

**THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ PARIS 6  
UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE**

*Spécialité : SYSTÈMES DYNAMIQUES et STATISTIQUES de la  
MATIÈRE COMPLEXE*

École doctorale : la physique de la particule au solide

---

*Présentée par :*

**Nolwenn Jarrige**

*Pour obtenir le grade de :*

**DOCTEUR de  
L'UNIVERSITÉ de PARIS 6**

*Sujet de la thèse :*

**Simulation numérique de réaction autocatalytique en milieux  
confinés par la méthode BGK sur réseau**

---

*Soutenue le :*

**17 novembre 2009**

*Devant le jury composé de :*

**E. Clément** ..... Examineur  
**A. De Wit** ..... Rapporteur  
**F. Delay** ..... Rapporteur  
**I. Ginzburg** ..... Examineur  
**B. Noetinger** ..... Examineur  
**D. Salin** ..... Directeur de Thèse  
**L. Talon** ..... Invité





THÈSE RÉALISÉE AU LABORATOIRE DE  
*Fluides, Automatique et Systèmes Thermiques*  
Bâtiment 502, Rue du Belvédère  
Campus Universitaire d'Orsay  
91405 Orsay Cedex, FRANCE

# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 Mécanique des fluides numérique</b>	<b>3</b>
1.1 Bref aperçu des méthodes classiques . . . . .	3
1.2 La méthode Bhatnagar-Gross-Krook sur réseau . . . . .	7
1.3 Solution pour l'équation de Navier-Stokes . . . . .	8
1.4 Solution pour l'équation de convection-diffusion-réaction . . . . .	8
1.5 Conditions aux limites . . . . .	9
<b>2 Réaction iodate-acide arsénieux</b>	<b>13</b>
2.1 Cinétique chimique . . . . .	13
2.2 Équation de diffusion-réaction . . . . .	14
2.3 Traceur passif dans un écoulement de Poiseuille . . . . .	15
2.4 Approche à la Taylor pour la chimie . . . . .	19
2.5 Régime eikonal . . . . .	20
2.6 Conclusion . . . . .	22
<b>3 Propagation de la réaction dans un Poiseuille <math>2D</math></b>	<b>23</b>
3.1 Description du problème . . . . .	23
3.2 Grandeurs caractéristiques . . . . .	24
3.3 Paramètres numériques . . . . .	26
3.4 Résultats qualitatifs . . . . .	28
3.5 Domaine de validité de l'approximation à la Taylor . . . . .	29
3.6 Conclusion . . . . .	36
<b>4 Écoulement de la réaction en cellule de Hele-Shaw</b>	<b>37</b>
4.1 Instabilités gravitationnelles . . . . .	37
4.2 Observations expérimentales . . . . .	38
4.3 Études existantes . . . . .	39
4.4 Modélisation $2D$ . . . . .	41
4.5 Paramètres adimensionnés . . . . .	43

<b>5</b>	<b>Étude des paramètres de modélisation</b>	<b>45</b>
5.1	Mesures effectuées . . . . .	46
5.2	Influence du coefficient de Brinkmann . . . . .	47
5.3	Influence des conditions aux limites . . . . .	47
5.4	Influence des conditions initiales . . . . .	49
5.5	Conclusion . . . . .	51
<b>6</b>	<b>Étude des paramètres physiques</b>	<b>53</b>
6.1	Comparaison avec les expériences . . . . .	53
6.2	Champs de vitesse . . . . .	55
6.3	Régime eikonal . . . . .	56
6.4	Influence de la gravité . . . . .	59
6.5	Influence du rapport d'aspect de la cellule . . . . .	59
6.6	Conclusion . . . . .	60
<b>7</b>	<b>Propagation de la réaction dans un milieu poreux <math>2D</math></b>	<b>63</b>
7.1	Modélisation du poreux . . . . .	63
7.2	Calculs des champs de vitesse et de concentration . . . . .	64
7.3	Dispersion dans un milieu poreux hétérogène . . . . .	66
7.4	Grandeurs caractéristiques . . . . .	67
7.5	Résultats . . . . .	69
7.6	Conclusion . . . . .	74
	<b>Conclusion</b>	<b>75</b>
	<b>Table des figures</b>	<b>77</b>
	<b>Liste des notations</b>	<b>79</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>82</b>

# Introduction

Lorsqu'on place un traceur passif (par exemple un colorant) dans un fluide en écoulement stationnaire laminaire, le front de séparation entre le colorant et le fluide s'élargit au cours du temps. On distingue deux régimes par le nombre de Péclet,  $Pe$ , qui compare l'effet de la convection hydrodynamique par rapport à la diffusion moléculaire : pour un faible  $Pe$  le régime est diffusif, pour un grand  $Pe$  il est convectif. En régime convectif, le traceur suit les lignes de courant et s'étaie proportionnellement au temps. À plus faible vitesse, *ie* en régime diffusif, la diffusion entraîne une dispersion transverse des molécules de colorant, et l'étalement est proportionnel à  $\sqrt{t}$ . La mesure de cet étalement permet de calculer la dispersion effective résultante.

La réaction Iodate/Acide Arsénieux (IAA) est autocatalytique car le produit  $I^-$  catalyse sa propre production. Le front de réaction entre les produits et les réactifs en l'absence d'écoulement se propage comme une onde solitaire, c'est-à-dire à vitesse constante et avec une forme stationnaire. Cet état stationnaire résulte d'un équilibre entre la diffusion, qui étaie le front, et la réaction chimique, qui diminue sa largeur. Le front de réaction chimique peut être caractérisé par deux grandeurs : la vitesse de front,  $V_\chi$  et la largeur de front,  $l_\chi$ . En introduisant cette réaction autocatalytique à la place d'un traceur passif dans un écoulement, on observe en général expérimentalement un front de réaction stationnaire. L'étude de ce traceur actif, c'est-à-dire la mesure des largeur et vitesse de front de réaction chimique, pourrait être une nouvelle façon de mesurer la dispersion, mais sur un front qui, cette fois, est stationnaire.

Nous avons considéré trois problèmes d'hydrodynamique déjà étudiés dans le cas du traceur passif : la diffusion de Taylor dans un écoulement de Poiseuille, les courants gravitaires en cellule de Hele-Shaw et la dispersion dans une fracture, et nous avons remplacé le traceur passif par la réaction autocatalytique. Nous avons étudié l'effet de l'écoulement sur le front de réaction chimique.

Des expériences en laboratoire en cellule de Hele-Shaw montrent un fort couplage entre l'écoulement et la réaction. En effet, en absence d'écoulement, le front de réaction est plat et avance à vitesse constante. Si on ajoute un écoulement, le front se déforme d'autant plus que l'écoulement est fort, et ajuste sa vitesse pour trouver un nouvel état stationnaire. Cet état est observé dans la limite où l'écoulement n'est pas trop grand par rapport à la vitesse de réaction. On peut distinguer deux régimes de réaction-diffusion : le régime eikonal et le régime de mélange. Dans le premier régime, le front peut être considéré comme infiniment fin par rapport à l'échelle caractéristique des variations spatiales de la vitesse et la composante normale de la vitesse du front,  $V_f^\perp$  vérifie l'équation eikonale :  $V_f^\perp = V_\chi + u^\perp$  (avec  $u^\perp$  la vitesse du fluide normale au front). Dans le régime de mélange, le front est très large par rapport à une grandeur caractéristique telle que la largeur de la cellule : la diffusion moléculaire augmente la largeur et la vitesse chimique.

Nous avons étudié ce régime de mélange dans le cas d'un écoulement de Poiseuille : le cas du traceur passif est bien connu et on a pu utiliser les résultats obtenus pour un traceur passif pour prédire la largeur et la vitesse du front chimique de réaction. Nous avons ainsi montré que la définition de la limite du régime de mélange est liée à un paramètre adimensionné qu'on peut rapprocher d'un nombre de Péclet "chimique".

Nous avons ensuite étudié le régime eikonal dans le cas de la cellule de Hele-Shaw<sup>1</sup>. En effet, nous avons voulu comparer nos résultats aux expériences en laboratoire, et les valeurs des grandeurs physiques nous amènent dans le régime eikonal. Le produit étant plus léger que le réactif le front de réaction est sensible à la gravité : il se crée des courants gravitaires dans la cellule. Il y a donc dans ce problème, en plus des effets de l'écoulement sur la réaction chimique, les effets de la réaction sur l'écoulement. Nous avons montré que dans ce régime, une relation simple relie la vitesse et la forme du front. Nous avons pour cela effectué une modélisation  $2D$  de la cellule de Hele-Shaw en résolvant l'équation de Darcy-Brinkmann, avec un coefficient de perméabilité  $K$  qui peut-être relié à l'épaisseur  $b$  de la cellule par  $K = b^2/12$ . Ce type de milieu peut être considéré comme un poreux homogène.

En dernier lieu, nous avons modélisé un milieu poreux hétérogène  $2D$  de longueur de corrélation  $\lambda$  et de longueur d'onde des hétérogénéités  $\sigma$ . Nous avons pour cela généré une distribution de perméabilité que nous avons choisie log-gaussienne :  $p(\ln K) = \exp\left(-\frac{(\ln K - \ln \bar{K})^2}{2\sigma^2}\right)$ , avec  $\bar{K}$  la perméabilité moyenne et  $\sigma$  l'amplitude des hétérogénéités. La gravité est négligée et nous imposons un écoulement stationnaire. On résoud alors l'équation de convection-diffusion-réaction  $2D$ . Ce milieu peut également être considéré comme une fracture  $3D$  avec une ouverture hétérogène  $\sqrt{12K}$  : il s'agit de deux plaques dont la distance est variable, de caractéristiques  $\lambda$  et  $\sigma$ . Les hétérogénéités d'ouverture entraînent des hétérogénéités de champ de vitesse, champ qui va se coupler à la réaction et entraîner une modification des vitesse et largeur de réaction. Encore une fois, en utilisant les propriétés du traceur, nous avons pu décrire l'évolution des largeur et vitesse chimique.

---

<sup>1</sup>Nous avons utilisé des cellules rectangulaires dont l'épaisseur est très faible devant la largeur et la longueur.

# Chapitre 1

## Mécanique des fluides numérique

L'ensemble des méthodes numériques en mécanique des fluides est communément appelé CFD pour *Computational Fluid Dynamics*. Les problèmes de mécanique des fluides sont décrits par des équations aux dérivées partielles, qui ne peuvent pas, dans la plupart des cas, être résolues analytiquement. La CFD consiste à utiliser une méthode de discrétisation pour remplacer ces équations par un système d'équations algébriques qui seront ensuite résolues par un ordinateur.

### 1.1 Bref aperçu des méthodes classiques

Les méthodes de simulation numérique ont évolué parallèlement au développement des ressources informatiques, et la mécanique des fluides numérique fait maintenant parti de la mécanique des fluides eu même titre que l'expérience ou la théorie. On parle parfois "d'expérimentation numérique", et en effet, les méthodes d'analyse des résultats obtenus sont très semblables à celles utilisées pour des expériences en laboratoire. Il y a cependant (et heureusement) de grandes différences. Notamment, toutes les quantités souhaitées peuvent être mesurées en même temps et sans perturber le système. De plus, la résolution en temps et en espace n'est limitée que par les ressources de calcul à disposition. Bien sûr, l'étude numérique ne remplace pas l'expérience en laboratoire : on ne trouve, par exemple, dans la modélisation d'un problème que les ingrédients qu'on y a mis. L'étude expérimentale est nécessaire pour valider le modèle.

Les étapes de la résolution numérique d'un problème donné peuvent être résumées comme suit :

- choix du modèle mathématique décrivant le problème,
- choix de la méthode de discrétisation des équations,
- choix de la grille de discrétisation du domaine de résolution,
- écriture du code de calcul, ou choix du logiciel,
- résolution sur machine,
- post-traitement des résultats,
- validation du modèle numérique.

On peut citer trois méthodes principales : la méthode des différences finies, la méthode des volumes finis, et la méthode des éléments finis.

Chacune des méthodes, différences finies, volumes finis et éléments finis nécessite un maillage du domaine de résolution des équations, on parle de maillage de l'espace (FIG. 1.1). Le maillage

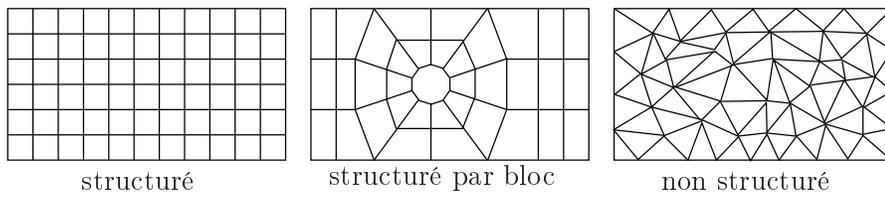


FIG. 1.1: Les trois types de maillage 2D basiques : structuré, structuré par bloc, et non-structuré. Le maillage d'un système peut être une combinaison des trois.

peut être régulier ou non ou une combinaison de différents types de maillage : plus celui-ci est complexe, plus la résolution est difficile. Le maillage peut être fixé une fois pour toutes au début de la simulation, ou évoluer en fonction du système à chaque pas de temps de calcul ; les mailles peuvent être plus petites pour avoir un meilleur raffinement autour d'une bille se déplaçant dans un fluide par exemple, tandis que loin de la bille, il n'est pas nécessaire d'avoir un maillage fin car les grandeurs physiques varient moins spatialement. Ce gain en précision se fait au détriment du temps de calcul. Le maillage de l'espace de résolution d'un problème donné peut donc être très complexe.

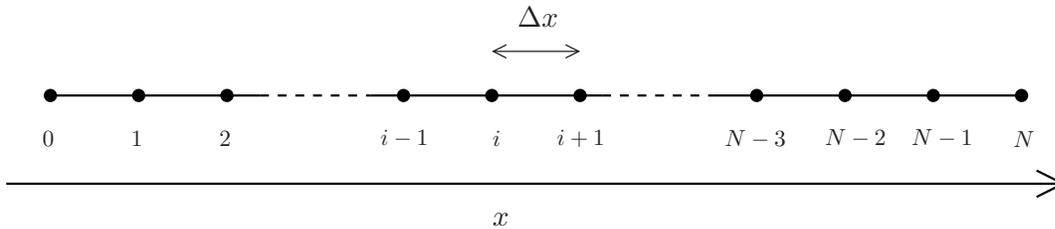


FIG. 1.2: Maillage 1D comportant  $N + 1$  points, et  $N$  mailles.

La méthode des différences finies consiste à remplacer les opérateurs dérivés des équations par une combinaison linéaire des valeurs des fonctions sur les noeuds du maillage. Les trois façons les plus simples d'approximer la dérivée première d'une fonction  $g(x)$  au point  $x_i$  pour un maillage 1D avec  $i = 0, 1, \dots, N$  (FIG.1.2) sont les suivantes :

$$\left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_i \simeq \frac{g_{i+1} - g_i}{\Delta x} \quad (\text{forward}), \quad (1.1)$$

$$\left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_i \simeq \frac{g_i - g_{i-1}}{\Delta x} \quad (\text{backward}), \quad (1.2)$$

$$\left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_i \simeq \frac{g_{i+1} - g_{i-1}}{2\Delta x} \quad (\text{centrée}), \quad (1.3)$$

en supposant que  $g_i \simeq g(x_i)$ .

On peut donner une interprétation géométrique de ces approximations (FIG.1.3) en terme d'approximation de la tangente au point  $(x_i, g(x_i))$  où on veut calculer la dérivée. Les approximations *forward* et *backward* sont du premier ordre tandis que l'approximation centrée est du second ordre. Plus l'ordre est élevé, meilleure est la résolution, mais plus le modèle est gourmand en ressources informatiques, puisqu'il faut utiliser les informations d'un plus grand nombre de mailles, notamment dans le cas d'une réalisation parallèle. Il s'agit donc de choisir l'ordre nécessaire à la précision recherchée par rapport à un coût en temps de calcul numérique raisonnable.

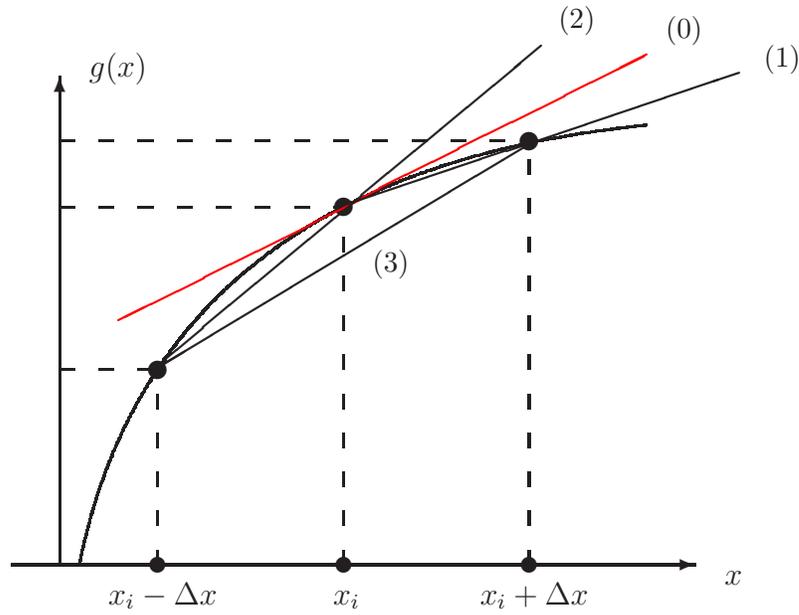


FIG. 1.3: *Interprétation géométrique de l'approximation de la dérivée première d'une fonction  $g(x)$  au point  $x_i$  : (1) forward, (2) backward, (3) centrée. On peut voir sur cette figure que l'approximation centrée, d'ordre 2, est une meilleure approximation de la valeur de la dérivée, en rouge, que les approximations forward et backward d'ordre 1.*

La méthode des volumes finis est basée sur une loi de conservation intégrale : ce sont les intégrales qui sont approximées en chaque point du maillage sur un volume à définir (qui n'est pas nécessairement celui de la maille). Pour résoudre l'équation d'advection 1D par exemple :

$$\frac{\partial u(x, t)}{\partial t} + a \frac{\partial u(x, t)}{\partial x} = 0, \quad a \in \mathbb{R}^+ \quad (1.4)$$

on va réécrire l'équation sous forme intégrale :

$$\frac{d}{dt} \left( \int_{x_1}^{x_2} u(x, t) dx \right) = f(u(x_1, t)) - f(u(x_2, t)), \quad (1.5)$$

avec  $f$  le flux associé à  $u$  défini par :

$$f(u(x, t)) = au(x, t), \quad (1.6)$$

pour retrouver l'équation (1.4). Puis on établit un schéma numérique pour passer de la valeur de  $u$  au temps  $n\Delta t$  à sa valeur au temps  $(n+1)\Delta t$ . En partant de la forme intégrale (1.5) et en notant  $u_i^n$  la valeur moyenne de  $u$  sur la maille  $i$  au cycle  $n$  (FIG.1.4), on obtient la formule :

$$\frac{(u_i^{n+1} - u_i^n) \Delta x}{\Delta t} = F_{i-1/2} - F_{i+1/2},$$

soit :

$$u_i^{n+1} = u_i^n - \frac{\Delta t}{\Delta x} (F_{i+1/2} - F_{i-1/2}), \quad (1.7)$$

où  $F_{i-1/2}$  et  $F_{i+1/2}$  sont les flux numériques sur les parois de la maille  $i$ . La méthode des volumes finis va donc consister à calculer ces flux.

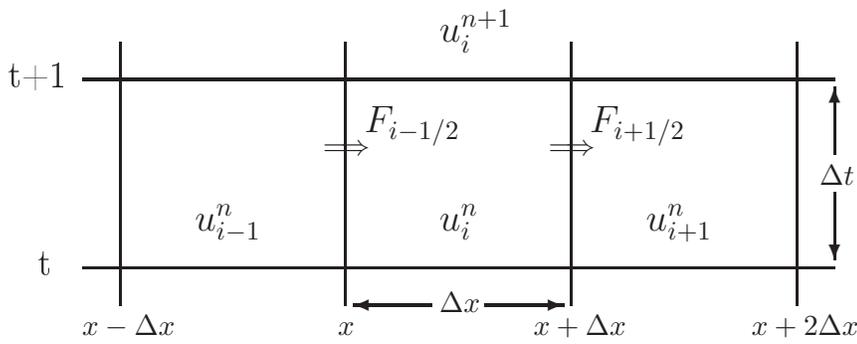


FIG. 1.4: *Illustration de la méthode des volumes finis pour une vitesse positive : les densités et les vitesses sont prises au centre des mailles, tandis que les flux sont pris sur les parois.*

La méthode des éléments finis s'appuie également sur une formulation intégrale de l'équation aux dérivées partielles. Mais cette fois, la maille est un sous-domaine de l'espace de résolution dans lequel on va définir un champ local soumis à certaines contraintes du problème. Les champs locaux définis sur chaque maille sont choisis parmi une famille de champs (par exemple, les polynômes de Legendre). Le champ dans chaque sous-domaine est déterminé par un nombre fini de valeurs du champ (ou de valeurs de ses dérivées) en des points choisis dans le sous-domaine, appelé noeuds (FIG.1.5). Ces noeuds sont différents de ceux du maillage. Mais en général, la famille des noeuds inclut les noeuds de la maille, ce qui permet d'en diminuer le nombre, et surtout d'avoir une continuité d'une maille à l'autre puisqu'ils sont communs aux mailles voisines. Le champ local est une interpolation entre les valeurs aux noeuds. La maille et le champ local forment un élément. La méthode revient ainsi à choisir correctement les champs locaux pour que le champ global qui est la juxtaposition des champs locaux soit proche de la solution. Un certain nombre de méthodes existent pour faire ces choix.

