dilatables au voisinage du point critique, mais aussi très denses, sont sensibles à la pesanteur, de sorte que l'expérimentation en microgravité est souvent nécessaire pour en comprendre le comportement et le modéliser. D'autre part, au point critique, certaines propriétés physiques divergent (telles la compressibilité isotherme $K_T = (\partial \ln \rho / \partial p)_T$, la chaleur spécifique c_p à pression constante et la conductivité thermique λ) ou tendent vers zéro (telle la diffusivité thermique $\kappa = \lambda / \rho c_p$), ce qui ralentit considérablement la transmission de la chaleur par conduction), et des phénomènes nouveaux apparaissent. Des expériences réalisées en micropesanteur ont permis de confirmer l'existence de « l'effet piston », qui est un nouveau mode de transmission de la chaleur mis en évidence par la théorie.

Références

Beysens D.: Near-critical fluids under micro gravity: Highlights and perspectives for Europe. J. Phys. IV France, **11** (2001) Pr6-7-22

Boutrouft K. : Instabilités thermoconvectives de type Rayleigh Taylor dans les fluides supercritiques, Doctorat de l'ENSAM, Angers, déc. 2006

1. THERMOSTATIQUE DES FLUIDES AU VOISINAGE DU POINT CRITIQUE

1.1. Fluides réels

Le diagramme d'état d'un corps pur est schématiquement représenté sur la figure 1.1. Le domaine des gaz parfaits correspond aux faibles pressions et grands volumes. Au point critique liquide vapeur C, les dérivées partielles première et seconde de la pression par rapport au volume à température constante s'annulent : $(\partial p / \partial \bar{v})_T = 0$, $(\partial^2 p / \partial \bar{v}^2)_T = 0$. Le tableau 1 donne les coordonnées du point critique de quelques corps.

La loi d'état étant donnée généralement sous la forme $p = p(T, \bar{v})$, où T est la température et $\bar{v}$ le volume molaire, on définira un volume standard molaire $\bar{v}^0$ correspondant à un état standard de température T où le gaz est parfait et où la pression standard p^0 est telle que $p^0 \bar{v}^0 = RT^0$. Un tel état standard existe toujours

Corps	Température Critique T_c (K)	Pression Critique p_c (MPa)	Masse volumique critique (Kg/m^3)
Eau	647,1	22,06	322,2
Dioxyde de carbone	304,14	7,378	467,8
Oxygène	154,58	5,043	436,2
Azote	126,24	3,398	313,9
Ammoniac	405,4	11,1	235
Hélium	3,316	0,114	41,45

Tableau 1 : Coordonnées du point critique de quelques corps [Garrabos 1992]

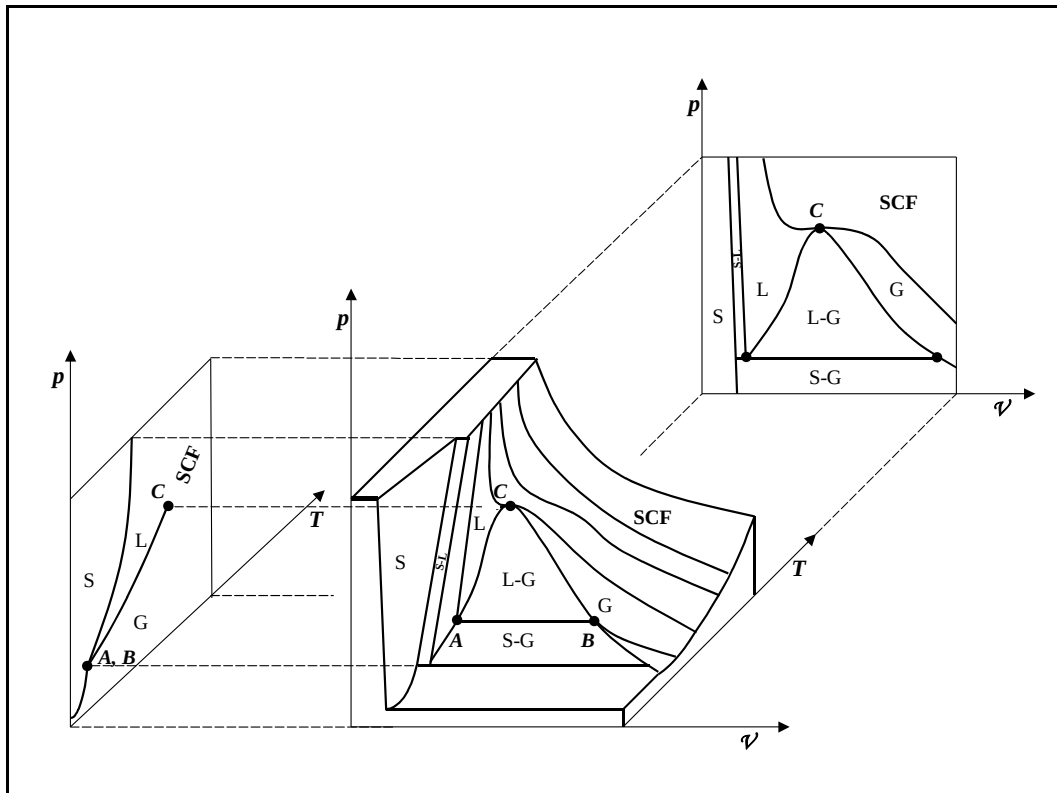


Figure 2 : Diagramme d'état d'un corps pur.

S: état solide, L: état liquide, G: état gazeux, SFC: fluide supercritique

Méthode approchée pour la détermination des fonctions thermodynamiques : À partir de l'équation d'état, il est possible de déterminer l'énergie libre de Helmholtz en fonction de $T, \bar{v}$ et les autres fonctions thermodynamiques, par une méthode approximative. Pour cela, nous admettons qu'il existe un état standard de référence défini par le volume molaire $\bar{v}^0$ tel que, pour $\bar{v} > \bar{v}^0$, le fluide puisse être considéré comme gaz parfait, c.-à-d. $p\bar{v}=RT$. Comme $\partial \bar{F} / \partial \bar{v} = -p(T, \bar{v})$, on peut écrire $\bar{F} = \bar{F}_T^0 - \int_{\bar{v}^0}^{\bar{v}} p d\bar{v}$. Ici apparaît la valeur standard de l'énergie libre molaire du gaz parfait à $\bar{v} = \bar{v}^0$. On écrit $\int_{\bar{v}^0}^{\bar{v}} p d\bar{v} = \int_{\bar{v}^0}^{\bar{v}} (p - RT/\bar{v}) d\bar{v} + RT \ln(\bar{v}/\bar{v}^0)$. L'intégrale peut être écrite $\int_{\bar{v}^0}^{\bar{v}} (p - RT/\bar{v}) d\bar{v} = \int_{\bar{v}^0}^{\infty} (p - RT/\bar{v}) d\bar{v} + \int_{\infty}^{\bar{v}} (p - RT/\bar{v}) d\bar{v} = \int_{\infty}^{\bar{v}} (p - RT/\bar{v}) d\bar{v}$, puisque pour $\bar{v} > \bar{v}^0$, le fluide est considéré comme gaz parfait. Nous en déduisons $\bar{F} \cong \bar{F}_T^0 - RT \ln(\bar{v}/\bar{v}^0) - \int_{\infty}^{\bar{v}} (p - RT/\bar{v}) d\bar{v}$.

1.2 Fluide de Van der Waals

L'équation d'état du gaz de van der Waals est

$$(\bar{v}-b)\left(p+a/\bar{v}^2\right)=RT \quad (2.48)$$

Cette équation d'état est la plus simple pour les gaz réels et les liquides. Elle tient compte d'une distance minimum entre les molécules et d'une interaction entre elles. Pour les gaz raréfiés : $a/\bar{v}^2 \ll p$ d'où : $\bar{v} - b \cong (RT/p)(1 - a/p\bar{v}^2)$ et pour les gaz parfaits (cas limite $\bar{v} \gg b - aRT/p^2 \bar{v}^2$) : $\bar{v} = RT/p$. Pour les liquides : $a/\bar{v}^2 \gg p$ ($a/\bar{v}^2$ quelques dizaines de milliers d'atmosphères), on peut souvent négliger p , de sorte que $\bar{v} \cong \bar{v}_T^0$.

Avec les variables réduites $x = \bar{v}/\bar{v}_c, y = p/p_c, z = T/T_c$, l'équation d'état de van der Waals peut s'écrire $y = \frac{8z}{3x-1} - \frac{3}{x^2}$. En utilisant ces variables l'équation du gaz parfait devient $y_{pt} = 8z/3x$. Le fluide peut être considéré comme un gaz parfait si $y - y_{pt} \ll 1$. Les isobares

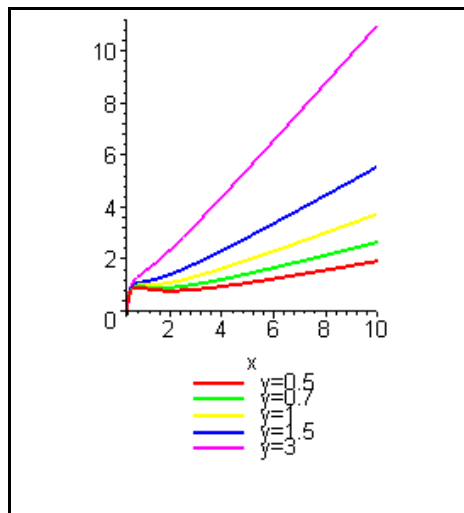


Figure 3. Définition de l'état standard : vue des isobares $y=p/p_c=cte$

$z=(3x-1)(y+3/x^2)/8, y=Cte$ sont représentées sur la figure 3. On voit que ces courbes tendent à devenir des droites lorsque le volume relatif augmente. C'est la preuve que, pour un fluide de van der Waals, sur toute isotherme température donnée T , on peut définir un état standard pourvu que les valeurs des paramètres soient choisies dans la bonne région. Ce résultat, qui est relié à la définition d'un gaz parfait, ne dépend pas du fluide considéré.

Déterminons maintenant directement les formes de l'énergie interne, de l'entropie et de l'enthalpie libre molaire d'un fluide de van der Waals. On peut écrire successivement :

$$p = \frac{RT}{\bar{v}-b} - \frac{a}{\bar{v}^2}, \quad d\bar{S} = \frac{1}{T} d\bar{E} + \frac{p}{T} d\bar{v} = \frac{1}{T} d\bar{E} + \frac{R}{\bar{v}-b} d\bar{v} - \frac{a}{T\bar{v}^2} d\bar{v} = \frac{1}{T} d\left(\bar{E} + \frac{a}{\bar{v}}\right) + R d \ln(\bar{v}-b)$$

$$\bar{S} = \bar{S}\left(\bar{E} + \frac{a}{\bar{v}}, \bar{v}-b\right). \quad \text{d'où : } \frac{\partial R}{\partial(\bar{E} + a/\bar{v})} = 0 = \frac{\partial(1/T)}{\partial \ln(\bar{v}-b)}$$

Il s'en suit que $\bar{E} = \bar{E}_T^0 - a \left(1/\bar{v} - 1/\bar{v}^0\right)$, $\bar{v}^0$ correspondant à un état de référence standard, puisque T n'est pas relié à $\bar{v} - b$.

On a $\bar{S} = \bar{S}_T^0 + R \ln((\bar{v}-b)/(\bar{v}^0-b))$, avec $\bar{S}_T^0 = \bar{S}_0^0 + \int_{T^0}^T d\bar{E}_T^0/T$, puisque $d\bar{S} = d(\bar{E}_T^0/T) + R d \ln(\bar{v}-b)$.

Finalement:

$$\bar{F} = \bar{F}_T^0 - a\left(1/\bar{v} - 1/\bar{v}^0\right) - RT \ln((\bar{v}-b)/(\bar{v}^0-b)), \quad \bar{F}_T^0 = \bar{E}_T^0 - T \bar{S}_T^0,$$

$$\mu = \bar{E} - T\bar{S} + p\bar{v} = \bar{\mu}_T^0 - 2a \left(1/\bar{v} - 1/\bar{v}^0\right) - RT \ln((\bar{v}-b)/(\bar{v}^0-b)) + RT \left(\bar{v}/(\bar{v}-b) - \bar{v}^0/(\bar{v}^0-b)\right)$$

Remarque: Si on applique la méthode approximative précédente, on trouve pour l'énergie libre de Helmholtz, la formule $\bar{F} \cong \bar{F}_T^0 - RT \ln(\bar{v}/\bar{v}^0) - RT \ln((\bar{v}-b)/\bar{v}) - a(1/\bar{v})$, qui diffère légèrement de l'exacte.

1.3 Autres lois pour les gaz et les liquides denses

La forme suivante est applicable aux équations d'état de van der Waals, de Redlich-Kwong et de Peng-Robinson [Prausnitz 1999], [Reid 1987]:

$$p = \frac{RT}{\bar{v}-b} - \frac{a}{\bar{v}^2 + u\bar{v} + wb^2} \quad (2.49)$$

où u et w sont des coefficients.

Dans le cas de l'équation de Peng-Robinson

$$u = 2, w = -1, b = \frac{0,07780RT_c}{p_c}, a = \frac{0,45724R^2T_c^2}{p_c} \left[1 + f\omega \left(1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{1/2} \right) \right]^2, f\omega = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2$$

où le facteur acentrique ω est tabulé pour de nombreuses espèces. Ainsi $\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} = -\frac{d^2 a/dT^2}{\bar{v}^2 + 2b\bar{v} - b^2}$.