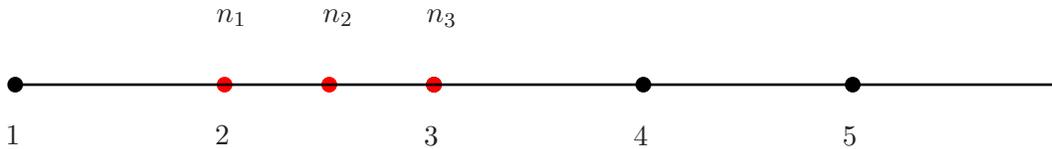


FIG. 1.5: *Exemple de maillage 1D : dans la maille numéro 2, on a choisi 3 noeuds (en rouge) dont les deux noeuds aux extrémités des mailles.*

Dans tous les cas, les variables de ces modèles sont les quantités macroscopiques : on calcule directement la valeur d'une variable telle que la densité, la viscosité, la pression, la température ou la vitesse. Dans les méthodes dites LB pour *lattice Boltzmann*, on simule la dynamique de la fonction de distribution de particules, dérivée de la théorie cinétique des gaz. On sait comment convertir en observable macroscopique cette quantité microscopique, mais l'inverse n'est pas évident. C'est pourtant sur ce principe qu'est basée la méthode LB.

## 1.2 La méthode Bhatnagar-Gross-Krook sur réseau

Les équations de Boltzmann permettent de décrire l'évolution des probabilités de présence (et de vitesse) des particules constituant le fluide. La méthode LB considère une version discrète d'une fonction de distribution  $f(\vec{x}, \vec{c}, t)$  définie sur l'espace des positions  $\vec{x}$  et des vitesses  $\vec{c}$ . Lors de la discrétisation, on introduit un nouvel ensemble de fonctions de distribution en chaque noeud,  $f_k(\vec{c}, t)$  avec  $k$  l'indice du vecteur vitesse. Par exemple à  $2D$ , le réseau le plus utilisé est le  $D2Q9$  (FIG.1.6) qui contient neuf vecteurs, un pour chacun des huit voisins, et un pour le vecteur nul représentant une particule "au repos" ne quittant pas la cellule. La dynamique discrète d'un modèle LB exprime la propagation de flux de particules d'un noeud  $\vec{x}_{ij}$  vers ses voisins. L'équation est écrite dans un système d'unités du réseau, dans lequel l'espacement entre deux noeuds et l'espacement temporel entre deux itérations sont unitaires :

$$f_k(\vec{x}_{ij} + \vec{e}_k, t + 1) - f_k(\vec{x}_{ij}, t) = \Omega_k(\vec{x}_{ij}, t), \quad (1.8)$$

avec  $\Omega$  l'opérateur de collision entre particules. Pour le modèle BGK, Bhatnagar-Gross-Krook [1], utilisé dans ce mémoire, la collision s'écrit comme une relaxation vers l'équilibre local :

$$\Omega_k = -\omega(f_k - f_k^{eq}). \quad (1.9)$$

Le principe de la méthode BGK peut donc être vu comme la discrétisation, sur un réseau, d'une

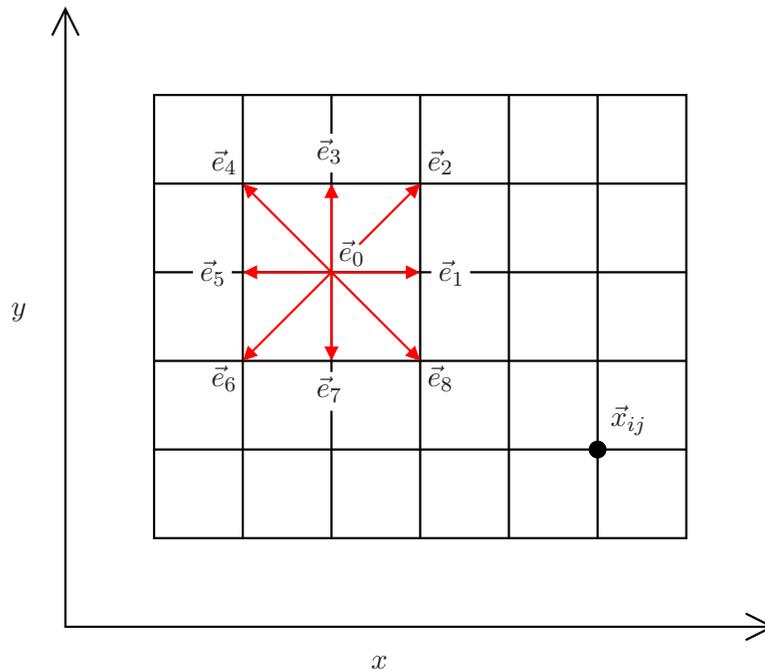


FIG. 1.6: Définition des 9 vecteurs vitesses d'un réseau du type  $D2Q9$  : il y a deux directions par axe de symétrie du carré, plus la direction "0" pour laquelle la particule ne bouge pas.

équation de relaxation de type Boltzmann. C'est la définition de la distribution à l'équilibre qui permet de retrouver l'équation à résoudre : il faut donc définir correctement cet équilibre pour résoudre l'équation d'évolution des grandeurs physiques du problème. Cette méthode est donc très différente des méthodes "classiques" présentées précédemment, qui discrétisent les équations directement.

### 1.3 Solution pour l'équation de Navier-Stokes

Pour toutes les études numériques présentées dans ce manuscrit, nous avons utilisé un réseau  $D2Q9$ . On définit la densité de probabilité  $N_i(\vec{x}, t)$  qu'a une particule de fluide située en  $\vec{x}$  à l'instant  $t$  de se propager dans la direction  $\vec{e}_i$  (FIG.1.6) à l'instant  $t$ . On peut ainsi définir la densité  $\rho(\vec{x}, t)$  et la quantité locale  $\rho(\vec{x}, t)\vec{u}(\vec{x}, t)$  du fluide par :

$$\rho(\vec{x}, t) = \rho_0 \sum_{i=0}^8 N_i(\vec{x}, t), \quad (1.10)$$

et

$$\rho(\vec{x}, t)\vec{u}(\vec{x}, t) = \rho_0 \sum_{i=0}^8 N_i(\vec{x}, t)\vec{e}_i, \quad (1.11)$$

où  $\rho_0$  est la densité moyenne de particules du système. L'équation d'évolution des densités de probabilité s'écrit sous la forme :

$$N_i(\vec{x} + \vec{e}_i, t + 1) - N_i(\vec{x}, t) = \delta_i(\vec{x}, t), \quad (1.12)$$

et l'opérateur de collisions, qui rend compte des propriétés physiques du fluide s'écrit :

$$\delta_i(\vec{x}, t) = -\frac{N_i(\vec{x}, t) - N_i^{eq}(\vec{x}, t)}{\tau}, \quad (1.13)$$

avec  $N_i^{eq}(\vec{x}, t)$  une densité de probabilité d'équilibre. Le paramètre  $\tau$  caractérise le temps de relaxation de retour à l'équilibre. La méthode consiste à choisir la distribution à l'équilibre pour retrouver l'équation de Navier-Stokes :

$$N_i^{eq}(\vec{x}, t) = t_i \left\{ 1 + \sum_{\alpha, \beta} \left[ \frac{e_{i\alpha} u_\alpha}{c_s^2} + \frac{u_\alpha u_\beta}{2c_s^2} \left( \frac{e_{i\alpha} e_{i\beta}}{c_s^2} - \delta_{\alpha\beta} \right) \right] \right\}, \quad (1.14)$$

avec  $e_{i\alpha}$  et  $u_\alpha$  les composantes des vecteurs  $\vec{e}_i$  et  $\vec{u}_i$  suivant l'axe  $x$  ou  $y$ , et  $c_s = 1/3$  la vitesse du son. Les coefficients  $t_i$  valent  $1/36$  pour la direction "nulle",  $1/9$  pour les diagonales, et  $4/9$  pour celles suivants  $x$  et  $y$ . Dans de telles conditions, on peut montrer [41] que les quantités définies en (1.10) et (1.11) satisfont l'équation de Navier-Stokes faiblement compressible ( $u/c_s \ll 1$ ), le choix du paramètre  $\tau$  définissant la viscosité cinématique  $\nu$  :

$$\nabla \vec{u} = 0, \quad (1.15)$$

$$\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \vec{\nabla}) \vec{u} = -\frac{1}{\rho} \vec{\nabla} P + \nu \Delta \vec{u}, \quad (1.16)$$

$$P = c_s^2 \rho. \quad (1.17)$$

On peut rajouter une force volumique quelconque  $\vec{F}(\vec{x})$  à cette équation [4, 14, 48] en remplaçant le champs de vitesse  $\vec{u}$  dans (1.14) par :

$$\vec{U}(\vec{x}) = \vec{u}(\vec{x}) + \frac{\tau}{\rho} \vec{F}(\vec{x}). \quad (1.18)$$

### 1.4 Solution pour l'équation de convection-diffusion-réaction

La méthode BGK permet également de simuler une équation de convection-diffusion d'un colorant quelconque. Pour cela, on définit la densité de probabilité  $C_i(\vec{x})$  qu'a une particule

de traceur située en  $\vec{x}$  de se propager suivant la vitesse  $\vec{e}_i$ . Ces densités de probabilité sont soumises à une loi de propagation :

$$C_i(\vec{x} + \vec{e}_i, t + 1) - C_i(\vec{x}, t) = -\frac{C_i(\vec{x}, t) - C_i^{eq}(\vec{x}, t)}{\tau_c} \quad (1.19)$$

avec

$$C_i^{eq}(\vec{x}, t) = t_i \left( 1 + \frac{\vec{u}(\vec{x}) \cdot \vec{e}_i}{c_s^2} \right) C_i(\vec{x}, t). \quad (1.20)$$

Le paramètre  $\tau_c$  définit le coefficient de diffusion  $D_0$  par :

$$D_0 = \frac{1}{6}(2\tau_c - 1). \quad (1.21)$$

Dans ces conditions, on peut montrer [13] que le champ de concentration  $C(\vec{x})$  défini par :

$$C(\vec{x}) = \sum_i C_i \quad (1.22)$$

suit une loi de convection-diffusion :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \vec{u} \cdot \vec{\nabla} C = D_0 \Delta C. \quad (1.23)$$

La méthode BGK nous permet ainsi de simuler les équations nécessaires à l'étude des déplacements de fluides miscibles qui sont les équations de Navier-Stokes (avec force volumique) et de convection-diffusion. Notons également que les paramètres  $\nu$  et  $D_0$  peuvent varier spatialement. Il est en particulier possible de faire dépendre la diffusion  $D_0$  de la vitesse du fluide  $u$ . On peut enfin ajouter un terme de réaction chimique pour obtenir l'équation de convection-diffusion-réaction :

$$\begin{cases} C_0^{eq}(\vec{x}, t) = \frac{1}{36} \left( 1 + \frac{\vec{u}(\vec{x}) \cdot \vec{e}_0}{c_s^2} \right) C_0(\vec{x}, t) + \alpha f(C(\vec{x}, t)), \\ C_i^{eq}(\vec{x}, t) = t_i \left( 1 + \frac{\vec{u}(\vec{x}) \cdot \vec{e}_i}{c_s^2} \right) C_i(\vec{x}, t) \quad \text{pour } i \in [1, 8], \end{cases} \quad (1.24)$$

permet de résoudre :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \vec{u} \cdot \vec{\nabla} C = D_0 \Delta C + \alpha f(c). \quad (1.25)$$

## 1.5 Conditions aux limites

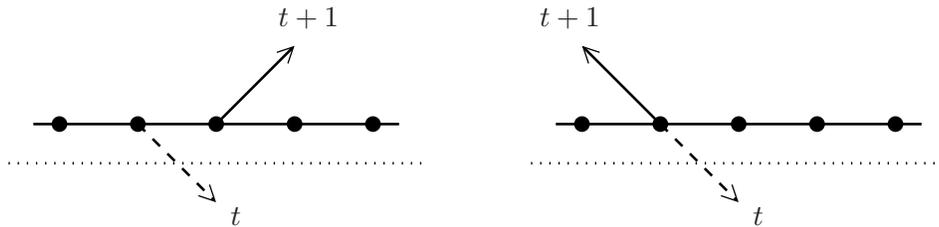


FIG. 1.7: Illustration des conditions aux limites glissantes à gauche et non glissantes à droite. En pointillé, le vecteur avant propagation, en trait plein, après.

Pour tout les systèmes présentés, le fluide s'écoule entre deux parois avec une condition d'entrée, et une condition de sortie. Pour simuler la présence d'une paroi située entre deux noeuds, il suffit de modifier l'étape de propagation des densités de probabilité qui se propagent en direction de cette paroi. Plusieurs types de conditions aux limites ont été utilisées selon les problèmes étudiés :

- *glissantes* : la composante parallèle à la paroi est conservée, et la composante perpendiculaire est "réfléchie" sur la paroi, et se retrouve ainsi au point suivant après l'étape de propagation (FIG. 1.7 à gauche). Dans ce cas le fluide vérifie  $u^\perp = 0$  à la paroi.
- *non-glissantes* : la densité est entièrement "réfléchie" par la paroi, elle se retrouve au même point après l'étape de propagation mais dans la direction opposée (FIG. 1.7 à droite). Dans ce cas, on a :  $\vec{u} = \vec{0}$  à la paroi.
- *périodiques* : les particules se retrouvent sur la paroi opposée après l'étape de propagation, ce qui permet de simuler un milieu infiniment large.

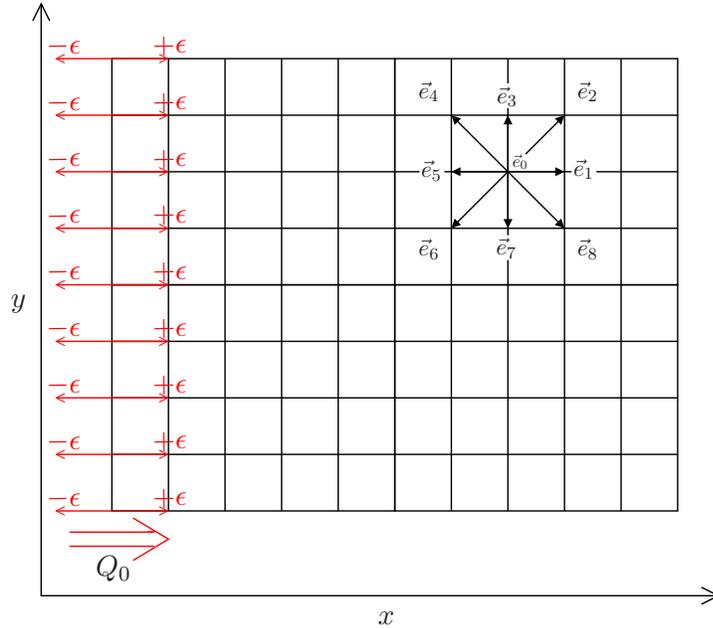


FIG. 1.8: Illustration de l'étape de forçage.

Pour certains problèmes nous avons imposé un forçage du débit à l'entrée [54] pour le fluide. Dans ce cas, les conditions d'entrée et de sortie pour le fluide sont périodiques. Le forçage consiste à enlever des densités se propageant dans la direction  $-x$  pour les rajouter dans la direction  $x$  pour que le débit total soit égal à la valeur souhaitée,  $Q_0$ . Le débit total traversant par exemple la section  $x = 1$  s'écrit

$$Q = \sum_y \sum N_i(x = 1, y) \vec{e}_i \cdot \vec{e}_x.$$

En rajoutant la quantité  $\epsilon = (Q_0 - Q)/2L_y$  à la densité  $N_1$  et en enlevant cette quantité à la densité  $N_5$ , on ne modifie pas la densité totale sur le noeud et on force le débit à la valeur  $Q_0$  (FIG.1.8). Il faut alors attendre que le débit soit uniforme sur tout le réseau pour connaître le champ de vitesse. Lorsqu'il n'y a pas de forçage, les conditions sont non-glissantes.

Les conditions d'entrée et de sortie du traceur sont systématiquement définies par un champ de concentration de valeur 1 à l'entrée, et à un gradient de concentration nul en sortie.

En pratique l'algorithme suit les étapes suivantes :

- une étape de collision qui permet de calculer l'opérateur collision,
- une étape de propagation,
- une étape d'application des conditions aux limites.

La taille typique des systèmes de simulation est de  $500 * 2000$  mailles, sur  $3.10^6$  pas de temps. Ce qui représente 15 jours de calcul en moyenne, certaines pouvant aller jusqu'à un mois. Il a donc été nécessaire de paralléliser le code. C'est une étape relativement aisée avec la méthode BGK : "il suffit" de rajouter à l'étape des conditions aux limites des conditions de transmission de données entre les voisins des sous-domaines créés pour la parallélisation. On obtient ainsi des temps de calcul de 3 à 4 jours.



# Chapitre 2

## Réaction iodate-acide arsénieux

Dans la mesure du possible, nous avons voulu comparer nos résultats à des expériences réalisées au laboratoire. Nous avons donc modéliser la réaction iodate-acide arsénieux qui avait été choisie expérimentalement pour ses caractéristiques suivantes :

- elle est très bien connue,
- quasiment athermique,
- facilement réalisable,
- stable pour une grande gamme de pH,
- modélisée par une seule réaction d'ordre 3.

Nous présentons plus en détail certaines propriétés dans ce chapitre.

### 2.1 Cinétique chimique

La réaction Iodate-Acide Arsénieux (IAA) a pour équation bilan [46] :



Lorsque l'un des produits de la réaction est également un réactif, on parle de réaction autocatalytique. Dans le cas de la réaction iodate/acide arsénieux (IAA) il y a trois réactifs : l'acide arsénieux  $H_3AsO_3$ , l'iodate  $IO_3^-$  et l'ion  $I^-$  qui est également un produit. Pour étudier sa cinétique, on décompose la réaction en deux processus dont les lois empiriques de cinétique sont connues :

- la réaction de Dushman [8] de cinétique  $R_\alpha$  [31] :



$$R_\alpha = -\frac{1}{5} \frac{d[I^-]}{dt} = (k_1 + k_2[I^-])[IO_3^-][H^+]^2[I^-], \quad (2.3)$$

- la réaction de Roebuck de cinétique  $R_\beta$  [42] :



$$R_\beta = -\frac{d[I_2]}{dt} = \frac{k_3[I_2][H_3AsO_3]}{[I^-][H^+]}. \quad (2.5)$$

Le processus de Dushman est plus lent que le processus de Roebuck, et va donc déterminer le taux de réaction (2.1) [17]. La production nette de  $[I^-]$  est donc décrite par :

$$\frac{d[I^-]}{dt} = (k_1 + k_2[I^-])[IO_3^-][H^+]^2[I^-]. \quad (2.6)$$

Hanna & co [17] ont montré que durant toute la réaction, les concentrations en  $[I^-]$  et  $[IO_3^-]$  sont liées par<sup>1</sup> :

$$[IO_3^-]_0 = [I^-] + [IO_3^-], \quad (2.7)$$

avec  $[IO_3^-]_0$  la concentration initiale en iodate. En posant  $c = [I^-]/[IO_3^-]_0$ , on peut donc réécrire l'équation (2.6) :

$$\frac{dc}{dt} = k'_1 c(1-c) + k'_2 c^2(1-c) \quad (2.8)$$

avec  $k'_1 = [H^+]^2 [IO_3^-]_0 k_1$  et  $k'_2 = [H^+]^2 [IO_3^-]_0^2 k_2$ . Il s'agit de la combinaison d'une loi quadratique et d'une loi cubique. Merkin et Ševčíková [37] ont montré que si on travaille en excès d'acide arsénieux ( $[H_3AsO_3]_0 > [IO_3^-]_0$ ), on peut modéliser la cinétique par la loi cubique. La loi cinétique  $f(c)$  de la réaction IAA s'écrit donc :

$$f(c) = \frac{dc}{dt} = \alpha c^2(1-c), \quad (2.9)$$

avec  $\alpha$  le taux de réaction<sup>3</sup> en  $s^{-1}$ .