Reid, Prausnitz et Poling donnent les données nécessaires pour obtenir l'équation d'état $p = p(T, \bar{v})$ de quelques corps aussi bien que la détermination des fonctions thermodynamiques molaires dans l'état de référence parfaits (capacités de chaleur $\bar{C}_{p,j}$ J/mol.K, à 298,2 K dans J/mole et enthalpie de formation $(\bar{Q}_f^0)_j$ à 298,2 K en J/mole et l'enthalpie libre formation $(\mu_0^0)_j$ à 298,2 K et 1 bar en J/mole.

Références

Boutrouft K. : Instabilités thermoconvectives de type Rayleigh-Taylor dans les fluides supercritiques, Doctorat de l'ENSAM, Angers, déc. 2006

Garrabos Y., Leneindre B., Subra P., Cansel F., Pommier C. : Fluides critiques et gravité, fluides supercritiques et matériaux. In Fluides, Matériaux et Microgravité, Ann. Chim., FR., **17**, 55-90, 1992.

Prausnitz, J., Rüdiger, M., Lichtenthaler, N., Gomes de Azevedo, E.: Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria, Third edition, Prentice Hall PTR, Upper Saddle River, New Jersey, 1999

Prud'homme R. : Fluides hétérogènes et réactifs : écoulements et transferts, Lecture Notes in Physics, 304, Springer Verlag, 1988.

Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Poling, B.E.: The properties of gases and liquids, Fourth edition, McGraw Hill, Boston (1987)

2. THERMODYNAMIQUE DES FLUIDES AU VOISINAGE DU POINT CRITIQUE

2.1 Exposants universels

En thermodynamique on considère des évolutions réversibles ou irréversibles. Pour étudier une évolution thermodynamique, on a besoin à la fois des lois de la thermostatique et de lois complémentaires faisant intervenir des coefficients de transfert. On connaît généralement ces lois loin du point critique.

Plus on s'approche du point critique, moins les lois classiques sont valables.

Ces lois classiques (par exemple celle de van der Waals) relèvent de la théorie du champ moyen. La dénomination de « Champ Moyen » provient de la propriété commune de ces modèles supposant que les interactions moléculaires n'agissent sur une molécule donnée qu'en moyenne, sans faire intervenir la position de la molécule vis-à-vis de ses voisines. C'est une hypothèse de physique statistique qui ne permet pas de prendre en compte la répartition spatiale des molécules dans l'analyse des interactions moléculaires. Par cette théorie on obtient des expressions analytiques faciles d'utilisation mais peu vérifiées au voisinage du point critique.

Ainsi, les conditions au point critique $\left(\frac{\partial p}{\partial \bar{v}}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial \bar{v}^2}\right)_T = 0$ conduit aux relations :

$\bar{v}_c = 3b$, $T_c = 8a/27Rb$, $p_c = a/27b^2$, d'où l'on tire : $a = 9/8RT_c \bar{v}_c$, $b = \bar{v}_c/3$, et aussi :

$p_c = \frac{3}{8} \frac{RT_c}{\bar{v}_c}$. Cette dernière relation n'est pas vérifiée dans la réalité.

Ainsi la compressibilité isotherme $K_T = \frac{1}{\bar{v}} \left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial p}\right)_T$ devient dans le cas d'un fluide de van der

Waals : $K_T = -\frac{4\bar{v}_c^2}{9RT_c} \left(\frac{T-T_c}{T_c}\right)^{-1}$, loi qui n'est pas vérifiée dans la réalité, comme le montre la première ligne du tableau 2.

Propriétés	Chemin thermodynamique	Expression	Exposant de la théorie du groupe de renormalisation	Exposant de la théorie du champ moyen
Compressibilité isotherme	$\rho = \rho_c$	$K_T = \Gamma \left \frac{T-T_c}{T_c} \right ^{-\gamma}$	$\gamma = 1,239 \pm 0,002$	$\gamma = 1$
Chaleur spécifique à volume constant	$\rho = \rho_c$	$C_v = A \left \frac{T-T_c}{T_c} \right ^{-\alpha}$	$\alpha = 0,110 \pm 0,003$	$\alpha = 0$
Saut de masse Volumique liquide/gaz	Courbe de coexistence	$\rho_l - \rho_g = 2B \left \frac{T-T_c}{T_c} \right ^{\beta}$	$\beta = 0,320 \pm 0,002$	$\beta = 0,5$
Longueur de corrélation	$\rho = \rho_c$	$\xi = \xi_0 \left \frac{T-T_c}{T_c} \right ^{-\nu}$	$\nu = 0,630 \pm 0,001$	$\nu = 0,5$
Pression	$T = T_c$	$p - p_c \propto \left(\frac{\rho - \rho_c}{\rho_c} \right)^{\delta}$	$\delta = 4,8 \pm 0,02$	$\delta = 3$

Tableau 2 : Quelques propriétés au voisinage du point critique et exposants critiques associés [Sengers 1978]. Γ , A , B , et ξ_0 sont les cofacteurs caractérisant la substance étudiée.

En revanche, la théorie du groupe de re-normalisation permet de déduire en particulier les comportements des coefficients de transfert près du point critique. Elle fournit aussi ceux d'autres propriétés thermodynamiques.

Soit φ une quantité physique, on considère une évolution suivant un chemin thermodynamique donné, (par exemple à masse volumique constante égale à la masse volumique critique ρ_c). La quantité physique φ est alors fonction de la seule température relative T/T_c . On obtient des formules de la forme :

$$\varphi / \varphi_r \propto (T/T_c - 1)^s$$

où s est un coefficient constant universel, valable pour un type indiqué de transformation critique et un paramètre donné, φ_r une valeur de référence pour φ .

- Si s est positif la quantité considérée tend vers zéro quand la température tend vers sa valeur critique. C'est le cas pour la tension superficielle qui s'annule au point critique. C'est également le cas de la compressibilité à température constante $K_T = (\partial \ln \rho / \partial p)_T$ qui peut facilement se déduire de l'équation d'état de van der Waals, comme nous l'avons vu.
- Si s a une valeur négative il y a une divergence au point critique. C'est le cas pour la conductivité thermique λ qui tend ainsi vers infini. La capacité calorifique à la pression constante c_p est également une quantité divergente.

Mais la diffusivité thermique $\kappa = \lambda / \rho c_p$ s'annule en approchant le point critique. D'après ce résultat, la transmission de la chaleur par la conduction devient presque impossible. Un autre mode de la transmission de la chaleur a lieu qui s'appelle « l'effet de piston ».

3.2 Evolutions isobares

On a, à : $p = p_c$ [Arias-Zugasti 1999] :

$$\rho - \rho_c \cong -\rho_0 \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right)^{1/\delta}, \quad c_p \cong c_0 \left| \frac{T - T_c}{T_c} \right|^{-\gamma/\beta\delta}, \quad \lambda \cong \rho_c \kappa_0 c_0 \left| \frac{T - T_c}{T_c} \right|^{-(\gamma-\nu)/\beta\delta}$$

3.3 Expressions valables plus ou moins loin du point critique

On considère une évolution isobare [Arias-Zugasti 1999]. Une expression de la conductivité thermique valable plus ou moins loin du point critique est la suivante :

$$\lambda = \lambda^{gas}(T) + \lambda^E(\rho) + \lambda^C(T)$$

$\lambda^{gas}(T)$: limite à faible masse volumique, $\lambda^E(\rho)$: conductivité thermique d'excès, $\lambda^C(T)$: divergence critique.

$\lambda^{gas}(T) \equiv \lambda_\infty T/T_\infty$ (dépendance linéaire en température), ou $\lambda^{gas}(T) \equiv \lambda_\infty \sqrt{T/T_\infty}$ (donné par la théorie cinétique des gaz).

$\lambda^E(\rho) = \lambda_1 \rho / \rho_c$ (Dépendance linéaire en masse volumique),

$$\lambda^c(T) = \lambda_0 \left| \frac{T - T_c}{T_c} \right|^{-1/3} \text{ (Théorie du champ moyen).}$$

3.4 Point sur les approches théoriques

Deux approches théoriques différentes sont employées couramment pour comprendre que le comportement singulier des coefficients de transport au point critique [Luettmer-Strathmann et al.] :

- La théorie dynamique du groupe de renormalisation évoquée plus haut, d'une part, d'abord formulée par Halperin et al. est une extension des idées de la théorie statique du groupe de renormalisation de Wilson et de Fisher aux phénomènes critiques dynamiques. Ses points forts se situent dans les prévisions du comportement critique asymptotique des coefficients de transport et de l'élucidation de concepts phénoménologiques comme les échelles dynamiques et l'universalité dynamique.

- La théorie des couplages de mode, d'autre part, est venue de l'idée de Fixman que les anomalies critiques des coefficients de transport peuvent être comprises comme résultant de couplages non linéaires entre les modes hydrodynamiques du système. Un avantage de la théorie des couplages de mode est qu'elle peut aisément être appliquée en dehors de la région proche-critique. Partant des travaux d'Olchowy et de Gelbart, les calculs de couplages de mode et la théorie relative des modes découplés de Ferrel et de Perl ont été utilisés pour fournir des expressions des coefficients de transport valables en dehors de la région critique [Sengers, 1985].

Références

Arias-Zugasti M., Garcia-Ibarra P.L., Castillo J.L. : Droplet vaporization at critical conditions : Long-time convective-diffusive profiles along the critical isobar, *Physical Review E*, **60**, N°3, 2930-2941, 1999.

Luettmer-Strathmann, L., Sengers, J. V., Olchowy, G. A.: Non-asymptotic critical behavior of the transport properties of fluids, *J. Chem. Phys.* **103** (17), 7482-7501 (1995)

Sengers JV, Levelt Sengers JMH : Critical phenomena in classical fluids, in *Progress in liquid Physics*, Ed. Croxton C., Wiley, Chichester (UK), 1978.

Sengers, J.V.: *Int. J. Thermophys.*, **6**, 203 (1985)

3. UN MODE SPECIFIQUE DE TRANSMISSION DE LA CHALEUR : L'EFFET PISTON.

La diffusivité thermique $\kappa = \lambda / \rho c_p$ tend vers zéro au point critique liquide vapeur, on s'attend donc à ce que le transport de chaleur se fasse très lentement. En fait il n'en est rien, comme l'ont montré les résultats obtenus au cours d'expériences spatiales [Nitsche 1987].

Les expériences en microgravité sont en effet nécessaires pour appréhender les phénomènes en fluide critique, car l'importante dilatabilité de ces fluides est la cause de grandes variations de masse volumique qui engendrent des mouvements convectifs intenses gênants pour l'observation précise.

En 1990, trois équipes différentes indépendantes [Zappoli 1990], [Boukari 1990], et [Onuki et al.1990] donnent l'explication de ce phénomène. Onuki y relève que l'équation de transfert de la chaleur

$\frac{\partial T}{\partial t} - \kappa \nabla^2 T = 0$ n'est plus pertinente pour un fluide maintenu dans un volume fixé. Un changement

d'entropie en n'importe quel endroit dans le volume de fluide provoque un changement de pression qui à son tour engendre un changement adiabatique de température dans tout le volume. Il souligne que ce phénomène a déjà été décrit dans la littérature, mais comme il est négligeable pour un fluide à compressibilité usuelle, il a malheureusement aussi été négligé dans l'étude des fluides proches de leur point critique.

Dans un fluide incompressible, les variations d'énergie interne sont dues uniquement à des variations de température qui découlent du flux de chaleur imposé au fluide, alors que pour un fluide compressible, on doit tenir compte des variations adiabatiques de température et de densité dues aux variations de pression dans le temps [Boukari 1990]. Les effets adiabatiques sont dominants dans un fluide proche de son point critique, du fait de la divergence de sa compressibilité.

Un nouveau mécanisme de transfert de la chaleur a été mis en évidence au sein des fluides supercritiques : l'effet piston, qui agit lorsqu'on soumet une cellule remplie de fluide critique à un chauffage local.

L'équipe française [Zappoli 1990] s'est basée essentiellement sur les méthodes de perturbation singulières appliquées aux équations de Navier Stokes pour un fluide de van der Waals.

Le mécanisme de l'Effet Piston est le suivant : lorsqu'on chauffe une paroi, la chaleur diffuse depuis sa source sur une faible épaisseur, le fluide soumis à cet échauffement se dilate fortement et comprime de façon isentropique le reste du fluide, qui subit alors une augmentation homogène de sa température. En fait le fluide dilaté contenu dans la couche limite agit comme un piston, entraînant la création d'un système d'ondes de compression qui se propagent dans tout le fluide; et la réponse première du système à une perturbation d'ordre thermique sur une faible épaisseur est donc mécanique. Le passage répétitif du champ acoustique continuellement produit, engendre l'apparition d'une vitesse faible du volume de fluide ainsi qu'une compression totale de tout le volume. L'effet piston est donc le résultat d'un couplage thermomécanique représenté sur la figure 4 :

- a) Le fluide supercritique confiné dans une cellule est chauffé à l'une de ces extrémités, la chaleur amenée à l'extrémité diffuse dans une couche limite thermique de faible épaisseur, dans laquelle de très forts gradients de température apparaissent (Figure 4a).
- b) La grande compressibilité du fluide provoquant la dilatation de la couche chaude, comprime d'une manière adiabatique le reste du fluide (Figure 4b).
- c) La dilatation de la couche chaude agit comme un piston sur le reste du fluide, d'où le nom de l'effet piston. On assiste à une augmentation rapide et homogène de la température dans toute la cellule (Figure 4c).