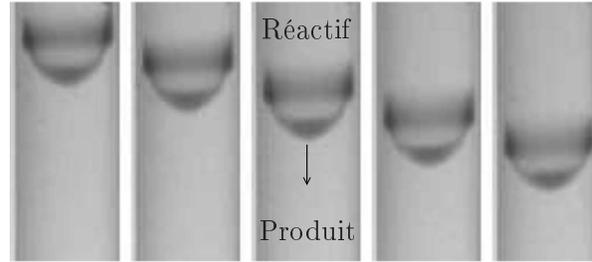


FIG. 2.1: *Propagation du front de réaction dans un tube cylindrique de diamètre 3,85 mm. L'écoulement est co-courant. De gauche à droite : les images sont séparées de 20 secondes. La forme est stationnaire et le front se déplace à vitesse constante. (Expériences réalisées par Marc Leconte [27].)*

## 2.2 Équation de diffusion-réaction

En l'absence d'écoulement, à  $1D$ , la concentration suit une loi de diffusion-réaction :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_0 \Delta c + \alpha f(c). \quad (2.10)$$

où  $D_0$  est le coefficient de diffusion moléculaire et  $\alpha$  le taux de réaction. Compte-tenu de la forme de l'équation cinétique, l'équation de réaction-diffusion pour la réaction chimique IAA à  $1D$  s'écrit :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + \alpha c^2(1-c), \quad (2.11)$$

<sup>1</sup>La concentration  $[I_2]$  est négligeable.

<sup>2</sup>Dans une solution tampon,  $[H^+]$  reste constante.

<sup>3</sup> $\alpha = k'_2$

avec  $D_0$  la diffusion moléculaire. Il a été observé expérimentalement [10, 29] que le front de réaction peut se propager comme une onde solitaire, c'est à dire avec une vitesse constante, et un profil de concentration stationnaire (FIG.2.1). Cet état stationnaire résulte d'une compétition entre la diffusion, qui tend à étaler le front, et la réaction chimique qui diminue sa largeur. On peut changer de référentiel de l'onde dans l'équation (2.11) :

$$D_0 \frac{d^2 c}{dz^2} + V_\chi \frac{dc}{dz} + \alpha c^2(1 - c) = 0. \quad (2.12)$$

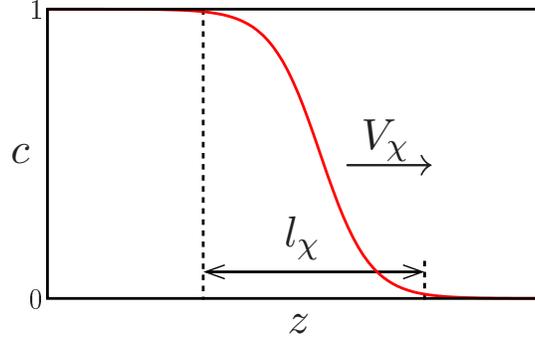


FIG. 2.2: Profil du front de concentration 1D d'une réaction autocatalytique du type IAA se propageant dans la direction  $z$ .  $V_\chi$  est la vitesse chimique, et  $l_\chi$  la largeur chimique.

Cette équation admet une solution particulière [12, 26, 17, 2] :

$$c(z, t) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{z - V_\chi t}{l_\chi}\right)}, \quad (2.13)$$

avec :

$$l_\chi = \sqrt{\frac{2D_0}{\alpha}}, \quad (2.14)$$

$$V_\chi = \sqrt{\frac{\alpha D_0}{2}}. \quad (2.15)$$

où  $z$  est la direction de propagation,  $V_\chi$  la vitesse chimique et  $l_\chi$  la largeur chimique du front d'onde chimique (FIG.2.2). On voit dans la définition de la longueur caractéristique  $l_\chi$  la compétition entre la diffusion moléculaire  $D_0$  et le taux de réaction  $\alpha$ . Pour qu'il y ait réaction, il faut que les deux espèces réactives se mélangent. C'est la diffusion qui permet ce mélange. Par conséquent, dans l'expression de  $V_\chi$  et  $l_\chi$ , la diffusion moléculaire augmente à la fois la vitesse et la largeur.

### 2.3 Traceur passif dans un écoulement de Poiseuille

Les propriétés de la diffusion d'un colorant dans un fluide (FIG.2.3) sont étudiées depuis longtemps. Nous allons nous en servir pour étudier ensuite l'évolution du front de réaction chimique. Pour connaître l'évolution de la concentration  $c$  du traceur passif dans un écoulement  $\vec{u}$ , on résout l'équation de convection-diffusion :

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\vec{u}c) = D_0 \Delta c. \quad (2.16)$$

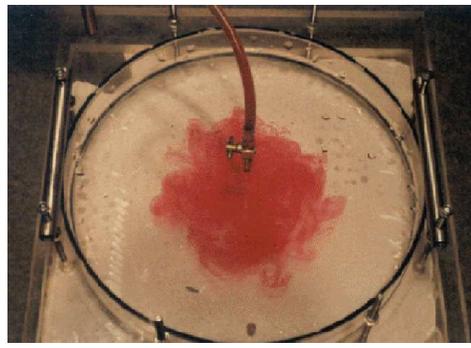


FIG. 2.3: *Exemple de diffusion d'un colorant dans un fluide : le colorant est injecté au milieu de la cellule (Palais de la Découverte).*

G.I. Taylor a étudié la loi de mélange moyen d'un colorant injecté à l'entrée d'un tube de rayon  $R$ , de longueur infinie et dans lequel s'écoule un fluide de vitesse moyenne  $u_0$  suivant l'axe du tube [52]. Le même calcul peut être fait pour un écoulement entre deux plaques infinies distantes de  $b$ . Il s'agit d'un problème 2D (FIG.2.4).

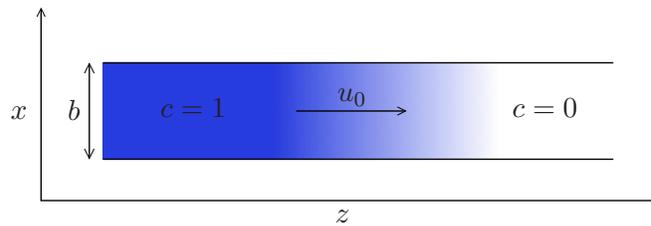


FIG. 2.4: *Champ de concentration d'un traceur passif dans un écoulement entre deux plaques infinies distantes de  $b$  : la concentration (comprise entre 0 et 1) du traceur apparaît en bleu. L'écoulement est stationnaire, suivant l'axe  $z$  et de vitesse moyenne  $u_0$ . L'écoulement étant invariant suivant l'axe  $y$  perpendiculaire à la figure (et non visible sur le schéma), on peut considérer que le problème est 2D.*

On doit résoudre l'équation de convection-diffusion 2D suivante :

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial(uc)}{\partial z} = D_0 \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) c, \quad (2.17)$$

où  $c$  est la concentration du colorant, et où on a un écoulement de type Poiseuille (FIG.2.5) :

$$\vec{u}(x) = \vec{A}_0 \left( \frac{b}{2} - x \right) \left( \frac{b}{2} + x \right). \quad (2.18)$$

On considère les écarts à la moyenne transverse de  $c$  et  $u$  :

$$c(x, z) = c_0(z) + \tilde{c}(x, z) \quad (2.19)$$

$$u(x) = u_0 + \tilde{u}(x), \quad (2.20)$$

avec les valeurs moyennes  $c_0$  et  $u_0$ , respectivement de la concentration du traceur et de la

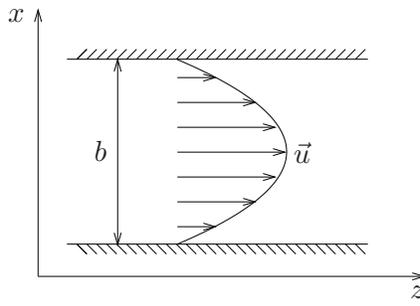


FIG. 2.5: Profil de l'écoulement de Poiseuille entre deux plaques infinies distantes de  $b$ .

vitesse du fluide, définies comme suit :

$$c_0(z) = \frac{1}{b} \int_{-\frac{b}{2}}^{\frac{b}{2}} c(x, z) dx, \quad (2.21)$$

$$u_0 = \frac{1}{b} \int_{-\frac{b}{2}}^{\frac{b}{2}} u(x) dx. \quad (2.22)$$

Il en résulte :

$$\bar{c} = \frac{1}{b} \int_{-\frac{b}{2}}^{\frac{b}{2}} \tilde{c}(x, z) dx = 0, \quad (2.23)$$

$$\bar{u} = \frac{1}{b} \int_{-\frac{b}{2}}^{\frac{b}{2}} \tilde{u}(x) dx = 0. \quad (2.24)$$

En remplaçant dans l'équation (2.17), on obtient :

$$\frac{\partial}{\partial t}(c_0 + \tilde{c}) + (u_0 + \tilde{u}) \frac{\partial}{\partial z}(c_0 + \tilde{c}) = D_0 \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) (c_0 + \tilde{c}). \quad (2.25)$$

En moyennant sur  $x$  :

$$\frac{\partial c_0}{\partial t} + u_0 \frac{\partial c_0}{\partial z} + \frac{\partial(\bar{u}\tilde{c})}{\partial z} = D_0 \frac{\partial^2 c_0}{\partial x^2}. \quad (2.26)$$

On obtient l'équation de la concentration moyenne :

$$\frac{\partial c_0}{\partial t} + u_0 \frac{\partial c_0}{\partial z} + \frac{1}{b} \frac{\partial}{\partial z} \int_{-\frac{b}{2}}^{\frac{b}{2}} \tilde{u}\tilde{c} dx = D_0 \frac{\partial^2 c_0}{\partial z^2}. \quad (2.27)$$

Il s'agit d'une loi de type convection-diffusion au terme intégral près. Ce terme corrèle les fluctuations de vitesse à celles de la concentration. C'est ce terme qui va modifier la loi de mélange moyen. Nous allons donc chercher à calculer ce terme, et pour cela il faut calculer  $\bar{u}\tilde{c}$ . En soustrayant l'équation (2.26) à l'équation (2.25), et en ne gardant que l'ordre 1 en  $\tilde{c}$ , on obtient :

$$\frac{\partial \tilde{c}}{\partial t} + u_0 \frac{\partial \tilde{c}}{\partial z} + \tilde{u} \frac{\partial c_0}{\partial z} = D_0 \frac{\partial^2 \tilde{c}}{\partial x^2} + D_0 \frac{\partial^2 \tilde{c}}{\partial z^2}. \quad (2.28)$$

En supposant que dans le référentiel se déplaçant à la vitesse  $u_0$ , le champ de concentration est stationnaire, on obtient alors une équation différentielle de  $\tilde{c}$  :

$$D_0 \Delta \tilde{c} = \tilde{u} \frac{\partial c_0}{\partial z}. \quad (2.29)$$

Si néglige  $\frac{\partial^2 \tilde{c}}{\partial z^2} \ll \frac{\partial^2 \tilde{c}}{\partial x^2}$ ,  $\tilde{c}$  est proportionnel à  $\frac{\partial c_0}{\partial z}$ . On peut donc écrire que le terme intégral de l'équation comme étant proportionnel à  $\frac{\partial^2 c_0}{\partial z^2}$  :

$$\frac{1}{b} \int_{-\frac{b}{2}}^{\frac{b}{2}} \tilde{u} \frac{\partial \tilde{c}}{\partial z} dx = -D_T \frac{\partial^2 c_0}{\partial z^2}, \quad (2.30)$$

avec  $D_T$  le coefficient de diffusion de Taylor. On peut en déduire que  $c_0$  suit une loi de convection-diffusion :

$$\frac{\partial c_0}{\partial t} + u_0 \frac{\partial c_0}{\partial z} = (D_0 + D_T) \frac{\partial^2 c_0}{\partial z^2}, \quad (2.31)$$

pour laquelle il reste à calculer  $D_T$  d'après l'équation (2.30) ;  $\tilde{u}$  se calculant facilement d'après sa définition (2.18), on calcule  $\tilde{c}$  d'après l'équation (2.29) :

$$D_0 \frac{\partial^2 \tilde{c}}{\partial x^2} = \tilde{u} \frac{\partial c_0}{\partial z}, \quad (2.32)$$

avec :

$$\tilde{u} = u(x) - u_0 = A_0 \left( \frac{b^2}{12} - x^2 \right). \quad (2.33)$$

On trouve :

$$D_T = \frac{1}{210} \frac{u_0^2 b^2}{D_0}. \quad (2.34)$$

On peut donc écrire que la concentration moyenne suit une loi de convection-diffusion-réaction avec un coefficient de diffusion effectif  $D$  défini par :

$$D = D_0 + D_T. \quad (2.35)$$

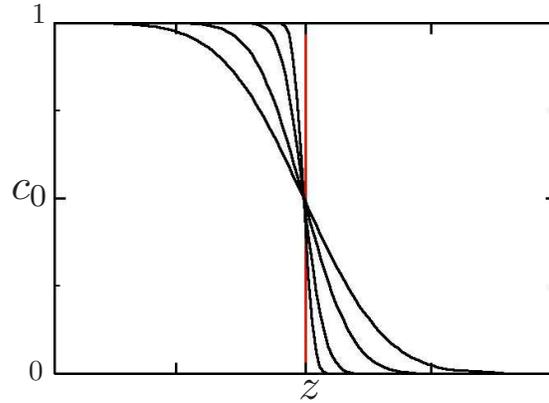


FIG. 2.6: *Profils de concentration moyennés sur  $x$  en fonction de  $z$  à différents instants  $t$  d'un traceur passif dans un écoulement de Poiseuille dans le référentiel  $z = z_0 - u_0 t$ . Le profil est de plus en plus étalé. En rouge, il s'agit de l'état initial, qui correspond à une marche. Pour un front purement diffusif, il n'y a pas d'état stationnaire, la largeur augmente en  $\sqrt{D_0 t}$ .*

## 2.4 Approche à la Taylor pour la chimie

Pour une réaction chimique dans un écoulement stationnaire de champ de vitesse  $\vec{u}$ , la concentration d'un produit ou d'un réactif  $c$  suit l'équation de convection-diffusion-réaction suivante :

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\vec{u}c) = D_0 \Delta c + \alpha f(c). \quad (2.36)$$

On peut faire le même calcul [30] pour l'équation de convection-diffusion-réaction avec le même écoulement de Poiseuille entre deux plaques infinies. L'équation (2.36) s'écrit :

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial(uc)}{\partial z} = D_0 \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) + \alpha f(c). \quad (2.37)$$

En reprenant les définitions de  $\tilde{c}$  et  $\tilde{u}$ , les écarts à la moyenne de  $c$  et  $u$  (2.19), (2.23), (2.20), (2.24), on réalise le développement aux faibles perturbations de l'équation (2.37) en  $\tilde{u}$  et  $\tilde{c}$  :

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_0}{\partial t} + \frac{\partial \tilde{c}}{\partial t} + u_0 \frac{\partial c_0}{\partial z} + u_0 \frac{\partial \tilde{c}}{\partial z} + \tilde{u} \frac{\partial c_0}{\partial z} + \frac{\partial(\tilde{u}\tilde{c})}{\partial z} \\ = D_0 \frac{\partial^2 c_0}{\partial z^2} + D_0 \frac{\partial^2 \tilde{c}}{\partial x^2} + D_0 \frac{\partial^2 \tilde{c}}{\partial z^2} + \alpha (f(c_0) + \tilde{c}f'(c_0) + \frac{\tilde{c}^2}{2}f''(c_0)). \end{aligned} \quad (2.38)$$

En moyennant suivant  $x$  :

$$\frac{\partial c_0}{\partial t} + u_0 \frac{\partial c_0}{\partial z} + \frac{\partial(\overline{\tilde{u}\tilde{c}})}{\partial z} = D_0 \frac{\partial^2 c_0}{\partial z^2} + \alpha f(c_0) + \frac{\overline{\tilde{c}^2}}{2} f''(c_0). \quad (2.39)$$

Là encore, la concentration moyenne  $c_0$  suit une loi de convection-diffusion-réaction à deux termes intégrales près. En soustrayant l'équation (2.39) à l'équation (2.38), et en ne gardant que l'ordre 1, on obtient :

$$\frac{\partial \tilde{c}}{\partial t} + u_0 \frac{\partial \tilde{c}}{\partial z} + \tilde{u} \frac{\partial c_0}{\partial z} = D_0 \Delta \tilde{c} + \alpha \tilde{c}f'(c_0). \quad (2.40)$$

On suppose que dans le référentiel se déplaçant à la vitesse  $u_0 - V_f$ , le champ de concentration est stationnaire. On obtient une équation différentielle de  $\tilde{c}$  :

$$D_0 \Delta \tilde{c} - (u_0 - V_f) \frac{\partial \tilde{c}}{\partial z} + \alpha \tilde{c}f'(c_0) = \tilde{u} \frac{\partial c_0}{\partial z}. \quad (2.41)$$

On néglige les variations de  $\tilde{c}$  suivant  $z$ . Le terme  $f'(c_0)$  n'est pas connu. On va supposer que ce terme est petit, et dans ce cas, on retrouve le coefficient de diffusion de Taylor :

$$D_T = \frac{1}{210} \frac{u_0^2 b^2}{D_0}, \quad (2.42)$$

comme il a été calculé précédemment sans réaction chimique. Il s'agit d'une hypothèse très forte que rien ne justifie *a priori*. Par la suite on obtient des résultats intéressants avec cette hypothèse. On a donc l'équation de convection-diffusion-réaction pour la concentration moyenne :

$$\frac{\partial c_0}{\partial t} + u_0 \frac{\partial c_0}{\partial z} = D \frac{\partial^2 c_0}{\partial z^2} + \alpha f(c_0), \quad (2.43)$$

$$\text{avec } D = D_0 + D_T. \quad (2.44)$$

Une solution de cette équation est (2.13) :

$$c(z, t) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{z - V_f t}{l_f}\right)}, \quad (2.45)$$

avec  $V_f$  et  $l_f$  les vitesses et largeur du front stationnaire de la réaction dans l'écoulement définies par :

$$V_f = u_0 + \sqrt{\frac{\alpha D}{2}}, \quad (2.46)$$

$$l_f = \sqrt{\frac{2D}{\alpha}}. \quad (2.47)$$

## 2.5 Régime eikonal

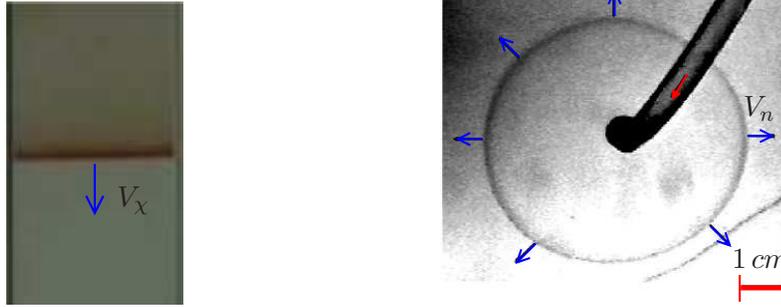


FIG. 2.7: *Expériences en HS* : à gauche le front est plat et se propage à la vitesse  $V_x$  (La cellule a une section de  $0.4 * 8 \text{ mm}$ ). À droite le front est radial : on dépose une goutte de produit, et le front se déplace de façon radiale, isotrope. La vitesse  $V_n$ , vitesse normale au front est différente de  $V_x$ . (Expérience réalisée par Marc Leconte [27].)

La forme du front est fortement liée à la vitesse du front. À l'inverse, on peut donc se demander quelle est l'effet de la courbure du front sur la vitesse [18]. Quand le front de réaction chimique est plat, il se propage à la vitesse  $V_x$ . Nous allons considérer un front se propageant de façon isotrope à partir d'un point d'initiation  $O$  (FIG.2.7). Nous allons réécrire l'équation de réaction-diffusion en coordonnées polaires :

$$\frac{\partial c}{\partial t} - 2\frac{D_0}{r} \frac{\partial c}{\partial r} = D_0 \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \alpha f(c), \quad (2.48)$$

soit :

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \delta \vec{V} \frac{\partial c}{\partial r} \vec{e} = D_0 \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \alpha f(c), \quad (2.49)$$

$$\text{avec } \delta \vec{V} = -2\frac{D_0}{r}. \quad (2.50)$$

avec  $\vec{e}$  est le vecteur unitaire radial.

Si on se place dans le référentiel en expansion radiale à vitesse  $\delta \vec{V}$ , avec le changement de variable  $R = r - \delta V t$ , on obtient :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 c}{\partial R^2} + \alpha f(c). \quad (2.51)$$

On retrouve une équation de diffusion-réaction simple, et donc dans ce référentiel, le front se déplace à la vitesse  $V_x$ . Donc, dans le référentiel du milieu au repos, le front se déplace à la

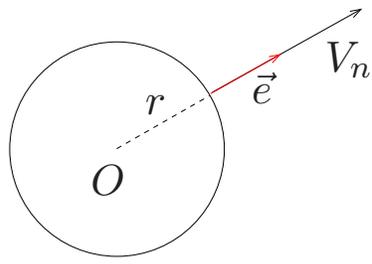


FIG. 2.8: *Front plan circulaire.*

vitesse  $\vec{V}_n$  telle que :

$$\vec{V}_n = V_\chi \vec{e} + \delta \vec{V}, \quad (2.52)$$

$$\vec{V}_n = V_\chi \left(1 - \frac{r_0}{r}\right) \vec{e}, \quad (2.53)$$

$$\text{avec } r_0 = 2 \frac{D_0}{V_\chi} = 2l_\chi. \quad (2.54)$$

Un faible rayon va donc réduire la vitesse normale au front. On voit apparaître ici un rayon critique  $r_0 = 2l_\chi \simeq 100 \mu\text{m}$  au-dessous duquel le front ne pourra pas se développer. Cette valeur est cependant très faible et le problème ne se rencontrera pas en cellule de HS<sup>4</sup>.

Si on note  $\kappa$  la courbure du front comptée positivement lorsque le front est concave vers le réactif, et si on se place dans un référentiel qui n'est pas au repos, mais de vitesse stationnaire  $u$ , on obtient l'équation eikonale<sup>5</sup>, valable dans la limite des grandes valeurs de  $\Phi$ , c'est à dire quand le front peut être considéré comme infiniment fin, la vitesse normale au front est donnée par :

$$\vec{V}_f \cdot \vec{n} = u \cdot \vec{n} + V_\chi + D_0 \kappa \quad (2.55)$$

où  $\vec{n}$  est le vecteur normal au front dirigé du produit vers le réactif.

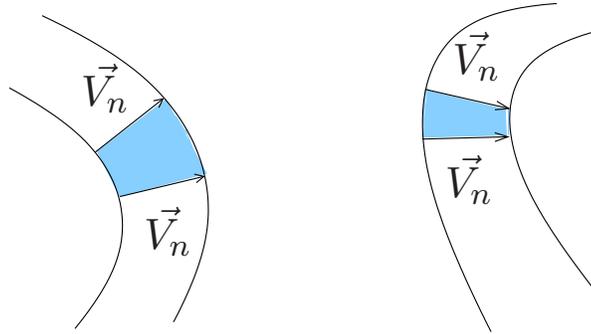


FIG. 2.9: *Différence entre front concave et front convexe : la surface à faire réagir est moins grande lorsque le front est concave, et le front va donc plus vite.*

<sup>4</sup>Mais ce problème peut se rencontrer en milieu poreux.

<sup>5</sup>L'expression vient du grecque "εικόνα" qui signifie "image" : elle a d'abord été utilisée pour l'équation reliant le gradient du chemin optique d'un rayon lumineux à l'indice optique du milieu et à la direction de propagation du rayon lumineux.

L'effet de la courbure peut également être expliqué “avec les mains” : Lorsque le front est convexe, la surface à faire réagir est plus grande que dans le cas concave (FIG.2.9). Le front est donc plus dilué et va être ralenti, tandis que dans le front concave plus concentré va être accéléré. Les “trous” vont donc rattraper “les bosses”, et le front va s’uniformiser.

## 2.6 Conclusion

On observe expérimentalement que le front de réaction d’une réaction autocatalytique comme la réaction IAA se déplace à vitesse constante avec une forme stationnaire. Dans la limite d’un faible taux de réaction  $\alpha$ , et en supposant que l’état stationnaire existe, on peut prédire les vitesses et largeurs de réaction. Le régime pour lequel le modèle est vérifié est le régime de mélange. Dans le régime eikonal où le front est considéré comme infiniment fin, on peut prédire une relation entre la vitesse et la forme.

Nous allons tester les domaines de validité de ces deux modèles. Dans le chapitre suivant, on impose un champ de vitesse de Poiseuille  $\vec{u}$ , stationnaire, et on résout l’équation de diffusion-réaction chimique. On détermine les paramètres permettant de définir le régime de mélange.

# Chapitre 3

## Propagation de la réaction dans un Poiseuille $2D$

### 3.1 Description du problème

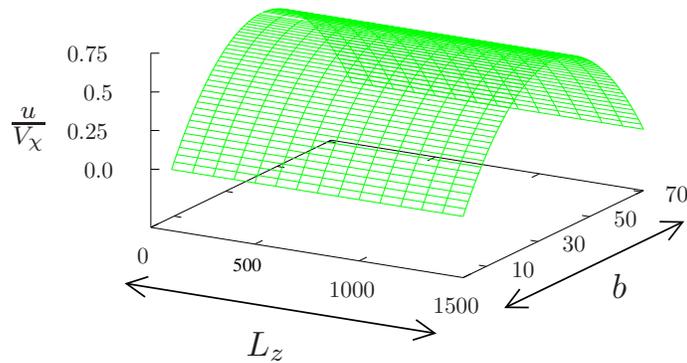


FIG. 3.1: Représentation 3D du champ de vitesse (normalisé par  $V_x$ ) stationnaire de l'écoulement de Poiseuille. L'écoulement est dans la direction de la longueur  $z$ . Le champ est invariant suivant  $z$ . ( $\Phi = 6.4$ ,  $\varepsilon = 0.5$ )

Nous allons commencer par modéliser la réaction chimique IAA dans un écoulement de Poiseuille. Il s'agit d'un écoulement stationnaire de type Poiseuille (FIG.3.1). L'advection créée par l'écoulement agit sur la chimie, mais la chimie ne modifiant pas les propriétés du fluide, il n'y a pas de couplage entre la chimie et l'écoulement. On résout uniquement l'équation de convection-diffusion-réaction dans une cellule d'épaisseur  $b$  et de longueur  $L_z$  :

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\vec{u}c) = D_0 \Delta c + \alpha c^2(1 - c), \quad (3.1)$$

avec :

$$\vec{u}(x) = 6 \frac{\vec{u}_0}{b^2} \left( \frac{b}{2} - x \right) \left( \frac{b}{2} + x \right). \quad (3.2)$$

Le champ de concentration est initialisé par une marche (FIG.3.2).

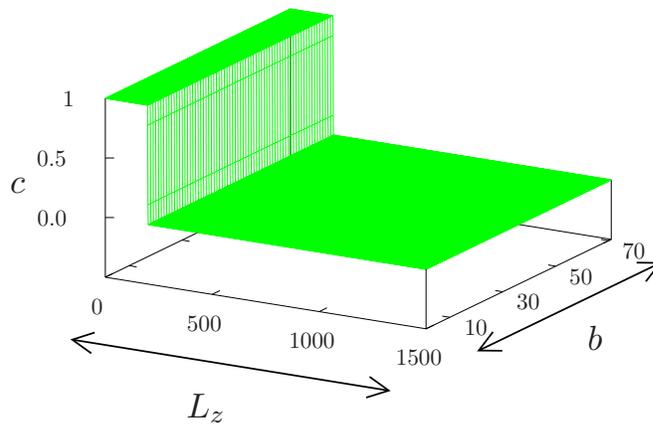


FIG. 3.2: Représentation 3D du champ de concentration initial du produit dans une cellule d'épaisseur  $b$  et de longueur  $L_z$ .

Les paramètres physiques de ce problème sont :

- l'épaisseur  $b$ ,
- la diffusion moléculaire  $D_0$ ,
- la vitesse moyenne du fluide  $u_0$ ,
- le taux de réaction  $\alpha$ .

On attend que l'état stationnaire soit atteint<sup>1</sup> (FIG.3.3), puis on moyenne le champ de concentration suivant  $b$ . La mesure de la largeur du front stationnaire  $l_f$  correspond à la mesure de la distance entre les points de concentration  $\langle c \rangle = 0.01$  et  $\langle c \rangle = 0.99$ . La mesure de la vitesse correspond à la différence de position du point de concentration  $\langle c \rangle = 0.5$  entre deux pas de temps de sauvegarde.

### 3.2 Grandeurs caractéristiques

Nous avons vu au chapitre précédent que dans le cadre de l'approximation de Taylor, c'est-à-dire pour un faible taux de réaction, on peut prédire la vitesse et la largeur du front de réaction chimique stationnaire :

$$V_f = u_0 + V_x \sqrt{1 + \frac{D_T}{D_0}} \quad (3.3)$$

$$l_f = l_x \sqrt{1 + \frac{D_T}{D_0}}, \quad (3.4)$$

pour un écoulement de vitesse moyenne  $u_0$ , avec  $D_T$ , le coefficient de diffusion de Taylor défini dans un écoulement de Poiseuille  $2D$  par :

$$D_T = \frac{1}{210} \frac{u_0^2 b^2}{D_0}. \quad (3.5)$$

Cet état stationnaire résulte de l'équilibre entre d'un côté la diffusion et le champs de vitesse inhomogène en espace, qui favorisent tous deux le mélange et augmentent donc la largeur et

<sup>1</sup>la longueur  $L_z$  dépend de la durée nécessaire pour atteindre l'état stationnaire, elle est donc ajustée en conséquence.

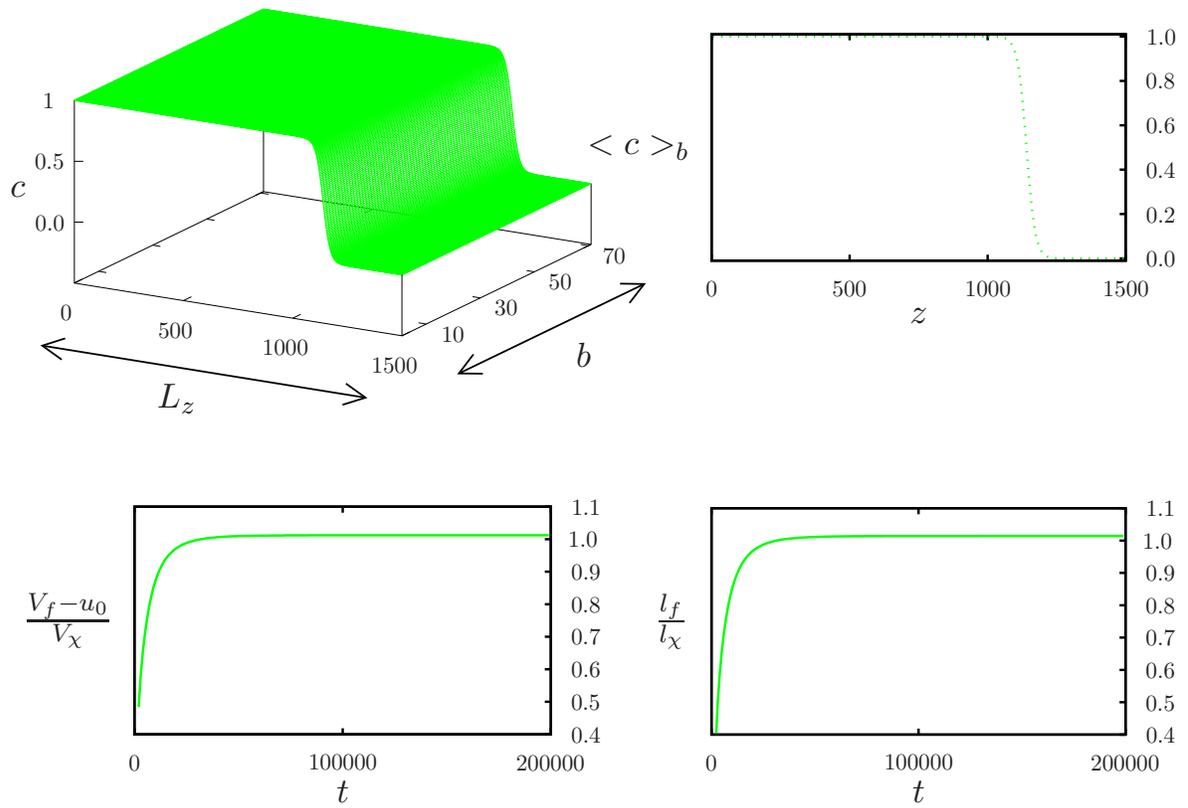


FIG. 3.3: Analyse de l'état stationnaire du front de réaction chimique. En haut à gauche, il s'agit d'une représentation 3D du champ de concentration du produit, dans une cellule d'épaisseur  $b$  et de longueur  $L_z$ . En haut à droite, le champ a été moyenné suivant  $b$ . Sur les deux courbes du bas, on peut voir la bonne convergence de  $l_f$  et  $V_f$ . On remarque que les deux courbes tendent vers la même valeur, ce qui correspond bien à ce qui est prévu par le modèle.

la vitesse de réaction et d'un autre côté la réaction elle-même qui tend à raidir le front et à adopter une vitesse constante. Une analyse en termes de temps caractéristiques permet de comparer les différentes contributions. Pour un milieu de taille caractéristique  $b$ , on définit les temps suivants :

- le temps caractéristique d'advection :  $\tau_{adv} = \frac{b}{u_0}$ ,
- le temps caractéristique de diffusion :  $\tau_{dif} = \frac{b^2}{D_0}$ ,
- le temps caractéristique de réaction :  $\tau_{rea} = \frac{1}{\alpha}$ .

Dans la littérature on trouve couramment trois nombres sans dimension :

- le nombre de Péclet,

$$Pe = \frac{\tau_{dif}}{\tau_{adv}} = \frac{|u_0|b}{D_0}, \quad (3.6)$$

- le nombre de Damkhöler,

$$Da = \frac{\tau_{adv}}{\tau_{rea}} = \frac{\alpha b}{|u_0|}, \quad (3.7)$$

- le nombre de Thiele,

$$\Phi^2 = \frac{\tau_{dif}}{\tau_{rea}} = \frac{\alpha b^2}{D_0} = Pe Da. \quad (3.8)$$

D'après ces définitions, le régime de Taylor correspond à un faible nombre de Thiele et à un faible nombre de Damkhöler. Le nombre de Thiele peut se réécrire comme un nombre sans dimension comparant la largeur chimique à la largeur caractéristique du système :

$$\Phi = \sqrt{2} \frac{b}{l_\chi}. \quad (3.9)$$

Nous allons utiliser cette forme de  $\Phi$  car elle compare deux dimensions sur lesquelles on peut jouer plus aisément. Nous avons également introduit un nombre sans dimension  $\varepsilon$ , qui compare la vitesse chimique à la vitesse caractéristique du système :

$$\varepsilon = \frac{|u_0|}{V_\chi}. \quad (3.10)$$

On peut réécrire les nombres sans dimension "classiques" en fonction de ces deux paramètres :

$$Pe = \frac{1}{\sqrt{2}} \varepsilon \Phi \quad \text{et} \quad Da = \sqrt{2} \frac{\Phi}{\varepsilon}. \quad (3.11)$$

Nous avons choisi les paramètres  $\Phi$  et  $\varepsilon$  car ils vont nous permettre de définir les limites du régime de mélange.

### 3.3 Paramètres numériques

Nous avons effectué des simulations numériques pour vérifier notre modèle de régime de mélange et pour en connaître le domaine de validité. On impose un champ de vitesse de type Poiseuille dans une cellule d'épaisseur  $b$  et de longueur  $L_z$  (FIG.3.1). Pour toutes les simulations présentées dans ce chapitre, le coefficient de diffusion  $D_0$  vaut 0.5 et le taux de réaction  $\alpha$  vaut 0.0004.  $D_0$  et  $\alpha$  fixent les largeur et vitesse chimique  $l_\chi$  et  $V_\chi$ . La vitesse moyenne  $u_0$  et l'épaisseur  $b$  sont ajustées pour faire varier  $\varepsilon$  et  $\Phi$  :

- $\varepsilon = 0.5, 1, 3,$
- $0.5 < \Phi < 21.$

#### *Conditions aux limites*

La question des conditions aux limites est bien connue pour le champ de vitesse : la vitesse est nulle à la paroi, et on met donc des conditions aux limites non-glissantes. Mais la question reste posée pour le champ de concentration. Nous avons donc testé l'influence des conditions aux limites pour la concentration du produit (FIG.3.4). À gauche, la largeur du front  $l_f$  normalisée par la largeur chimique  $l_\chi$  est tracée en fonction de  $\Phi$  et à droite, la vitesse du front  $V_f$  à laquelle on enlève le débit  $u_0$ , normalisée par la vitesse chimique  $V_\chi$  est tracée en fonction de  $\Phi$ . Nous avons réalisé trois séries de simulations avec des conditions en  $z$  tour à tour non-glissantes ( $\Delta$ ), glissantes ( $\times$ ) et périodiques ( $+$ ) pour  $\varepsilon = 0.5$ . On observe seulement une très faible différence pour les faibles valeurs de  $\Phi$ , c'est-à-dire lorsque la cellule est très petite, entre les conditions glissantes et non-glissantes. En effet, l'épaisseur  $b$  étant inférieure à 10 noeuds, les conditions aux limites, qui ne jouent que sur quelques noeuds, ont dans ce cas une influence importante. Dès que  $\Phi$  est supérieur à 1, c'est-à-dire  $b > l_\chi$ , il n'y a plus de différence. On peut noter qu'il n'y a pas de différence entre les conditions aux limites glissantes et celles qui sont périodiques. En effet, dans les deux cas, la composante tangentielle de la vitesse est inchangée, ce qui n'est pas le cas des conditions aux limites non-glissantes. Nous utiliserons par la suite des conditions aux limites non-glissantes pour le champ de concentration, c'est-à-dire les mêmes que pour le champ de vitesse.

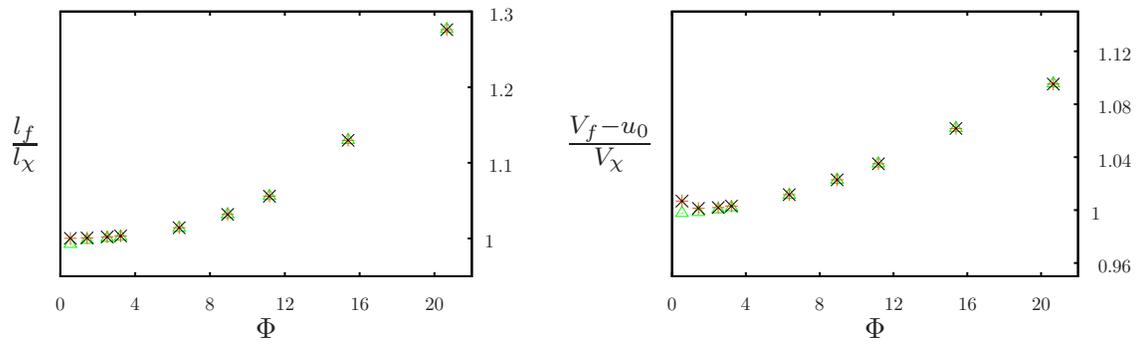


FIG. 3.4: Comparaison entre les conditions aux limites non-glissantes ( $\triangle$ ), glissantes ( $\times$ ) et périodiques ( $+$ ), pour  $\varepsilon = 0.5$ . À gauche, la largeur du front  $l_f$  normalisée par la largeur chimique  $l_\chi$  est tracée en fonction de  $\Phi$ . À droite, la vitesse du front  $V_f$  à laquelle on enlève le débit  $u_0$ , normalisée par la vitesse chimique  $V_\chi$  est tracée en fonction de  $\Phi$ . Une différence est visible seulement pour les faibles valeurs de  $\Phi$ , c'est à dire lorsque la cellule est très petite.

### Résolution numérique

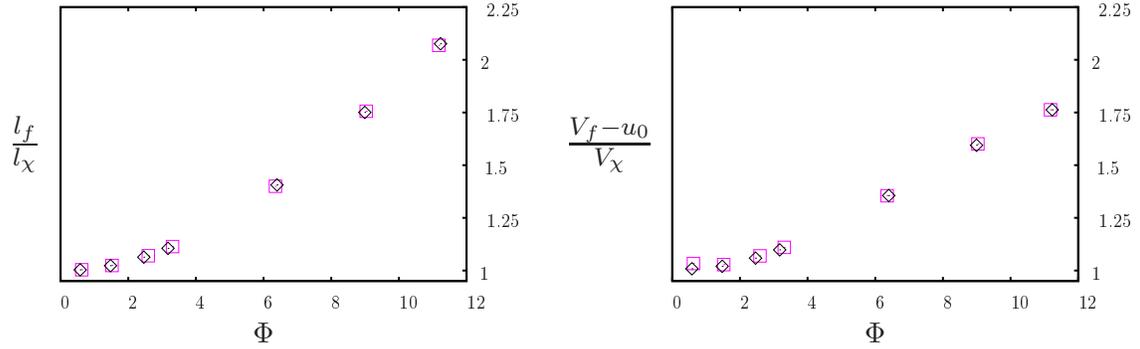


FIG. 3.5: Test de la résolution en espace pour  $\varepsilon = 3$  : les mesures de largeur à gauche et de vitesse à droite donnent les mêmes résultats en fonction de  $\Phi$  pour deux résolutions différentes.

Nous avons également testé la résolution numérique en espace. Dans la méthode BGK sur réseau, en un pas de temps, on parcourt une maille du réseau. Augmenter la résolution en temps reviendrait donc à augmenter la résolution en espace, et vice-versa. Nous avons donc effectué deux séries de simulations en augmentant d'un facteur 2 la résolution. On peut voir (FIG.3.5) que les résultats sont les mêmes pour les mesures de largeur et de vitesse.

### 3.4 Résultats qualitatifs

Les simulations ont toutes pour condition initiale un créneau (FIG.3.6 en cyan en haut à gauche). Le front va ensuite s'élargir et adapter sa vitesse selon l'écoulement. Les résultats sont présentés pour les trois valeurs  $\varepsilon = 0.5$  (en vert en haut à droite),  $\varepsilon = 1$  (en bleu en bas à gauche) et  $\varepsilon = 3$  (en magenta en bas à droite), et pour les trois valeurs  $\Phi = 0.626$  (—),  $\Phi = 6.351$  (···) et  $\Phi = 20.662$  (·-·). Les échelles sont les mêmes pour les trois figures. Sur chacune d'elle, on peut voir que plus  $\Phi$  est grand, plus la largeur et la vitesse sont grandes. C'est également vrai lorsque  $\varepsilon$  augmente. Le front est également de plus en plus déformé : alors que pour les valeurs faibles de  $\varepsilon$  et  $\Phi$ , la dérivée reste symétrique par rapport à son maximum, pour les grandes valeurs de  $\varepsilon$  et  $\Phi$  l'écoulement déforme le profil et la dérivée perd cette symétrie.