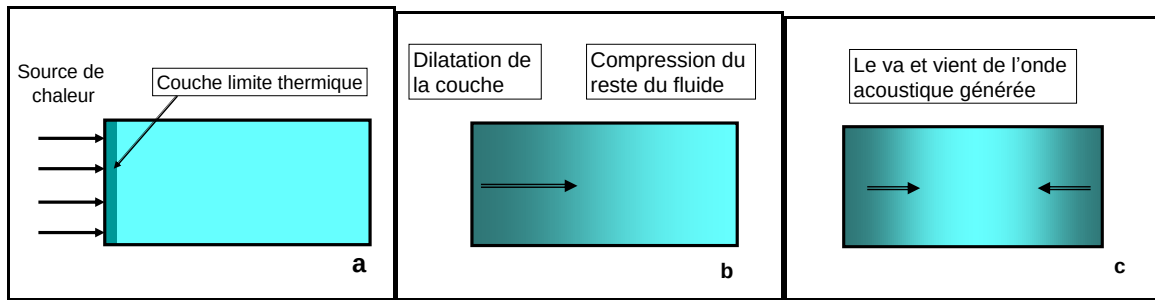


Figure 4. Représentation schématique du mécanisme de l'Effet Piston (Le niveau de gris symbolise la température)

En conclusion, par un mécanisme purement dynamique, un fluide qui diffuse très mal la chaleur peut néanmoins transporter de l'énergie thermique à très grande vitesse. La relaxation de la température est donc de plus en plus rapide dans une cellule parfaitement isobare, lorsque l'on s'approche du point critique. Ce phénomène qui contraste avec le *ralentissement critique de la diffusion* est nommé ***l'accélération critique*** (« Critical Speeding Up »).

Un gradient de température résorbé dans une cellule, entraîne des gradients de densité, qui vont à leur tour être résorbés mais cette fois sur une échelle de temps plus longue qui est de l'ordre du temps de diffusion (ou de convection si elle est présente). Le transport de chaleur a donc lieu sur l'échelle de l'Effet Piston (EP). Mais il faut attendre un temps de l'ordre du temps de diffusion pour que le fluide redevienne homogène et à l'équilibre.

Les résultats des simulations numériques présentés dans [Zappoli 1996] ont ainsi permis d'informer l'hypothèse fautive selon laquelle l'EP disparaîtrait en présence de gravité.

En effet, cette dernière étude montre que l'EP n'est pas inhibé par la convection naturelle, mais au contraire il demeure le mécanisme de relaxation de la température le plus rapide, plus rapide que la Convection. Néanmoins, une autre étude expérimentale menée sur terre [Beysens 1992] a montré qu'une cellule de fluide critique non isolée ne subissait quasiment pas d'échauffement en comparaison de ce qui se produisait en microgravité, et l'analyse des processus intervenant dans cette configuration est faite par Jounet et al. (1999). Notons que l'effet piston a fait l'objet d'observations expérimentales [Bonetti 1994] (Figure 5).

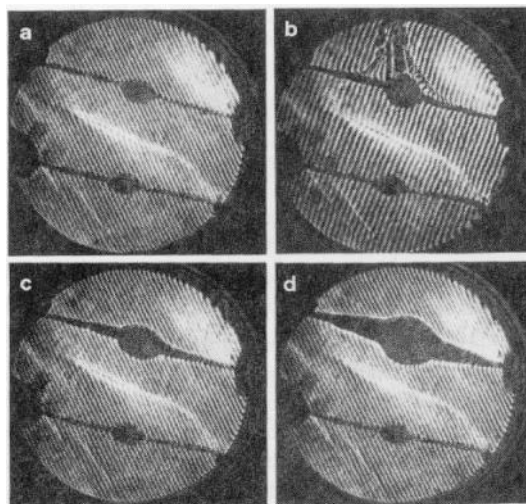


Figure 5. Evolution d'une couche limite thermique autour d'une thermistance chauffante (CO_2 à $\rho = \rho_c$). (a) Avant le chauffage. Vue de la cellule avec les deux thermistances. La cellule a un diamètre de 11.6 mm. Les deux sphères sont les thermistances. Les lignes sont des franges d'interférence. (b) Expérience sous gravité terrestre ($T = T_c + 16\text{K}$, $t = 400$ ms après démarrage du chauffage). On remarque le panache convectif. (c) Expérience en microgravité ($T = T_c + 16.8\text{K}$, $t = 400$ ms après démarrage du chauffage). (d) Même chose qu'en (c) à $t = 2$ s.

Des calculs d'écoulement ont été faits avec une cavité de rapport de forme unité, de longueur $L=10$ mm, remplie de CO_2 supercritique. La paroi inférieure est chauffée, linéairement en fonction du temps, de 10 mK pendant une seconde. Le fluide est initialement à 1K du point critique. La figure 6 donne le champ de température dans des conditions précisées. On observe des panaches thermiques près des parois chaude et froide. La couche supérieure devient instable, témoignant ainsi de l'existence d'un effet piston froid, avec une couche limite de contraction à la paroi supérieure placée à la température initiale. Entre les parois, la température est assez homogène [Amiroudine 2001].

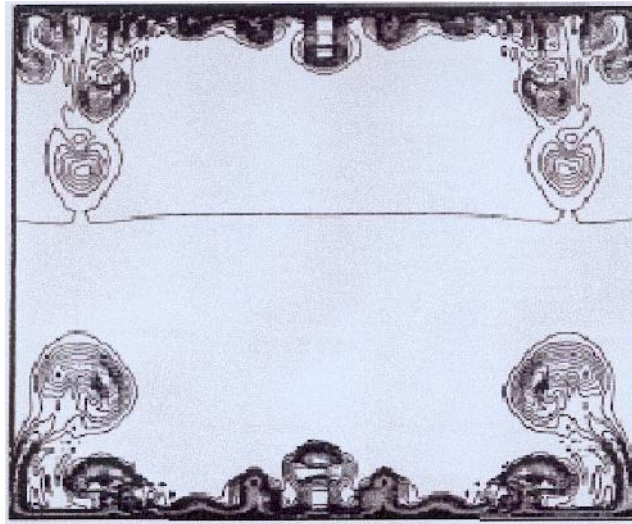


Figure 6: Champ de température à $t=8.8$ s avec une différence de température entre les deux parois de $\Delta T=10\text{mK}$ à 1K du point critique.