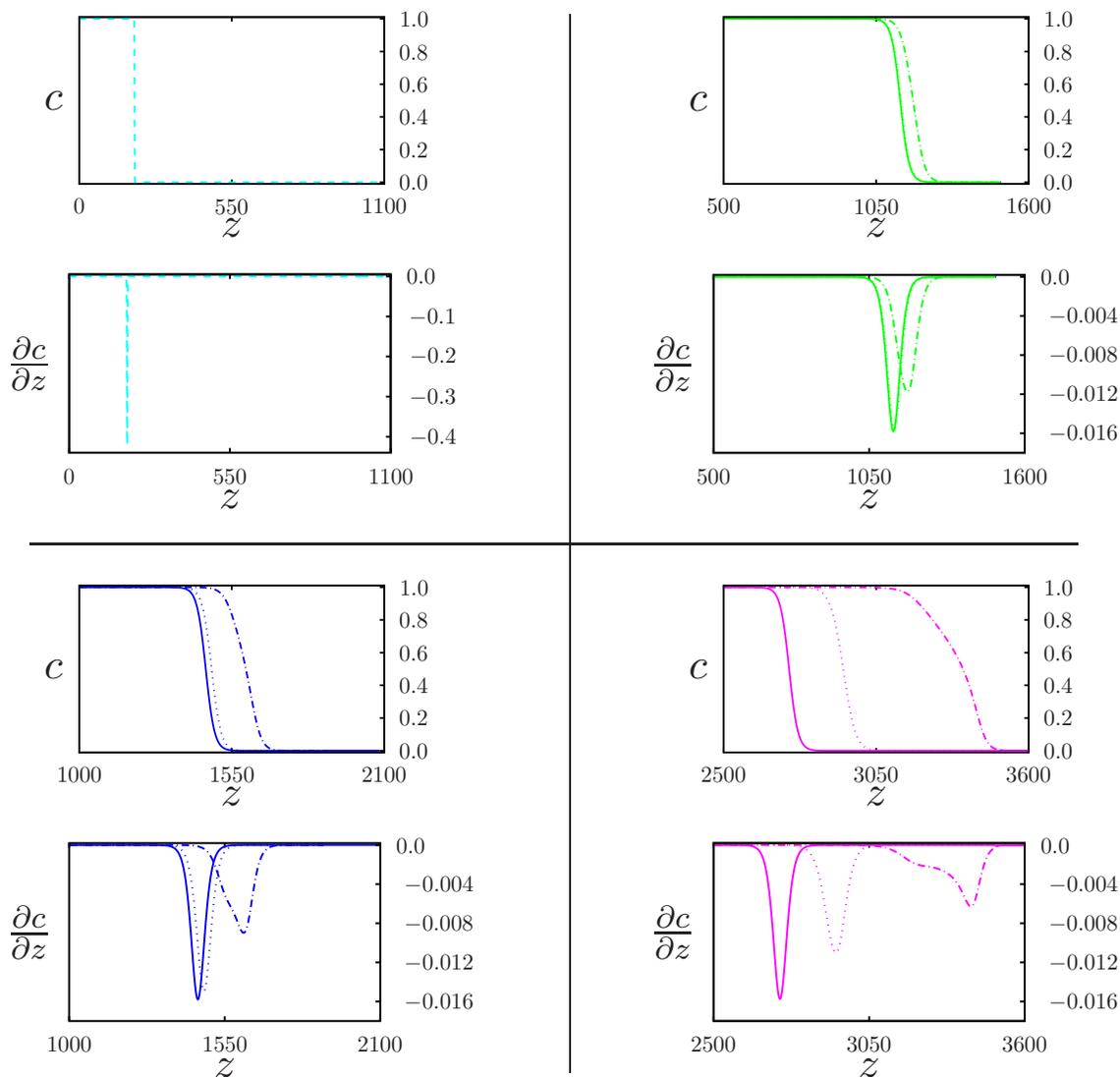


FIG. 3.6: Profil de concentration  $c$  et sa dérivée  $\frac{\partial c}{\partial z}$  en fonction de la distance de propagation  $z$ . En cyan (- -), il s'agit du profil initial, un créneau et de sa dérivée très piquée. Les couleurs correspondent à trois  $\varepsilon$  différents :  $\varepsilon = 0.5$  en vert en haut à droite,  $\varepsilon = 1$  en bleu en bas à gauche et  $\varepsilon = 3$  en magenta en bas à droite. Les différents traits correspondent à différentes valeurs de  $\Phi$  :  $\Phi = 0.626$  (—),  $\Phi = 6.351$  (···) et  $\Phi = 20.662$  (·-·). Plus  $\varepsilon$  et  $\Phi$  sont grands, plus le profil est étalé et déformé.

### 3.5 Domaine de validité de l'approximation à la Taylor

Notre but étant de déterminer, si possible, un unique paramètre permettant de déterminer sans ambiguïté la limite du régime de mélange, nous avons testé plusieurs paramètres sans dimension.

#### *Présentation des courbes des deux doubles-pages suivantes*

Sur les deux doubles-pages suivantes, les résultats des mesures de  $l_f$  et  $V_f$  de trois séries de simulations sont présentés pour  $\Phi$  variant entre 0.5 et 21 et  $\varepsilon$  prenant les valeurs 0.5 ( $\triangle$ ), 1 ( $\odot$ ) et 3 ( $\square$ ). Sur la première double-page, on représente la largeur du front  $l_f$  normalisée par la largeur chimique  $l_\chi$  et la vitesse du front  $V_f$  à laquelle est retirée la vitesse moyenne du fluide  $u_0$  normalisée par la vitesse chimique  $V_\chi$  en fonction de  $\Phi$  (FIG.3.7) puis de  $\varepsilon\Phi$  (FIG.3.8). Sur ces deux courbes en fonction de  $\varepsilon\Phi$ , on a également représenté la prédiction du modèle  $\sqrt{1 + D_T/D_0}$  en rouge. Sur la double-page suivante, ces mêmes résultats sont représentés divisés par la prédiction du modèle, respectivement  $l_\chi\sqrt{1 + D_T/D_0}$  et  $V_\chi\sqrt{1 + D_T/D_0}$  pour la largeur et la vitesse, en fonction de  $\varepsilon\Phi$  (FIG.3.9) puis de  $\varepsilon\Phi^2$  (FIG.3.10). Les résultats sont donc à comparer à la droite  $y = 1$ , en rouge sur les graphes.

#### *Quel(s) paramètre(s) choisir ?*

On peut remarquer tout d'abord sur les courbes de la FIG.3.7, que  $l_f/l_\chi$  et  $(V_f - u_0)/V_\chi$  tendent vers 1 quand  $\Phi$  tend vers 0, c'est à dire que  $V_f$  tend vers  $(V_\chi + u_0)$ , et que  $l_f$  tend vers  $l_\chi$  pour les trois valeurs de  $\varepsilon$ . Lorsque  $\Phi = b/l_\chi$  tend vers 0, donc quand  $b$  tend vers 0, l'écoulement ne joue plus au niveau de la diffusion. On retrouve ainsi ce qui est prédit par le modèle  $1D$  (2.14) et (2.15). On observe ensuite que plus la valeur de  $\varepsilon$  est élevée, plus les largeur et vitesse du front chimique sont grandes. En effet, plus la vitesse de fluide est grande, plus le mélange est fort, et plus les vitesse et largeur chimiques augmentent. Les résultats dépendent donc fortement de  $\varepsilon$ .

Le modèle, (3.3) et (3.4), prévoyant un comportement en  $\sqrt{1 + D_T/D_0}$ , et  $D_T/D_0$  étant proportionnel à  $\varepsilon\Phi$ , il est naturel de tracer les résultats en fonction de  $\varepsilon\Phi$ . Sur la FIG.3.8, on peut observer que les points de mesure se trouvent sur la courbe modèle en rouge pour des valeurs de  $\varepsilon\Phi$  allant jusqu'à environ 10, et même 20 pour  $\varepsilon = 3$ . Le modèle fonctionne donc bien, et s'étend à des valeurs de  $\Phi$  nettement supérieures à 1. Cependant, on ne peut pas encore définir les limites du régime de mélange, puisque selon la valeur de  $\varepsilon$ , les mesures s'écartent du modèle pour des valeurs différentes de  $\varepsilon\Phi$ . Ce constat est encore plus visible si on trace les résultats divisés par ceux donnés par le modèle (FIG.3.9).

Si on utilise maintenant le paramètre  $\varepsilon\Phi^2$  (FIG.3.10), les mesures s'écartent du modèle pour  $\varepsilon\Phi^2 \simeq 50$  quelle que soit la valeur de  $\varepsilon$  et aussi bien pour la largeur que pour la vitesse. Il est même intéressant de remarquer que pour la vitesse, les points se regroupent sur une seule courbe maîtresse. Ce comportement renforce notre choix de prendre  $\varepsilon\Phi^2$  pour déterminer la limite du régime de mélange.

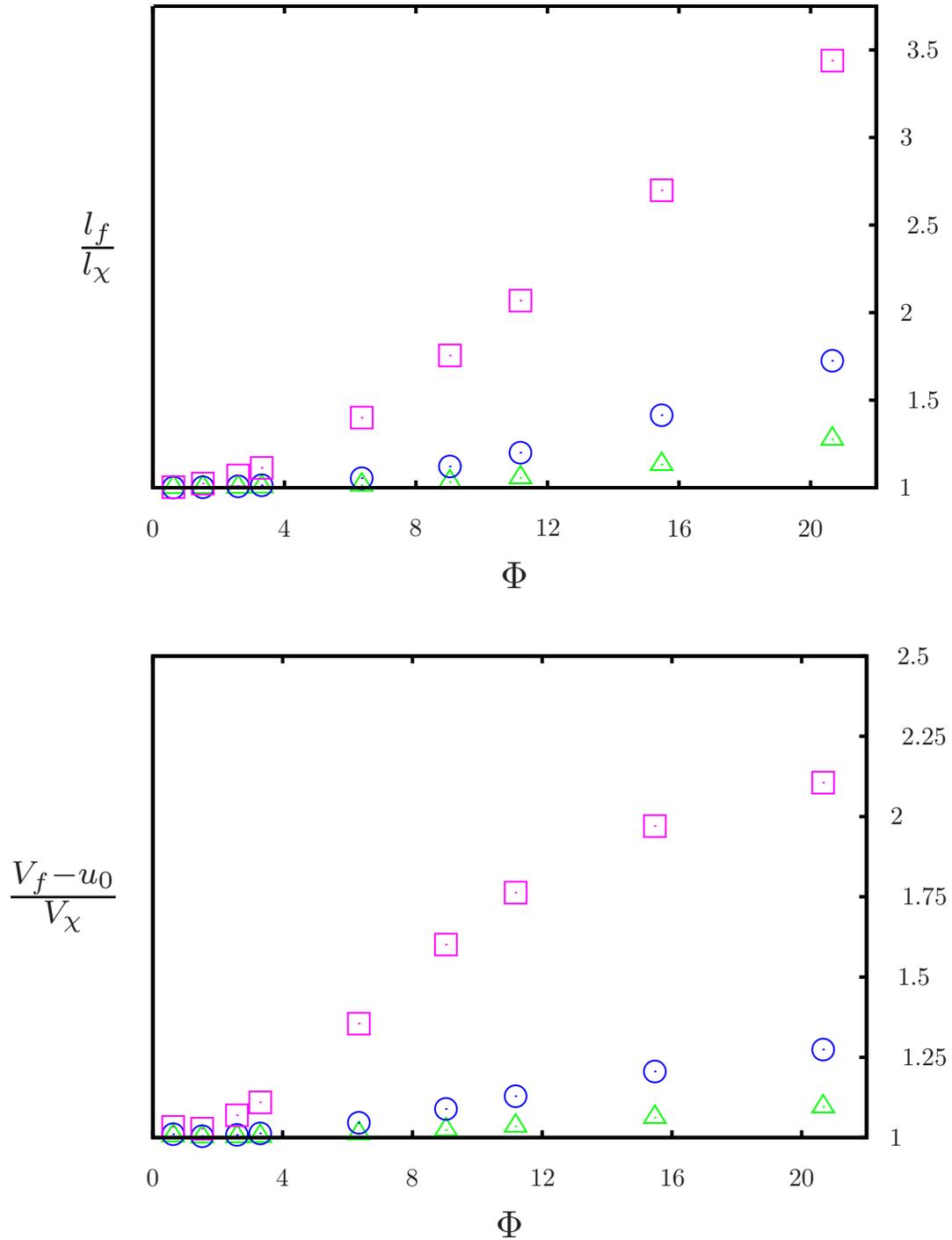


FIG. 3.7: Largeur du front  $l_f$  normalisée par la largeur chimique  $l_\chi$  en haut, et vitesse du front  $V_f$  réduite de la vitesse moyenne du fluide  $u_0$ , et normalisée par  $V_\chi$ , en bas en fonction de  $\Phi$  pour :  $\varepsilon = 0.5$  ( $\triangle$ ),  $\varepsilon = 1$  ( $\odot$ ) et  $\varepsilon = 3$  ( $\square$ ). Les courbes tendent vers 1 quand  $\Phi$  tend vers 0 : on retrouve la valeur prévue par le modèle 1D.

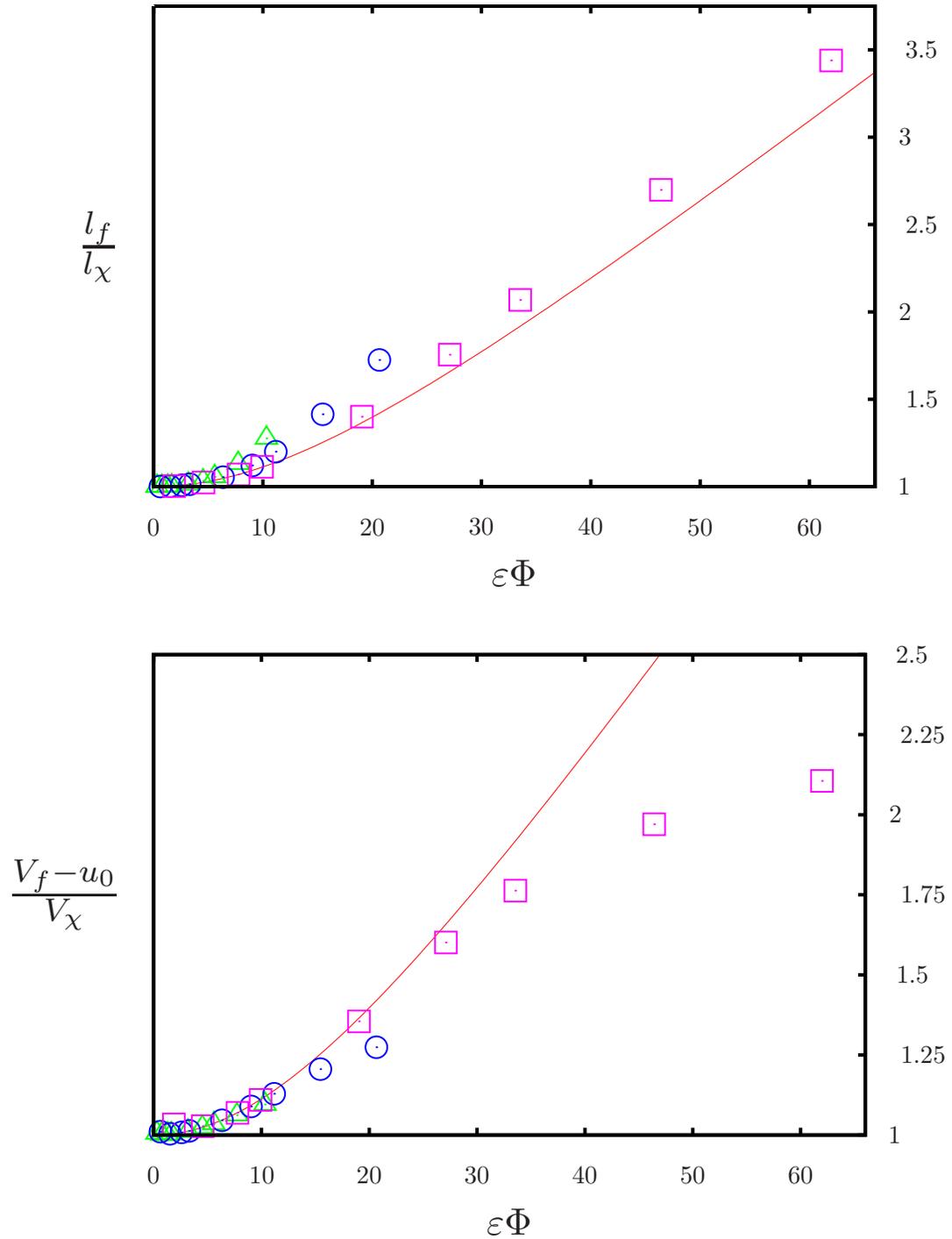


FIG. 3.8: Largeur du front  $l_f$  normalisée par la largeur chimique  $l_\chi$  en haut, et vitesse du front  $V_f$  réduite de la vitesse moyenne du fluide  $u_0$  normalisée par  $V_\chi$  en bas en fonction de  $\varepsilon\Phi$  pour :  $\varepsilon = 0.5$  ( $\triangle$ ),  $\varepsilon = 1$  ( $\odot$ ) et  $\varepsilon = 3$  ( $\square$ ). Le modèle en  $\sqrt{1 + (\varepsilon\Phi)^2/420}$  apparaît en ligne rouge.

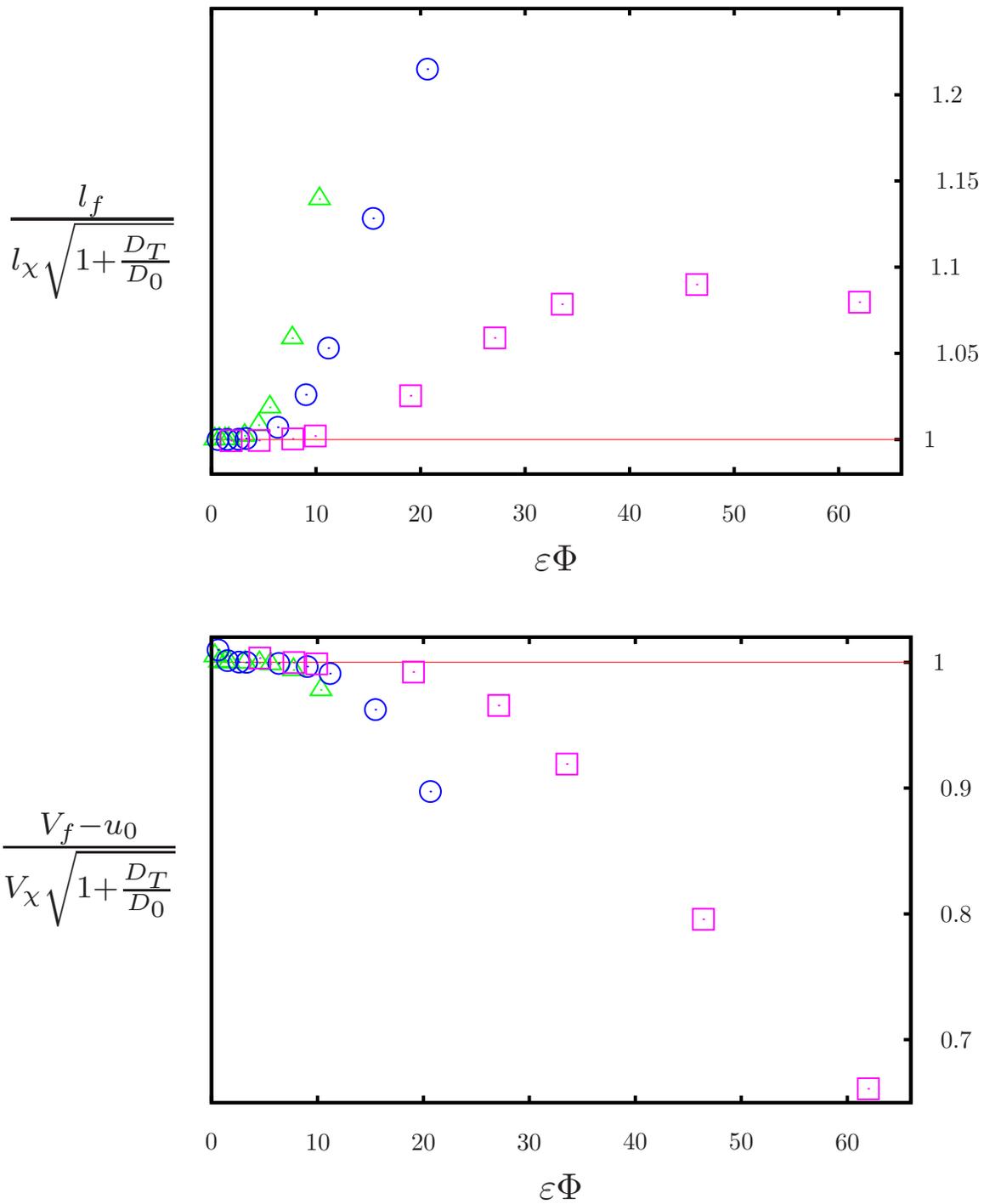


FIG. 3.9: Largeur du front  $l_f$  normalisée par  $l_x \sqrt{1 + D_T/D_0}$  en haut, et vitesse du front  $V_f$  réduite de la vitesse moyenne du fluide  $u_0$  normalisée par  $V_x \sqrt{1 + D_T/D_0}$  en bas en fonction de  $\varepsilon\Phi$  pour :  $\varepsilon = 0.5$  ( $\triangle$ ),  $\varepsilon = 1$  ( $\odot$ ) et  $\varepsilon = 3$  ( $\square$ ). On peut observer que pour les trois valeurs de  $\varepsilon$ , les points s'écartent du modèle ( $y = 1$ ) pour des valeurs différentes de  $\varepsilon\Phi$ .

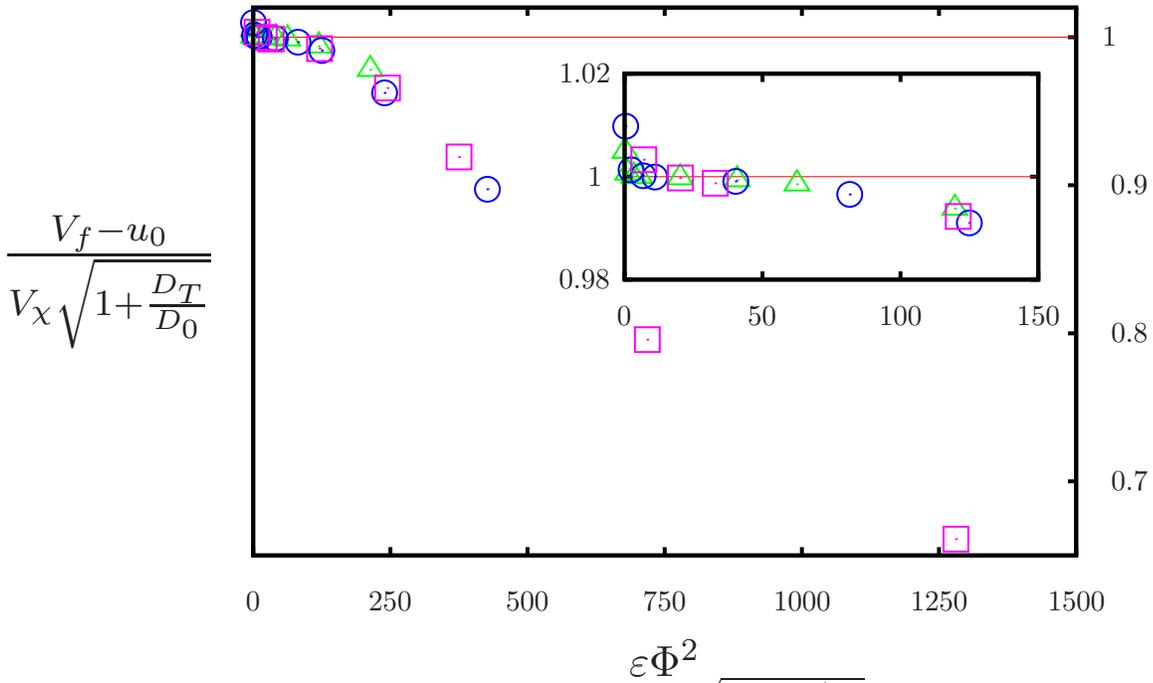
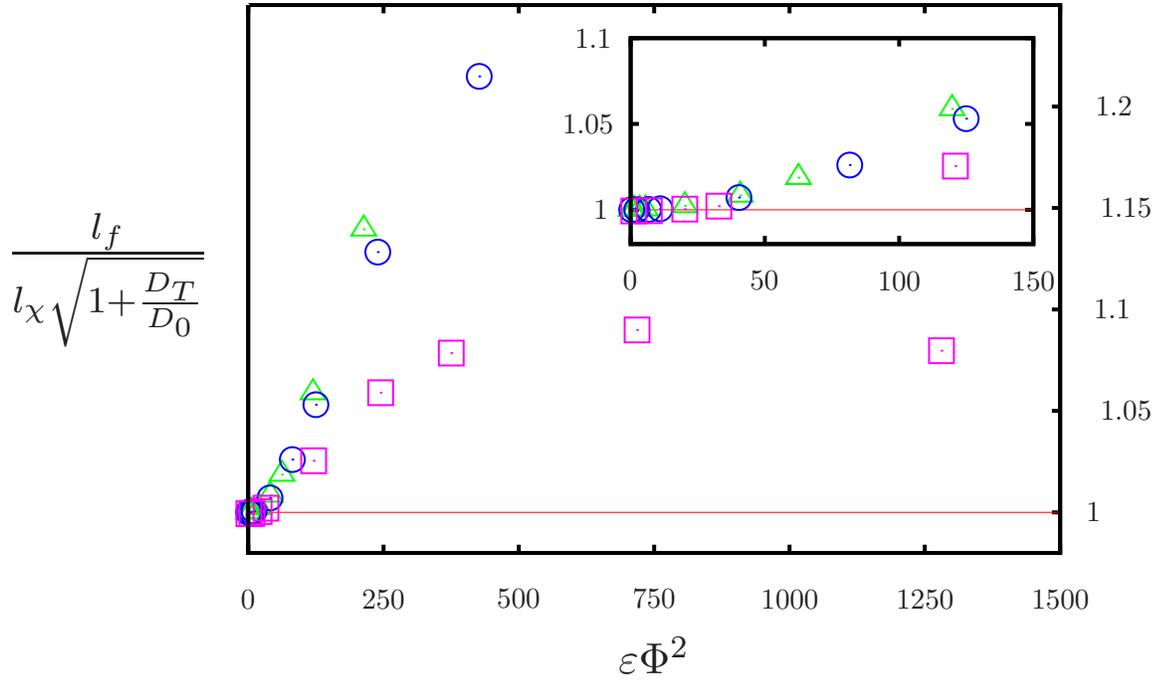


FIG. 3.10: Largeur du front  $l_f$  normalisée par  $l_x \sqrt{1 + D_T/D_0}$  en haut, et vitesse du front  $V_f$  réduite de la vitesse moyenne du fluide  $u_0$  normalisée par  $V_x \sqrt{1 + D_T/D_0}$  en bas en fonction de  $\varepsilon \Phi^2$  pour :  $\varepsilon = 0.5$  ( $\triangle$ ),  $\varepsilon = 1$  ( $\odot$ ) et  $\varepsilon = 3$  ( $\square$ ). Cette fois les mesures s'écartent du modèle pour la même valeur du paramètre  $\varepsilon \Phi^2$  quelque soit  $\varepsilon$ .

## Interprétation physique du paramètre $\varepsilon\Phi^2$

On peut maintenant se demander ce que représente physiquement ce paramètre qui avait déjà été introduit par Marc Leconte [30] avec une approche différente. Nous allons le réécrire en fonction de  $u_0$ ,  $V_\chi$ ,  $b$  et  $l_\chi$  :

$$\varepsilon\Phi^2 = \frac{u_0 b^2}{V_\chi l_\chi^2} = \frac{b^2}{D_0} \frac{u_0}{l_\chi} = \frac{\tau_{dif}(b)}{\tau_{adv}(l_\chi)}. \quad (3.12)$$

Le paramètre  $\varepsilon\Phi^2$  compare donc un temps de diffusion moléculaire dans l'épaisseur  $b$  du système à un temps d'advection à la vitesse  $u_0$  dans la largeur  $l_\chi$ . C'est donc l'advection sur la distance égale à la largeur chimique, et la diffusion dans l'épaisseur de la cellule qui sont importants pour définir si on se trouve dans un régime de mélange ou non. Tant que le mélange de matière sur l'épaisseur  $b$  de la cellule se fait plus rapidement que l'advection sur la largeur du front chimique de réaction, nous sommes dans le régime de mélange. Et effectivement : on comprend bien que si la diffusion a le temps de se faire sur l'épaisseur de la cellule, la largeur chimique est homogène dans l'épaisseur de la cellule (FIG.3.11 à gauche), et augmentée uniquement de la diffusion de Taylor. A l'inverse, si l'advection est plus rapide, la largeur n'est plus homogène, le gradient de concentration sur la distance  $l_\chi$  est grand (FIG.3.11 à droite), on n'a donc plus  $\tilde{c} \ll \bar{c}$ , et le modèle ne fonctionne plus.

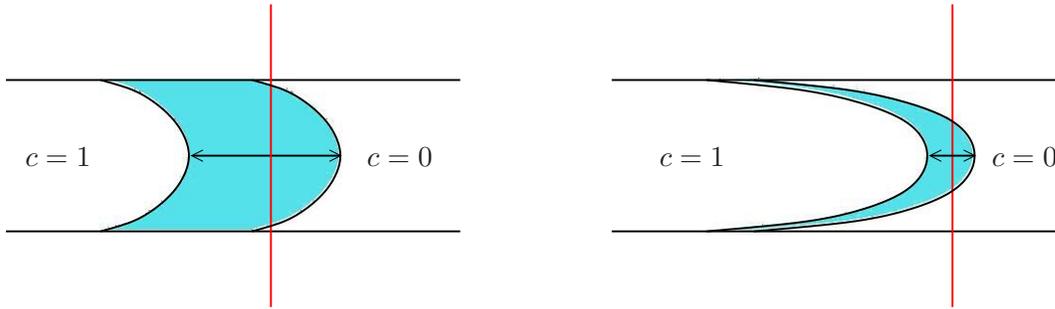


FIG. 3.11: Schéma d'illustration de la limite du régime de mélange : à gauche, le front de réaction est large, la diffusion joue son rôle de mélangeur. À droite le front est plus fin, le gradient de concentration plus grand, il ne s'agit plus d'un régime de mélange.

## Écoulement à contre-courant

Nous avons également testé une vitesse de fluide opposée à la direction de propagation du front de réaction : la correction de Taylor étant en  $(\varepsilon\Phi)^2$ , elle ne tient pas compte du signe de la vitesse. Nous avons simplement pris  $u_0 = -V_\chi$  ( $\varepsilon = 1$ ), et nous avons tracé les mesures de  $l_f$  et  $V_f$  en fonction de notre paramètre  $\varepsilon\Phi^2$ . On peut observer sur la FIG.3.12 que les points s'écartent du modèle pour  $\varepsilon\Phi^2 < 50$  quelque soit le signe de la vitesse. Donc tant qu'on est dans le régime de mélange, on retrouve le fait que le modèle fonctionne quelque soit le signe de la vitesse. Le comportement est ensuite différent : la largeur est plus grande pour une vitesse négative que pour une vitesse positive.

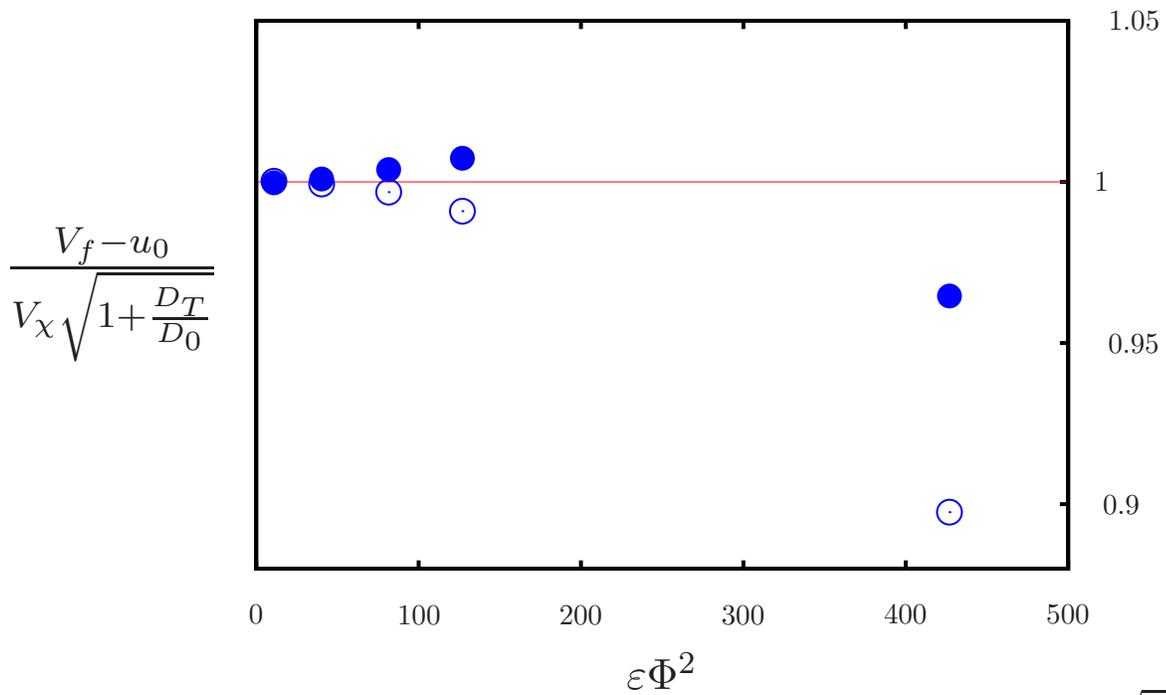
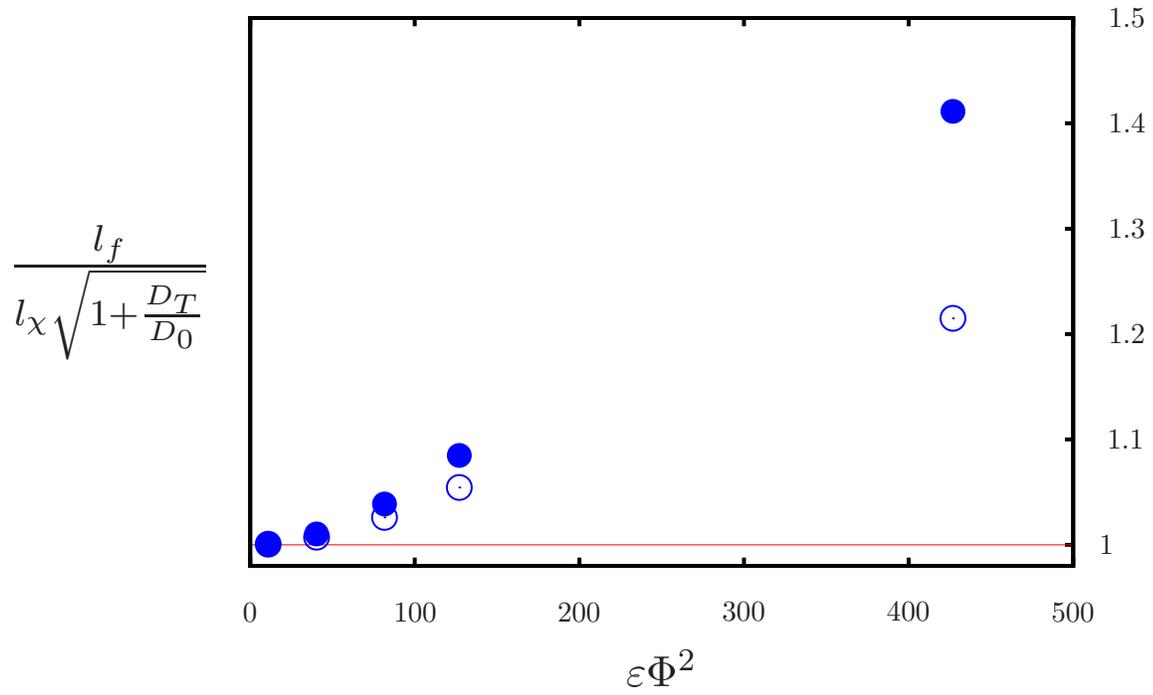


FIG. 3.12: *Écoulement à contre-courant. Largeur du front  $l_f$  normalisée par  $l_x \sqrt{1 + \frac{DT}{D_0}}$  à gauche, et vitesse du front  $V_f$  réduite de la vitesse moyenne du fluide  $u_0$  normalisée par  $V_x \sqrt{1 + \frac{DT}{D_0}}$  en bas en fonction de  $\varepsilon \Phi^2$  pour :  $u_0 = V_x$ , ( $\odot$ ) et  $u_0 = -V_x$ , ( $\bullet$ ).*

### 3.6 Conclusion

Nous avons testé le modèle de l'approche à la Taylor pour une réaction chimique dans un écoulement de Poiseuille, modèle qui prévoit que la concentration moyenne du produit de la réaction suit une loi de convection-diffusion-réaction avec un coefficient de diffusion  $D = D_0 + D_T$ . Ce modèle utilise une approximation très forte : on considère que la réaction chimique sélectionne un état stationnaire, mais ne modifie pas le coefficient de diffusion effectif. Nous avons mesuré les largeur et vitesse du front de réaction chimique pour les comparer à celles prédites par le modèle. Il s'avère que nos mesures diffèrent du modèle de moins de 5% lorsque le paramètre  $\varepsilon\Phi^2$  est inférieur à 250. Ceci nous permet de définir un régime de mélange pour  $\varepsilon\Phi^2 < 250$ . Ce dernier paramètre peut être interprété comme un "Péclet chimique" qui compare un temps de diffusion moléculaire dans l'épaisseur  $b$  du système à un temps d'advection dans la largeur chimique  $l_\chi$ .

## Chapitre 4

# Écoulement de la réaction en cellule de Hele-Shaw

Comme pour la plupart des réactions chimiques, il peut exister des gradients thermiques, et des gradients de densité entre le réactif et le produit [6, 36]. Dans le cas de la réaction IAA, les effets thermiques sont négligeables car la réaction est faiblement exothermique ( $\Delta T \simeq 0.3^\circ\text{C}$  et  $\Delta H = -334\text{kJ.mol}^{-1}$ ) et le transfert de chaleur est beaucoup plus rapide que la diffusion de masse (le nombre de Lewis qui compare la diffusion massique à la diffusion thermique vaut  $Le \simeq 100$ ). On peut donc négliger les effets thermiques. Par contre, la différence de densité peut jouer un rôle important : les produits sont plus légers que les réactifs avec :  $\delta\rho \simeq 0.15\text{kg.m}^{-3}$ [40, 25, 7, 15].

### 4.1 Instabilités gravitationnelles

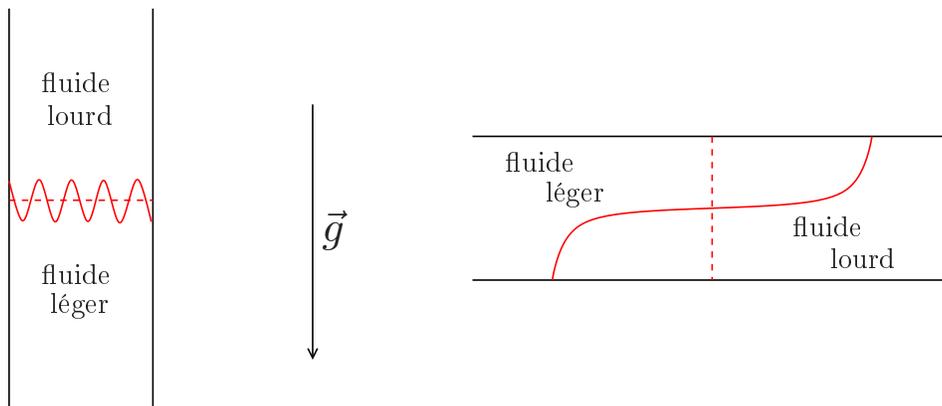


FIG. 4.1: Exemples schématiques d'instabilités de gravité : en pointillé, apparaît l'état initial. À gauche il s'agit d'une instabilité de type Rayleigh-Taylor : des structures se forment car le fluide lourd est accéléré vers le bas par les forces de gravité tandis que le fluide léger est accéléré vers le haut par les forces de flottabilité. À droite il s'agit d'un courant gravitaire, le fluide lourd passe sous le fluide léger.

Lorsque deux fluides de densité différente sont mis en contact dans un milieu confiné dans une configuration instable, la gravité joue le rôle de mélangeur (FIG.4.1). Si le fluide lourd est

placé au-dessus du fluide léger, on parle d'instabilité de Rayleigh-Taylor : l'accélération des deux fluides l'un vers l'autre (ici, due à la gravité) engendre la croissance de structures de part et d'autre de l'interface. Il s'ensuit une zone de mélange entre les deux fluides. Si le fluide lourd est placé à côté du fluide léger, il apparaît un courant gravitaire : le fluide lourd passe sous le fluide léger, et il se forme une structure allongée se terminant par une tête. Il peut y avoir un fort mélange entre les deux fluides le long du corps, cependant, une frontière très nette est conservée au niveau de la tête quelque soit le niveau de turbulence produit à l'arrière [49] (FIG.4.2). Le degré de mélange dépend fortement du nombre de Reynolds qui compare les effets inertiels aux effets de viscosité. Pour les grands nombres de Reynolds, l'écoulement résulte d'un équilibre entre les effets de gravité et les effets d'inertie. Le mélange est important (turbulence). À bas nombre de Reynolds, c'est un équilibre entre les effets de gravité et les effets de viscosité. Le mélange est plus faible (laminaire). Le sujet a été et est largement étudié [24, 16, 23, 22, 9, 5, 32, 11, 33, 55] pour en citer quelques uns. Nous ne parlerons ici que des effets qui nous intéressent dans le cadre de la réaction chimique. Notamment dans nos simulations, le nombre de Reynolds est systématiquement inférieur à 1.