Références

- Amiroudine S., Bontoux P., Laroudé P., Gilly B., Zappoli B. : Direct numerical simulation of instabilities in a two-dimensional near-critical fluid layer heated from below, *J. Fluid Mech.*, **442**, 119, 2001.
- Beysens D. : Que peut-on apprendre sur les phénomènes de transport d'une étude en microgravité. *Ann. Chim. Fr.*, **17**, 45-53, 1992.
- Bonetti M., Perrot F., Beysens D.: Fast thermalization in supercritical fluids, *Physical Review*, **49**, N° 6, 1994.
- Boukari H., Shaumeyer J. N, Briggs M. E. and Gammon R.W. : Critical speeding up in pure fluids. *Phys. Rev. A*, **41**, 2260, 1990.
- Boutrouft, K. : Mémoire de thèse de Doctorat de l'ENSAM, Angers, décembre 2006
- Jounet A., Zappoli B. Mojtabi A. : Simulation numérique de l'effet Piston avec prise en compte des échanges thermiques pariétaux. *C.R.A.S. Paris*, **327**, série IIb., pp. 991-996, 1999.
- Nitsche K. and Straub J.: The critical "hump" of C_v under micro gravity, result from the D-1 Spacelab experiment 'Wärmekapazität', *Proceeding of 6th European Symposium on Material Science under Microgravity Conditions*, ESA SP-256, Bordeaux France, 1987.
- Onuki A., Hong H. and Ferrelli R.A.: Past adiabatic equilibration in a single component fluid near the liquid-vapor critical point, *Phys. Rev. A*, **41**:2256, 1990.
- Zappoli B., Bailly D., Garrabos Y., Le Neindre B., Guenoun P. and Beysens D.: Anomalous heat transport by the piston effect in supercritical fluids under zero gravity. *Phys.Rev. A*, **41**(4): 2264-2267, 1990.
- Zappoli B., Amiroudine S., Carlès P., Ouazzani J.: Thermo acoustic and bouncy-driven transport in a square side-heated cavity filled with a near-critical fluid, *J. Fluid Mech.*, **316**, 53-72, 1996.

4. EXPANSION D'UNE "GOUTTE" A LA PRESSION CRITIQUE

Aux pressions supercritiques, dans le cas de corps purs, il n'y a pas de phases distinctes de liquide et de vapeur : le domaine entier est monophasique. La relaxation de densité d'une poche liquide dense dans une atmosphère plus chaude et isobare est néanmoins semblable au processus de vaporisation d'une gouttelette liquide sous critique à condition que la diffusivité thermique de la poche liquide soit plus faible que celle de l'atmosphère environnante. Une zone où les gradients de densité et de temps de diffusion sont importants isole la poche dense de l'atmosphère environnante [Sanchez-Tarifa et al. 1972], [Préau et al. 2004]. La poche dense est ainsi appelée « gouttelette » supercritique et la zone de fort gradient de densité est comparée à une « interface » épaisse. Pour une poche liquide critique (densité critique, température critique) introduite dans une atmosphère (plus chaude) à la pression critique, la condition de diffusivité précédemment mentionnée est valable pour toutes les températures de l'atmosphère en raison de la divergence critique de la diffusivité dans la poche critique. Aux pressions clairement supercritiques, cet état de diffusivité est plus restrictif et nécessite, en condition de fluide idéal, $T_{\infty} \gg T_i$, avec T_{∞} température de l'atmosphère et T_i température initiale de la poche liquide dense. L'« interface » étant épaisse, deux limites peuvent être choisies pour la définition de la frontière de référence de la « gouttelette » supercritique : la première consiste à choisir une isochore ρ_m localisée à la fin de la zone de fort gradient de densité de la poche fluide. On peut constater que cette surface située à la fin de la zone de fort gradient de densité est le lieu où le débit masse unitaire est maximum $r=r_m$. La seconde consiste en l'isochore de référence ρ_0 au début de la zone de fort gradient de densité $r=r_0$. Entre ces deux limites (zone de transition), on rapporte les distances à l'épaisseur de cette « interface » : $X=(r-r_0)/(r_m-r_0)$ et on considère que l'évolution est quasi stationnaire avec cette nouvelle abscisse. Pour $r<r_0$ (zone intérieure) les paramètres sont constants. Pour $r>r_m$, l'évolution est quasi stationnaire dans les coordonnées naturelles. Ces considérations permettent une résolution analytique. Appelons D_m le diamètre du domaine limité par l'isochore ρ_m et D_0 le diamètre du domaine limité par l'isochore ρ_0 . Il est démontré [Préau et al. 2004], [Préau 2003] que le diamètre D_m vérifie la loi en "D²" : $D_m^2 = 1 - \tau$, avec τ temps adimensionnel, rapport entre le temps et le temps de vie de la goutte. Le diamètre D_0 vérifie (voir figure) :

$$D_o^{\beta} - \beta D_o = (1-\beta) \sqrt{1-\tau}$$

Le paramètre β est de l'ordre de l'unité aux pressions légèrement sub ou supercritique: la loi en D^2 n'est pas vérifiée pour D_0 à de telles pressions comme le montre la relation précédente. Lorsque la pression devient nettement subcritique, β devient grand.

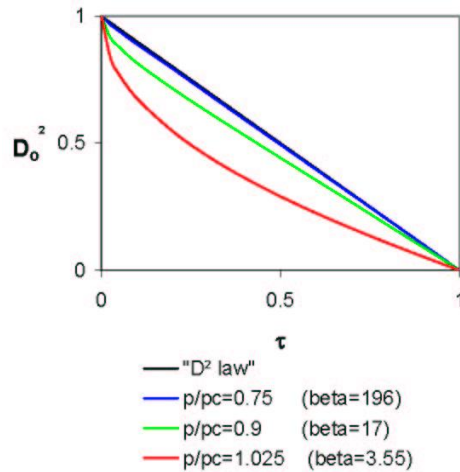


Figure 7: Carré du diamètre de la gouttelette en fonction du temps réduit τ pour différentes pressions. p_c est la pression critique.

Puisque le diamètre D_o est dimensionné par le diamètre initial de la gouttelette, $D_o(\tau) \leq 1$ et, pour les grandes valeurs de β , l'équation précédente devient au premier ordre : $D_o^2 = 1 - \tau$. La loi en D^2 est ainsi retrouvée aux pressions nettement subcritiques.

La résolution numérique basée sur une méthode de discrétisation de type volumes finis pour une géométrie à symétrie sphérique utilise l'algorithme SIMPLER pour la résolution des équations filtrées du système. Les résultats de la résolution analytique sont en très bon accord avec ceux obtenus numériquement.

Remarques :

- Il serait intéressant de définir une tension superficielle effective en conditions supercritiques. En effet, les phénomènes analogues à ceux observés en fluides miscibles menant à la tension superficielle effective, apparaissent également en fluide pur quand les gradients de température élevés se produisent [Gatignol & Prud'homme 2001]. Ceci est illustré (Figure 8) dans le cas d'une goutte froide tombant dans le même fluide plus chaud [Kojima et al. 1984].

Tension superficielle effective

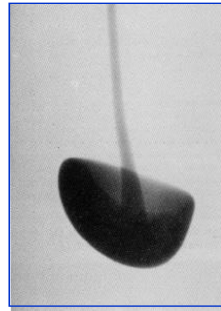


Figure 8: Une goutte thermique : la goutte froide à -7°C tombant dans le même Liquide initialement à 21°C
(Kojima, Hinch et Acrivos, 1984)

- Un problème légèrement différent est mis en jeu en particulier dans la zone d'injection des moteurs cryogéniques. On doit considérer la vaporisation isobare à la pression supercritique d'une « gouttelette » froide dans une ambiance chaude. La gouttelette est au début à une température sub-critique. Hors de la zone proche-critique il n'y a aucune singularité de la conductivité thermique, et il apparaît donc une période d'échauffement de la goutte, comme cela se produit dans le cas d'un liquide plongé dans un gaz parfait, mais ici avec une équation d'état de gaz réel.

Références

Sanchez-Tarifa C., Crespo A., Fraga E.A., 1972, "Theoretical Model for the Combustion of Droplets in Super-critical Conditions and Gas Pockets", *Astron. Acta*, 17, pp. 685-692.

Préau S., Prud'homme R., Ouazzani J., Zappoli B., 2004, "Supercritical density relaxation as a new approach of droplet vaporization", *Phys. Fluids*, 16, pp 4075-4087.

Préau S., 2003, "Etude théorique et numérique de l'« évaporation » d'une « goutte » de densité critique le long d'une isobare légèrement supercritique", Ph.D. thesis, University Paris VI, France.

Gatignol, R. & Prud'homme, R., 2001, Mechanical and thermodynamical modeling of fluid interfaces- Series on Advances in Mathematics for Applied Sciences, 58, World Scientific, Singapore.

5. COMPORTEMENT D'UNE POCHE DE FLUIDE SUPERCRITIQUE PLONGEE DANS UN ENVIRONNEMENT A HAUTE TEMPERATURE

Le cas d'une goutte de fluide pur à l'état critique plongée dans une ambiance isobare de densité plus faible, qui a fait l'objet de la thèse de S. Préau au LMM, a permis d'établir analytiquement et numériquement la loi d'évaporation ; les conséquences de cette loi restent à explorer et d'autres cas d'évaporation où la goutte initiale est à la pression critique mais à une température inférieure à la température critique restent à étudier.

Dans certains foyers de combustion, des gouttes liquides (de combustible ou de comburant) sont injectées dans une atmosphère très chaude et à pression supérieure à la pression critique du liquide considéré.

Ces gouttes apparaissent comme des poches fluides en mouvement et en expansion, sans interface de changement de phase.

Le cas où la goutte initialement sphérique se trouve dans les conditions critiques et s'étend de façon isobare, en restant sphérique, dans le même fluide au repos de température à l'infini très supérieure à la température critique, a été étudié [S. Préau et al. *Physics of fluids* Vol **16**, N° 11 (November 2004), pages 4075-4087.].

On se propose d'étendre ici l'étude au cas où la température initiale de la goutte est inférieure à la température critique et où la pression ambiante est supérieure à la pression critique.

Cette situation est assez représentative de moteurs cryogéniques (fusée Ariane par exemple) et de moteurs Diesel.

Dans la réalité, l'existence d'un écoulement turbulent extérieur et l'absence de tension superficielle conduisent à une rupture de la symétrie sphérique et à l'épluchage de la poche. Néanmoins on supposera ici que la poche reste sphérique, pour simplifier mais aussi pour établir des lois d'évolution qui pourront être introduites dans des modèles plus complexes incluant la turbulence.

La partie numérique de l'étude pourra se faire à l'aide d'un code existant fourni par Jalil Ouazzani.

Pour la partie analytique, la méthode des développements asymptotiques est préconisée. Notons que le problème du chauffage de poches de gaz denses dans les écoulements a déjà fait l'objet d'études numériques [Daou 1997]. La figure 9 montre les déformations d'une telle poche.

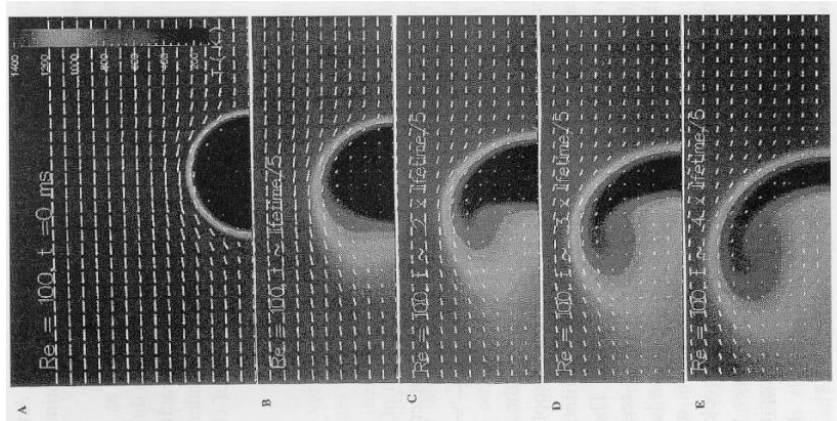


Figure 9: Le chauffage et la déformation d'une poche dense pendant sa durée de vie. La gamme de teintes est relative au champ de température. Nombre de Reynolds d'injection : $Re=100$, nombre de Prandtl : $Pr = 1$, et rapport de densité $=15$. Température dimensionnelle d'injection: 100 K, température ambiante : $T_{\infty} = 1500$ K, rayon initial de la poche : $a_0 = 50 \mu m$.

Daou J. & Haldenwang P.: Lifetime and dynamics of a pocket of dense gas in a hot gas flow, Eur. J. Mech. B/Fluids, **16**, n°1, 141-161, 1997.

6. EBULLITION PRES DU POINT CRITIQUE (Yves Garrabos, CNRS Talence, Daniel Beysens, CEA/ESPCI Paris)

Des expériences de croissance de bulle seront effectuées avec l'instrument DECLIC dans la station Spatiale Internationale. L'instrument DECLIC est voué à l'étude de la solidification en milieu transparent et à celle des fluides critiques.

Avantage du point critique : relative lenteur des phénomènes.