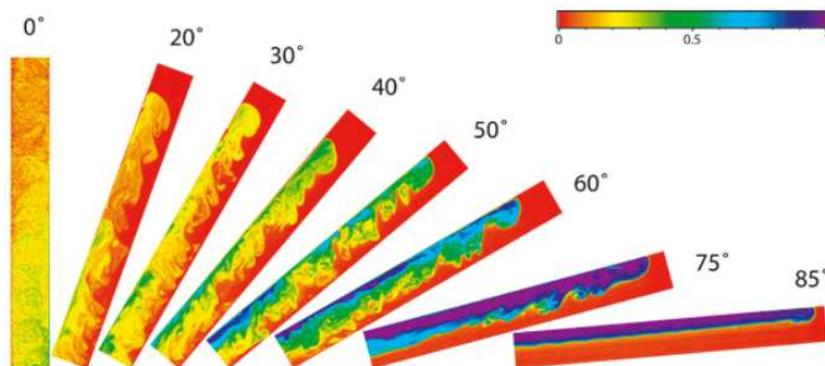


FIG. 4.2: *Exemple de courants gravitaires dans un tube entre deux fluides de densités différentes : le dégradé de couleur correspond à la fraction relative de fluide léger. Image issue des travaux de thèse de Thomas Séon [47]*

## 4.2 Observations expérimentales

Des expériences en cellule de Hele-Shaw (l'épaisseur  $b$  très petite devant les deux autres dimensions  $L_z$  et  $W$  de la cellule) réalisées au laboratoire ont permis d'observer les effets de ces instabilités de gravité sur le front de réaction chimique. Initialement, la cellule de Hele-Shaw est maintenue verticale, c'est à dire que son grand axe est parallèle à la gravité (FIG.4.3), et remplie du réactif acide arsénieux. Une goutte de produit suffit à amorcer la réaction de part son caractère auto-catalytique. La cellule est ensuite inclinée de l'angle voulu et on observe un déplacement du front de réaction.

Lorsque la section de la cellule n'est pas trop importante<sup>1</sup>, on observe systématiquement un front stationnaire, avec vitesse et forme constantes. Le réactif étant plus lourd que le produit, on a trois types de configuration :

<sup>1</sup>Nous verrons que ce que vaut cette limite dans le paragraphe suivant

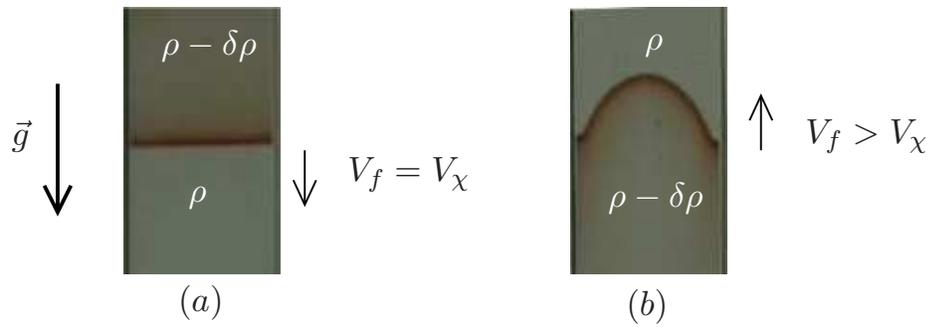


FIG. 4.3: *Exemple de front de réaction IAA. Il s'agit d'expériences en cellule de Hele-Shaw. À gauche, le produit, plus léger est au-dessus du réactif. Le front est plat. À droite, le produit étant au-dessous, des effets de gravité du type Rayleigh-Taylor déforment le front. Expérimentalement, on observe que le front se déplace à une vitesse constante supérieure à celle du premier cas (gauche).*

- un front descendant, lorsque le produit est au-dessus du réactif, est donc stabilisé par la gravité et se propage à une vitesse constante égale à la vitesse chimique avec un front plat (FIG.4.3, gauche),
- par contre un front ascendant est déstabilisé : la réaction qui se propage vers le haut crée du fluide léger au-dessous du fluide lourd initial, et le front se déplace à une vitesse plus grande avec un front déformé (FIG.4.3, droite et 4.4),
- si on place l'axe de la cellule perpendiculaire à la gravité (FIG.4.5), on peut observer que le réactif plus lourd (à droite) tente de passer sous le réactif plus léger. Mais la réaction chimique qui se propage du produit vers le réactif (le front se déplaçant dans la direction  $z$ , axe de la cellule) bloque le fluide lourd et maintient une interface de forme stationnaire et de vitesse constante. Le front prend une forme avec une certaine courbure qui s'adapte à l'écoulement.

Dans cette dernière configuration, des observations similaires ont été effectuées pour la réaction auto-catalytique chlorure-tétrathionate [45].

### 4.3 Études existantes

Lorsque l'axe de la cellule est dirigé vers le haut, verticale (FIG.4.4), on se retrouve dans la configuration d'une instabilité de Rayleigh-Taylor. Ce problème a déjà été très étudié. Il a été mis en évidence expérimentalement que le front descendant, et donc stabilisé par la gravité est un problème de réaction-diffusion uniquement, et que le front ascendant voit sa vitesse augmentée [39, 40] (expériences dans des tubes). Par une analyse de stabilité linéaire [21, 20], et des simulations numériques de l'équation de Navier-Stokes  $2D$  [20], Huang & *al* ont montré qu'il existe un nombre d'onde de coupure  $q_c$  en dessous duquel la gravité domine, l'instabilité de gravité "l'emporte" sur la chimie. Ce nombre d'onde dépend du paramètre adimensionné  $S$  :

$$S = \frac{\delta\rho g b^3}{\rho\nu D_0}. \quad (4.1)$$

Böckmann et Müller [2] arrivent à la même conclusion dans une étude expérimentale de la réaction IAA dans une cellule de Hele-Shaw. Martin & *al*[34, 35] ont introduit une longueur de

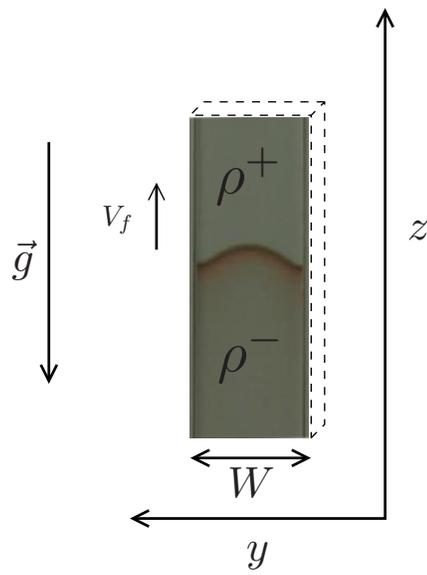


FIG. 4.4: *Front de réaction chimique expérimental vertical : le front est légèrement déformé par la gravité, mais reste stationnaire.*

mélange de Rayleigh-Taylor (longueur MRT)  $L$  :

$$L^3 = 2 \frac{b^3}{S} \quad (4.2)$$

comme longueur d'onde de coupure dans la cellule de Hele-Shaw.

La configuration dans laquelle l'axe de la cellule est perpendiculaire à la gravité (FIG.4.5) a été étudiée par Rongy & al [43] : la résolution de l'équation de Stokes dans un problème 2D mince leur permet d'introduire  $Ra$ , nombre de Rayleigh "chimique" comme paramètre de leur système. Ce paramètre peut être relié aux précédents par la relation :

$$Ra = \frac{b}{L} = \left(\frac{S}{2}\right)^{\frac{1}{3}}. \quad (4.3)$$

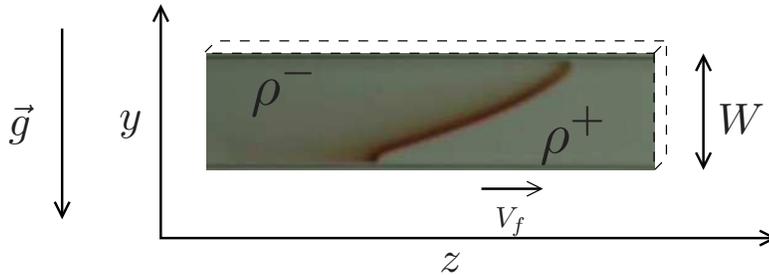


FIG. 4.5: *Front de réaction chimique expérimental dans une cellule de Hele-Shaw de 0.6\*6 mm : l'axe  $z$  de la cellule est normal à la gravité. Le front apparaît en marron, le réactif plus lourd cherche à passer sous le produit plus léger, mais la réaction se propageant du produit vers le réactif, elle contre cet effet. Il en résulte un front à l'équilibre de forme stationnaire et de vitesse constante.*

Nous allons tenter, dans ce qui suit, de décrire les interactions entre le champs de vitesse induit par la gravité dans une cellule de Hele-Shaw et la propagation du front de réaction, en particulier au régime stationnaire, observé pour des temps longs.

#### 4.4 Modélisation 2D

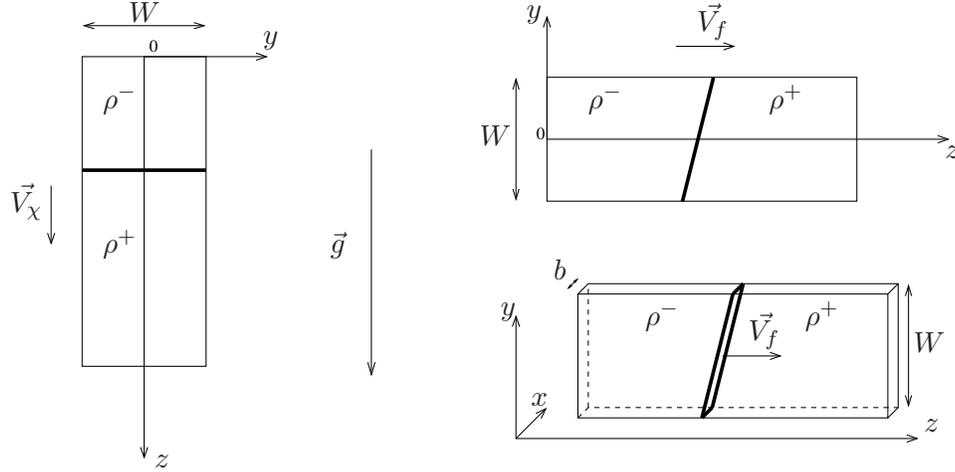


FIG. 4.6: Schéma d'une cellule de Hele-shaw de plan  $(Oyz)$  et de largeur  $W$  : l'épaisseur  $b$  est très petite par rapport à  $W$  (en bas à droite). L' échelle n'est pas respectée, la longueur de la cellule dans la direction  $z$  est beaucoup plus grande que  $W$ . Le front se propage dans la direction de l'axe de la cellule,  $z$ , du produit (de densité  $\rho^-$ ) vers le réactif (de densité  $\rho^+$ ). À gauche : l'axe de la cellule,  $z$ , est vertical et orienté vers le bas, le front de réaction se propage à la vitesse chimique  $\vec{V}_\chi$  (du haut vers le bas). En haut à droite : l'axe de la cellule,  $z$ , est horizontal et le front de réaction déformé se propage à la vitesse  $\vec{V}_f$ . (Dans la direction  $\vec{z}$ , observation expérimentale).

La FIG.4.6 représente une cellule de Hele-shaw de plan  $(Oyz)$  et de largeur  $W$  : l'épaisseur  $b$  est très petite par rapport à  $W$  (en bas à droite). L' échelle n'est pas respectée, la longueur de la cellule dans la direction  $\vec{z}$  est beaucoup plus grande que  $W$ . Le front se propage dans la direction de l'axe de la cellule,  $z$ , du produit (de densité  $\rho^-$ ) vers le réactif (de densité  $\rho^+$ ). Sur la gauche, le produit plus léger est au-dessus du réactif plus lourd. Il n'y a donc pas d'instabilité, et aucun écoulement ne vient perturber la réaction chimique. Le front se déplace donc à la vitesse de réaction  $V_\chi$ . À droite la cellule est horizontale, le front se propage à une vitesse  $V_f$  supérieure à  $V_\chi$ . C'est dans cette cellule, modélisée à deux dimensions, que nous allons étudier l'écoulement de la réaction IAA avec gravité. Le champ de vitesse modifie le front comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent. Mais cette fois, la différence de densité entre le produit et le réactif modifie à son tour l'écoulement au niveau du front de réaction. On a donc un système d'équations couplées à résoudre.

Les simulations 2D ont été effectuées en utilisant le modèle NSD-CDR [20, 35]. Il a été utilisé avec succès dans l'étude de la dispersion expérimentale mesurée pour un front de réaction chimique (IAA) instable par gravité dans une cellule de Hele-Shaw [2]. Ce modèle a permis de prédire l'évolution des champs de concentration  $C$  et des champs de vitesse  $U$  moyennés dans

l'épaisseur  $b$  de la cellule de Hele-Shaw (FIG.4.6) :

$$C(y, z) = \frac{1}{b} \int_0^b c(x, y, z) dx, \quad (4.4)$$

$$\vec{U}(y, z) = \frac{1}{b} \int_0^b \vec{u}(x, y, z) dx, \quad (4.5)$$

en résolvant :

– une équation de convection-diffusion-réaction (CDR) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \vec{U} \cdot \vec{\nabla} C = D \Delta C + \alpha C^2 (1 - C) \quad (4.6)$$

– et l'équation de Navier-Stokes-Darcy (NSD) :

$$\frac{\partial \vec{U}}{\partial t} + (\vec{U} \cdot \vec{\nabla}) \vec{U} = -\frac{1}{\rho} \vec{\nabla} P - \frac{\nu}{K} \vec{U} + \frac{\delta \rho}{\rho} \vec{g} + \beta \nu \Delta \vec{U} \quad (4.7)$$

avec  $K = \frac{b^2}{12}$  la perméabilité de la cellule de Hele-Shaw,  $\delta \rho = \rho^+ - \rho^-$  la différence de densité entre le réactif et le produit,  $P$  la pression du fluide et  $\nu$  la viscosité cinétique du fluide. Le dernier terme de la partie droite de l'équation (4.7) est la correction de Brinkmann à l'équation de Darcy.

Les équations (4.6) et (4.7) sont résolues par la méthode BGK sur réseau pour des fluides miscibles [13, 51]. On utilise des conditions aux limites non-glissantes pour le fluide et la concentration. Nous discutons dans le chapitre suivant le choix de ces conditions.

Plusieurs valeurs du préfacteur de Brinkmann  $\beta$  ont été proposées [44, 34, 56]. Dans le cas d'une cellule de Hele-shaw, il a été montré [56] que  $\beta$  pouvait être approximé par  $\frac{12}{\pi^2} \simeq 1.21$ . C'est donc la valeur que nous avons choisi, après cependant avoir testé l'influence de ce paramètre dans nos simulations, résultats présentés dans le chapitre suivant.

Nous avons vu dans les chapitres 2 et 3 qu'on peut modéliser la diffusion macroscopique  $D$  dans l'équation (4.6) par une approche de Taylor [52, 30, 28] lorsque la vitesse n'est pas trop grande et/ou que la cellule n'est pas trop épaisse. Si on considère que le champ de vitesse dans l'épaisseur  $b$  de la cellule est un écoulement de Poiseuille, on peut remplacer dans l'équation moyennée dans la tranche par  $D = D_0 + D_T$ , avec  $D_T$  le coefficient de Taylor calculé précédemment. On a donc :

$$D_T = \frac{1}{210} \frac{(Ub)^2}{D_0}, \quad (4.8)$$

avec  $U$  la norme de la vitesse du fluide au point où est calculé  $D$ . Ce coefficient dépend donc de l'écoulement local.

## 4.5 Paramètres adimensionnés

Les paramètres adimensionnés du système sont construits à partir des quantités expérimentales suivantes :

- la section de la cellule de Hele-Shaw  $b = 0.4 \text{ mm}$  et  $W = 4 \text{ mm}$  (tous deux petits devant la longueur de la cellule),
- les propriétés du fluide  $\frac{\delta\rho}{\rho} = 1.5 \times 10^{-4}$ ,  $\rho = 10^3 \text{ kg/m}^3$  et  $\eta = 1.1 \times 10^{-3} \text{ Pa.s}$ ,
- les propriétés de diffusion-réaction  $D_0 = 2 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  et  $V_\chi = 11.5 \mu\text{m}/\text{s}$ .

Les autres quantités expérimentales comme le taux de réaction chimique  $\alpha$ , la largeur chimique  $l_\chi$  sont liées aux quantités précédentes *via* (2.15) et (2.14). On peut définir une vitesse caractéristique de gravité  $V_g$  par :

$$V_g = \frac{\delta\rho g \beta}{\eta}. \quad (4.9)$$

qui compare une force de gravité à une force visqueuse. Le rapport de cette vitesse à  $V_\chi$  nous permet de définir :

$$\varepsilon = \frac{V_g}{V_\chi}. \quad (4.10)$$

La largeur de la cellule étant un paramètre important de notre problème, nous avons introduit deux paramètres permettant de comparer cette largeur à l'épaisseur  $b$  de la cellule et à la vitesse chimique  $l_\chi$  :

$$\Gamma = \frac{W}{b}, \quad (4.11)$$

$$\Gamma_\chi = \frac{W}{l_\chi}. \quad (4.12)$$

Les valeurs typiques de ces différents paramètres sont :  $V_g = 20 \mu\text{m}/\text{s}$ ,  $\varepsilon = 1.7$ ,  $l_\chi = 17.4 \mu\text{m}$ ,  $\Gamma = 10$ ,  $\Gamma_\chi = 230$ . Le nombre de Reynolds  $Re = \frac{V_g b}{\nu}$  est de l'ordre de  $8 \times 10^{-3}$ . Nous sommes toujours en régime visqueux où l'inertie n'a pas d'influence sur le fluide,  $Re$  n'est donc pas un paramètre pertinent pour notre étude. Ces trois paramètres adimensionnés suffisent à décrire le problème. On trouve d'autres paramètres dans la littérature, le nombre de Thiele  $\Phi$ , le nombre de Damkhöler  $Da$  et le nombre de Péclet  $Pe$  que l'on peut exprimer en fonction de nos paramètres :

$$\Phi^2 = \frac{\alpha b^2}{D_0} = 2 \left( \frac{b}{l_\chi} \right)^2 = 2 \left( \frac{\Gamma_\chi}{\Gamma} \right)^2 \simeq 1000, \quad (4.13)$$

$$Da = \frac{\alpha l_\chi}{V_g} = 2 \frac{\Phi}{\varepsilon} = 1.2, \quad (4.14)$$

$$Pe = \frac{b^2 V_g}{D_0 l_\chi} = \varepsilon \left( \frac{\Gamma_\chi}{\Gamma} \right)^2 = 900. \quad (4.15)$$

Mais pour notre problème, nous allons montrer que ce sont les paramètres  $\varepsilon$ ,  $\Gamma$  et  $\Gamma_\chi$  qui sont les plus pertinents. Avec les paramètres de référence,  $L = 65 \mu\text{m}$  (et  $Ra = 470$ ), donc  $b$  est suffisamment petit pour prévenir les instabilités de Rayleigh-taylor. Les résultats seront présentés pour des variations autour des paramètres adimensionnés présentés précédemment.



## Chapitre 5

# Étude des paramètres de modélisation

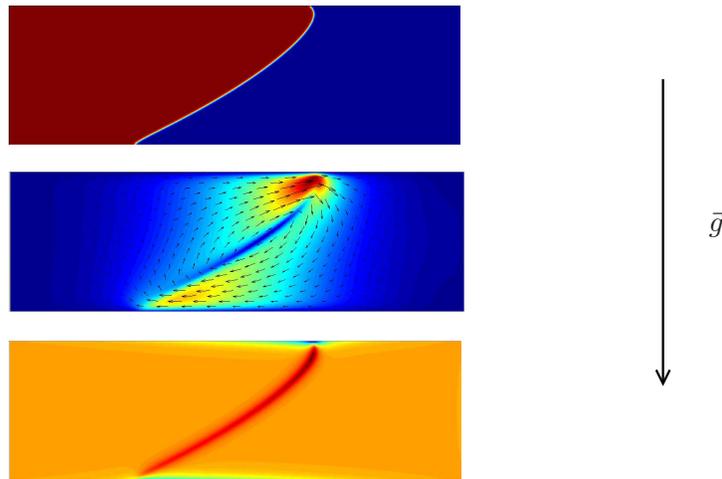


FIG. 5.1: *Champs de concentration du produit, de vitesse et de rotationnel obtenus par simulation numérique pour une cellule dont l'axe est perpendiculaire par rapport à la gravité.*

La figure FIG.5.1 est un exemple caractéristique des champs de concentration et de vitesse qu'on peut obtenir. Dans le cas présenté, la cellule est horizontale, c'est à dire que son axe est perpendiculaire par rapport à la gravité. Les paramètres adimensionnés valent :  $\varepsilon = 1.55$ ,  $\Gamma = 10$  et  $\Gamma_\chi = 115$ . L'image du haut représente le champ de concentration avec le produit en rouge à gauche et le réactif en bleu à droite. On peut observer une tête bombée en haut, là où le fluide et le front de concentration sont co-courants, puisque le produit plus léger passe au-dessus du réactif plus lourd. Le front présente ensuite une très légère courbure et se termine à la paroi de façon quasiment linéaire. À cet endroit le fluide et le front sont à contre-courants : le réactif plus lourd passe sous le produit tandis que le front avance toujours du produit vers le réactif. On pourrait donc observer un point de rebroussement s'il n'y avait pas la paroi, comme il a été observé dans un écoulement sinusoïdal [28]. Le champ de vitesse se présente comme un rouleau autour du front (image du milieu). Dès qu'on s'éloigne du front, le champ est très rapidement nul. On peut remarquer qu'il est également nul sur le front et qu'il cisaille autour du front, comme le montre le champ de rotationnel en bas. Nous allons étudier dans ce chapitre l'influence des paramètres de nos modèles numériques sur la propagation du front de réaction chimique.