L'hyper compressibilité des fluides dans la région critique permet un transport adiabatique extrêmement rapide de la chaleur, que nous avons mis en évidence en apesanteur [Garrabos 1998] et baptisé « effet Piston » : la couche limite thermique près de la paroi chauffante se dilate et comprime et chauffe adiabatiquement le reste du fluide à la vitesse du son. De nouvelles expérimentations dans l'équipement ALICE2 dans la station MIR ont été réalisées, qui montrent que ce mécanisme de transport de la chaleur peut conduire à des résultats paradoxaux [Wunenburger 2000], violant apparemment, comme cela a été cité [Sincell 2000], le deuxième principe de la thermodynamique : quand les deux phases gaz et liquide d'un fluide (SF_6) sont chauffées en apesanteur, le gaz peut en effet devenir *plus chaud* que la paroi chauffante ! Cette surchauffe est maximum à 5°C du point critique où elle est supérieure à 20% (Fig.10). Ce paradoxe peut être levé si l'on considère qu'il y a transfert thermique et transfert mécanique : la couche de liquide, dilatée par la chauffe du corps de la cellule, comprime plus la vapeur que le liquide. La nature thermo-compressible de l'effet Piston permet donc d'expliquer cette apparente violation.

Cette anomalie n'est visible que si la bulle de gaz est éloignée de la paroi de la cellule. Si ce n'est pas le cas, d'autres phénomènes sont observés, en relation avec la crise d'ébullition familière aux thermiciens, quand le flux de chaleur est si fort que le liquide s'évapore et forme un film de vapeur à la paroi, empêchant le transfert de chaleur.

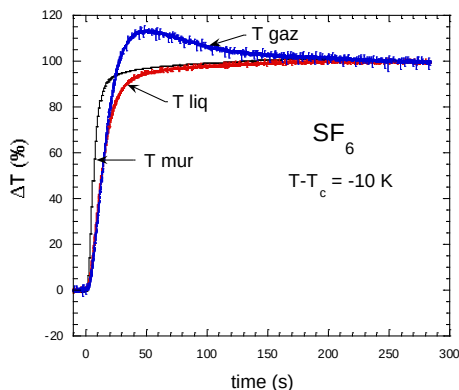


Figure 10 Surchauffe observée lors d'une trempe thermique de 0,1°C dans une cellule de SF_6 initialement à 10 °C sous son point critique : la température du gaz est supérieure à la paroi chauffante.

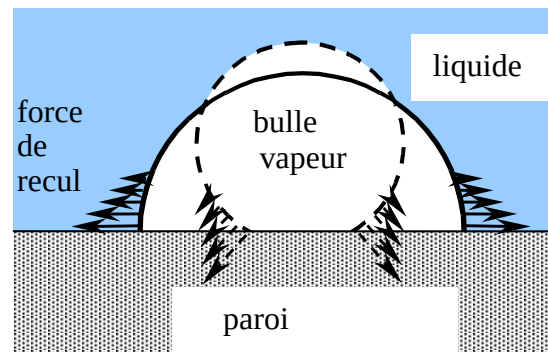


Figure 11 Etalement de la bulle de vapeur sur une paroi chauffante sous l'action de la force de recul de la vapeur

Ce phénomène a été interprété [Nikolayev 1999] par la dynamique de la ligne triple solide-liquide-vapeur, où la poussée de l'évaporation produit une force – la force de recul – qui tire la ligne de contact vers la phase liquide et étale la vapeur sur la paroi (Fig. 11). Dans une cellule où maintenant la bulle de gaz est comprimée par les parois on observe un *étalement* de gaz à la paroi [Garrabos 2001] (Fig.12). C'est une véritable *crise d'ébullition*, visible ici à faible flux thermique parce que l'absence de gravité et la proximité du point critique rendent négligeables les forces de pesanteur et la chaleur latente de vaporisation. Cette transition par tirage de ligne de contact est la démonstration

expérimentale des idées développées dans des études théoriques et numériques [Nikolayev 2001], où nous il a été proposé ce mécanisme pour rendre compte de la crise d'ébullition.

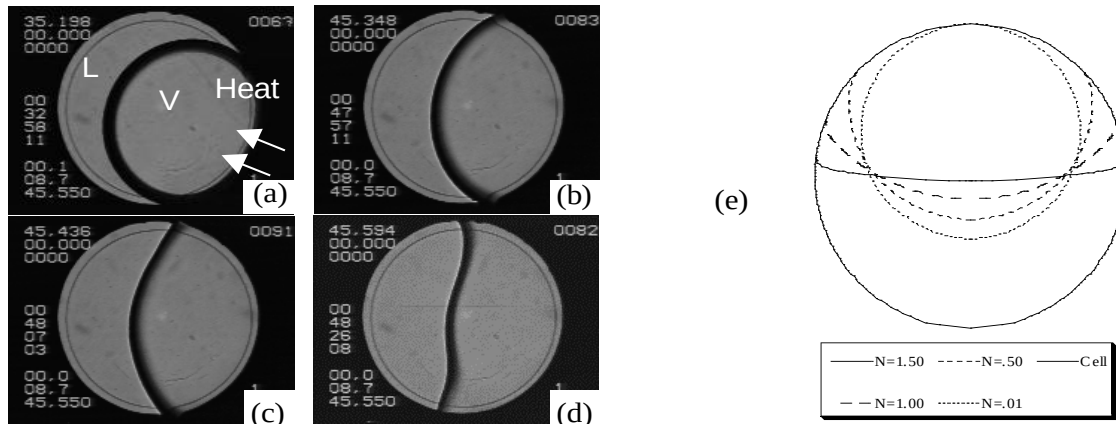


Figure 12 Déformation de l'interface liquide – vapeur sous l'action de la force de recul. (a-d) : Fluide SF_6 en apesanteur soumis à un flux de chaleur. (a) : $T - T_c = 10.4$ K, (b) $T - T_c = 0.25$ K, (c) $T - T_c = 0.15$ K, (d) $T - T_c \approx 0$. (e) : simulation 2D : Le paramètre N varie comme la différence $(T - T_c) / T_c$. Fraction volumique de la vapeur : 0.5. L'angle de contact réel est zéro.

Références

Nikolayev V., Beysens D.

Boiling crisis and nonequilibrium wetting transition.

Europhys. Lett. 1999, **47**, 345-351.

Nikolayev V., Beysens D., Lagier G.-L., Hegseth J.

Growth of a dry spot under a vapor bubble at high heat flux and high pressure.

Int. J. Heat & Mass Transfer 2000, vol. **44**/18, 3499-3511.

Wunenburger R., Garrabos Y., Chabot C., Beysens D., Hegseth J.

Thermalization of a two-phase fluid in low gravity : heat transfer from cold to hot.

Phys. Rev. Lett. 2000, **84**, 4100-4103.

Sincell M.

Backward heat flow bends the law a bit.

Science 2000, 288, 789-791.

Garrabos Y., Lecoutre-Chabot C., Hegseth J., Nikolayev V., Beysens D., Delville J.-P.

Gas spreading on a heated wall wetted by liquid

Phys. Rev. E 2001, 64, 051602, 1-10.