## 5.1 Mesures effectuées

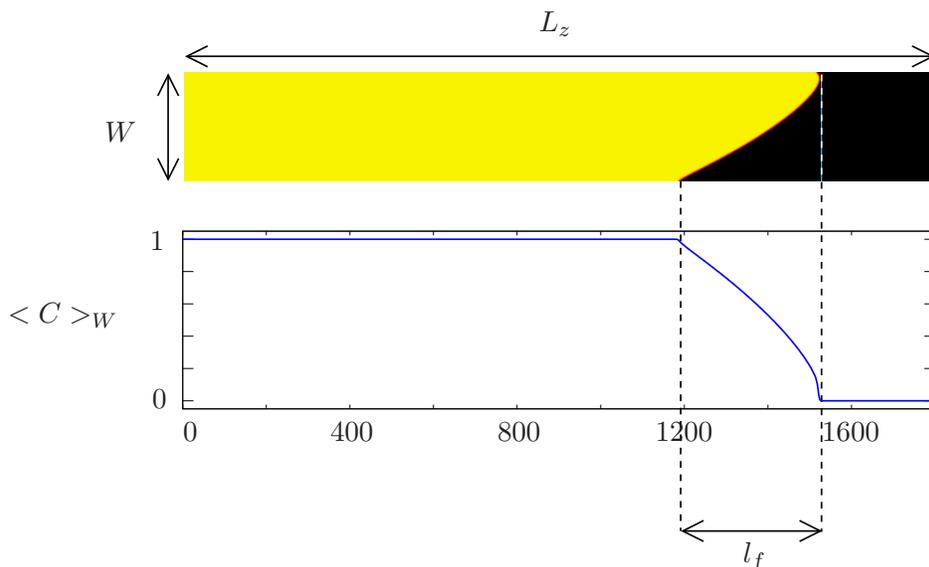


FIG. 5.2: *Champ de concentration stationnaire dans une cellule de Hele-Shaw (en haut) de largeur  $W$  et de longueur  $L_z$ , et profil de concentration (en bas) moyenné sur la largeur  $W$ . Pour mesurer la largeur du front  $l_f$ , on moyenne le champ sur la largeur de la cellule  $W$ , puis on mesure la distance séparant les concentrations  $\langle C \rangle = 0.99$  et  $\langle C \rangle = 0.01$ .*

On mesure la largeur du front  $l_f$  en moyennant la concentration sur la largeur de la cellule  $W$  (FIG.5.2), puis en mesurant la distance séparant les concentrations moyennes  $\langle C \rangle = 0.99$  et  $\langle C \rangle = 0.01$  au cours du temps. La dérivée en temps de la position de la concentration moyenne  $\langle C \rangle = 0.5$  permet de mesurer la vitesse du front  $V_f$ .

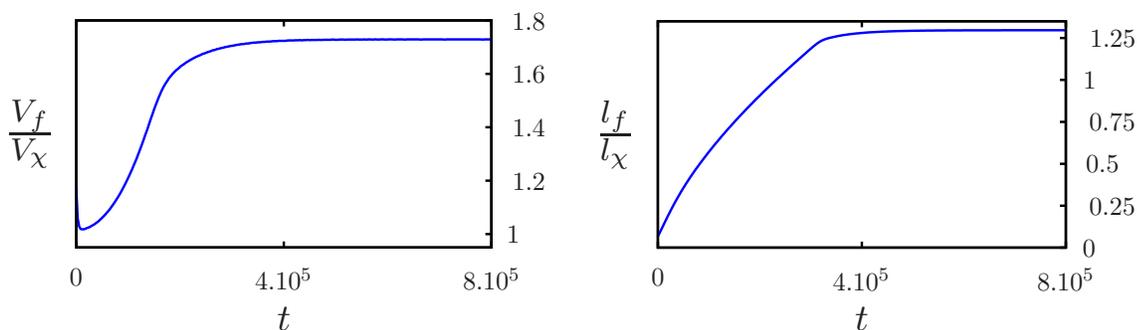


FIG. 5.3: *Convergence des vitesse et largeur du front de réaction chimique.*

En traçant la vitesse où la largeur en fonction du temps, on observe très nettement un plateau, zone pour laquelle la vitesse ou la largeur a convergé (FIG.5.3). Le critère de convergence retenu est le suivant :

$$\left| \frac{\partial V_f}{\partial t} \right| < 10^{-8} V_f. \quad (5.1)$$

## 5.2 Influence du coefficient de Brinkmann

Pour tester l'influence du coefficient de Brinkmann, nous avons fait varier  $\beta$  sur  $[0.5 : 1.4]$  (toutes les valeurs trouvées dans la littérature sont incluses dans cet intervalle). On a tracé sur la FIG.5.4 la vitesse de l'état final  $V_f$  normalisée par la vitesse  $V_\chi$  en fonction de  $\beta$ . Les variations de la vitesse du front de réaction chimique ne sont pas supérieures à 5%. De plus, la forme du front ne change que très peu. Nous avons donc pris la valeur donnée dans [56], à savoir  $\beta = 12/\pi^2 \simeq 1.216$ , tout en sachant que la valeur exacte importe peu.

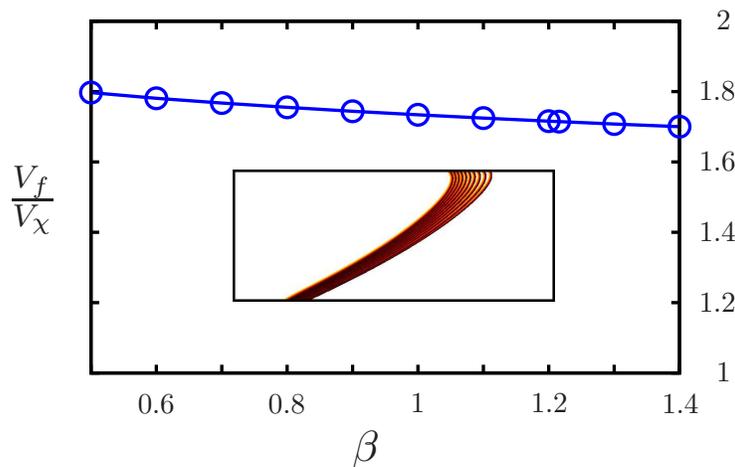


FIG. 5.4: Profils obtenus pour différentes valeurs du coefficient de Brinkmann (4.7) lorsque la forme stationnaire est atteinte : à gauche  $\beta = 1.4$ , à droite  $\beta = 0.5$ . Il y a un pas de 0.1 pour  $\beta$  entre chaque profil. Chaque image a été prise au même instant. La vitesse varie très peu lorsque  $\beta$  varie. Le profil est modifié principalement sur le haut de la cellule, où le fluide et la réaction vont dans le même sens. On a choisi  $\frac{\pi^2}{12} \simeq 1.21$ .

## 5.3 Influence des conditions aux limites

Les conditions aux limites permettent de mesurer l'effet des parois sur la vitesse et la largeur du front de réaction chimique. Nous avons regardé les différences entre des conditions aux limites non-glissantes et des conditions aux limites glissantes pour trois largeurs de cellule différentes, avec  $\Gamma = 5$ ,  $\Gamma = 10$  et  $\Gamma = 20$ . Les différents fronts obtenus sont représentés sur la FIG.5.5 : la "tête" du front est plus courbé pour les conditions non-glissantes, pour lesquelles la vitesse est nulle à la paroi que pour les conditions glissantes, pour lesquelles seule la composante de la vitesse perpendiculaire à la paroi est nulle quelque soit la largeur de la cellule. Sur la "tête" du front, l'écoulement et la réaction vont dans la même direction, on parle de propagation co-courante. Dans le cas où la vitesse est nulle à la paroi, le front se déforme pour avoir une vitesse stationnaire. La déformation est moins forte lorsque la vitesse n'est pas nulle à la paroi.

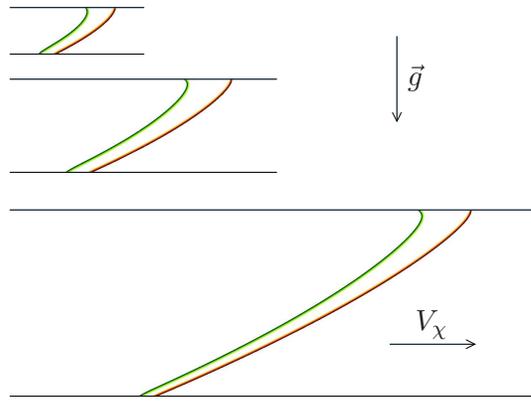


FIG. 5.5: Aspect et position du front de réaction pour des conditions aux limites non-glissantes, à gauche en vert, et glissantes, à droite en rouge pour  $\Gamma = 5$  en haut,  $\Gamma = 10$  au milieu et  $\Gamma = 20$  en bas. La “tête” du front est plus courbée pour les conditions non-glissantes, pour lesquelles la vitesse est nulle à la paroi que pour les conditions glissantes, pour lesquelles seule la composante de la vitesse perpendiculaire à la paroi est nulle.

Sur la FIG.5.6, on a tracé les vitesses de l’état final  $V_f$  normalisées par  $V_x$  pour  $\Gamma = 5$  en vert,  $\Gamma = 10$  en bleu et  $\Gamma = 20$ . Les conditions non-glissantes sont en trait plein, et les glissantes en pointillé. On observe de façon non surprenante que la vitesse est systématiquement plus grande pour les conditions glissantes ( $\simeq 10\%$ ). On peut observer que cette différence est légèrement plus petite lorsque la cellule est plus grande, ce qui est prévisible puisque l’influence des parois est moins importante lorsque la cellule est plus grande. Nous avons choisi des conditions aux limites non-glissantes car pour le fluide, la vitesse est nulle aux parois. De plus, la valeur que nous avons choisie pour le coefficient de Brinkmann a été calculée pour des conditions non-glissantes.

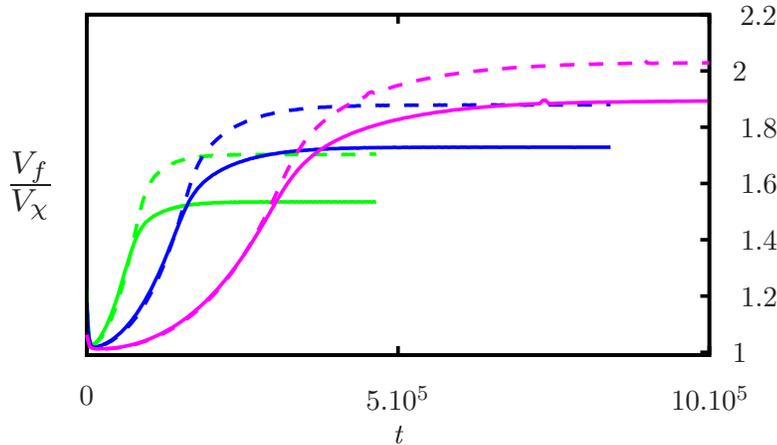


FIG. 5.6: Comparaison de la convergence des vitesses pour deux conditions aux limites, bounce-back en trait plein et glissantes en pointillés, et pour trois largeurs de cellule différentes :  $\Gamma = 5$  en vert,  $\Gamma = 10$  en bleu et  $\Gamma = 20$  en magenta. Pour chaque rapport d’aspect, la vitesse est environ plus grande de 10% pour les conditions glissantes.

## 5.4 Influence des conditions initiales

On peut également se poser la question de l'influence du choix de la concentration initiale sur le temps de convergence de la vitesse ou de la largeur. On peut effectivement penser que si la forme du front de réaction initial est proche de celle de l'état stationnaire, la vitesse et la largeur du front convergeront plus vite.

Nous avons commencé par comparer les convergences du problème stabilisé par gravité et du problème sans gravité : les états finaux sont les mêmes, il s'agit d'un front stationnaire plat de vitesse  $V_f = V_\chi$ . On peut effectivement observer sur la FIG.5.7 que la vitesse  $V_f$  normalisée par  $V_\chi$  converge vers 1 plus rapidement dans le problème avec gravité (courbe du haut) que dans le problème sans gravité (courbe du milieu).

Nous avons ensuite fait le test pour une cellule dont l'axe a un angle de  $45^\circ$  avec la gravité puisque pour cet angle, le front de l'état final est quasiment horizontal par rapport à la gravité (FIG.5.7(g)). Les deux initialisations sont un front perpendiculaire à l'axe  $z$  de la cellule (FIG.5.7(f)), et un front horizontal par rapport à la gravité (FIG.5.7(e)). Mais pour ces deux cas, la vitesse (et la largeur non présentée) convergent à la même vitesse. Le temps pour arriver à l'état stationnaire ne semble dépendre que de la chimie, et pas de la gravité ce qui est contradictoire avec le résultat précédent. Il y a cependant une différence importante avec le premier exemple : dans le second cas, l'état final n'est pas le même que celui qu'on aurait sans chimie pour deux fluides de densité différente placés l'un au dessus de l'autre dans une cellule inclinée de  $45^\circ$ . L'état initial n'influençant donc pas l'état final, nous utiliserons un état initial perpendiculaire à l'axe de la cellule quelque soit l'angle.

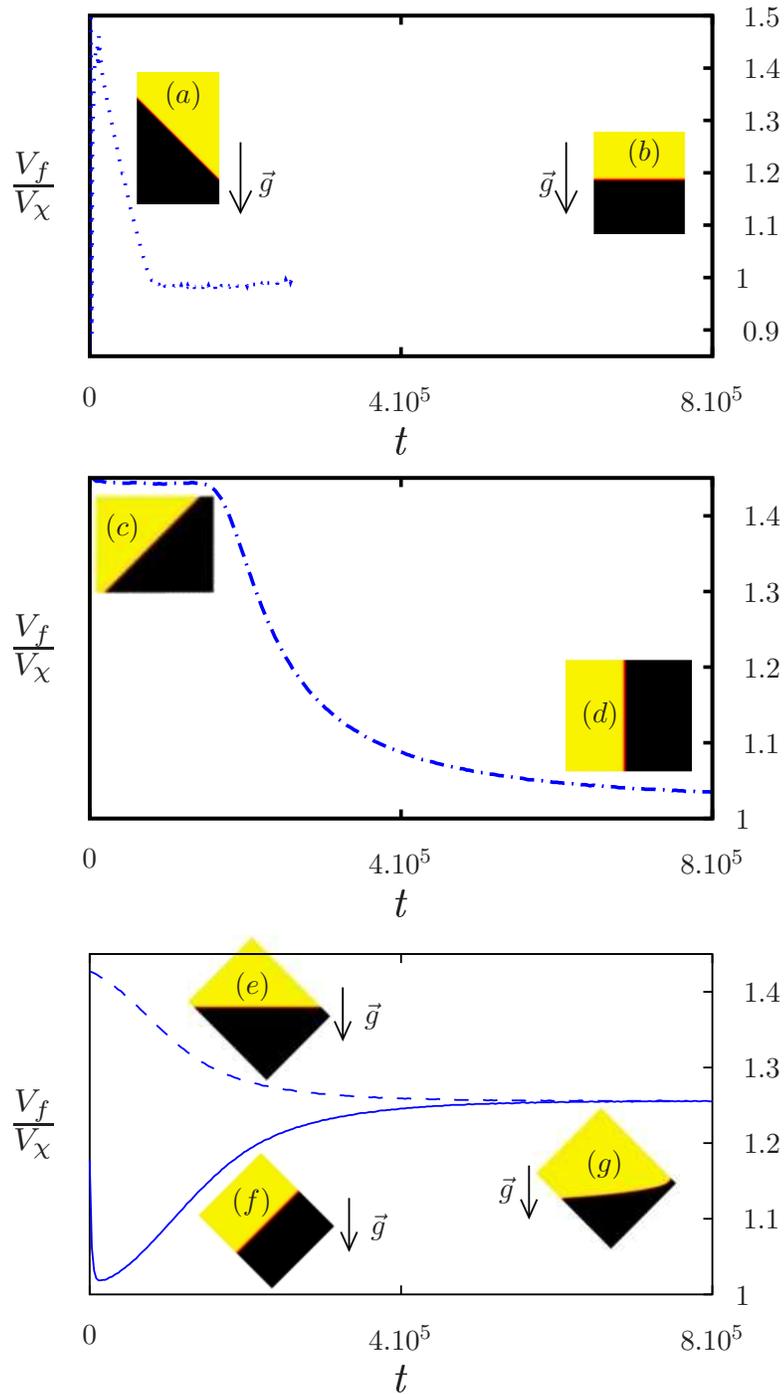


FIG. 5.7: Influence de l'initialisation de la concentration du produit sur la convergence de la vitesse du front de réaction chimique : en pointillés ( $\cdots$ ), l'initialisation (a) est très différente de l'état final (b) pour un système stabilisé par la gravité, les traits ( $-\cdot-$ ) correspondent également à un état initial (c) différent du final (d) mais pour un système sans gravité. Enfin, pour la courbe en tirets ( $--$ ) le fluide léger (produit) a été initialisé au dessus du fluide lourd (réactif) (e), et en trait plein ( $-$ ) le front a été initialisé perpendiculaire à l'axe  $z$  de la cellule (f) pour un même état final (g).

## 5.5 Conclusion

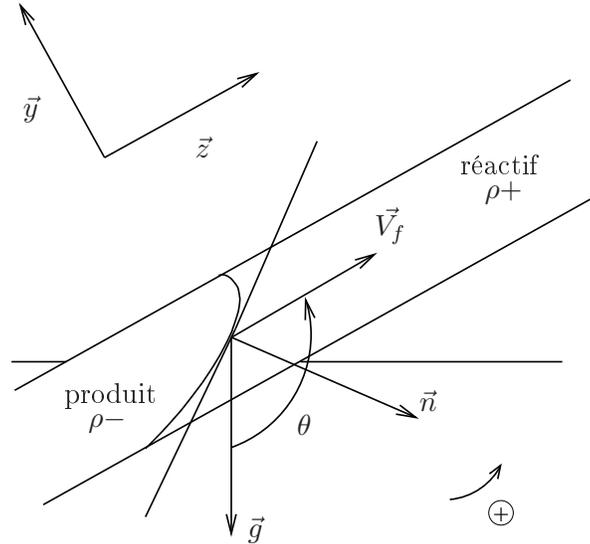


FIG. 5.8: Schéma de définition des angles et directions de la cellule : on a représenté un front de réaction auto-catalytique 2D dans son état stationnaire. Le réactif est plus lourd que le produit.  $\vec{n}$  est la direction perpendiculaire au front. C'est la direction de propagation de la réaction chimique, qui n'est pas la même que la direction de propagation du front.  $V_f$  est la vitesse du front. Le front se propage dans la direction  $z$  de la cellule.  $\vec{g}$  est le vecteur gravité. On définit l'angle  $\theta$  entre la direction de propagation et la direction de la gravité.  $\theta$  prendra les valeurs comprises entre  $0^\circ$  et  $180^\circ$ .

Notre problème consiste à modéliser une cellule de Hele-Shaw dont l'épaisseur  $b$  est très petite devant la largeur  $W$  et la longueur de cellule  $L_z$  par une cellule 2D de dimension  $W \times L_z$ . Nous utilisons pour cela l'équation NSD avec un coefficient de Brinkmann  $\beta = 12/\pi^2$ . Nous modélisons également la réaction chimique IAA en résolvant l'équation CDR avec un coefficient de diffusion égal à celui calculé pour un écoulement de Poiseuille dans le chapitre 3. Nous étudions l'influence des paramètres  $\varepsilon = V_g/V_\chi$ ,  $\Gamma = W/b$ ,  $\Gamma_\chi = W/l_\chi$ , ainsi que le paramètre  $\theta$  qui définit l'angle entre la direction de propagation et la direction de la gravité (FIG.5.8). L'étude de ce dernier paramètre a déjà été menée dans des tubes [38], mais pas, à notre connaissance, dans une cellule de Hele-Shaw dont le rapport d'aspect engendre des phénomènes inexistant dans des tubes. Nous avons mesuré  $V_f$ , la vitesse de l'état final du front, et  $l_f$  la largeur de cet état final.

Le champ de concentration est initialisé par une marche, et le front de vitesse est nul partout, et nous avons utilisé des conditions aux limites non-glissantes pour le fluide et la concentration.



## Chapitre 6

# Étude des paramètres physiques

### 6.1 Comparaison avec les expériences

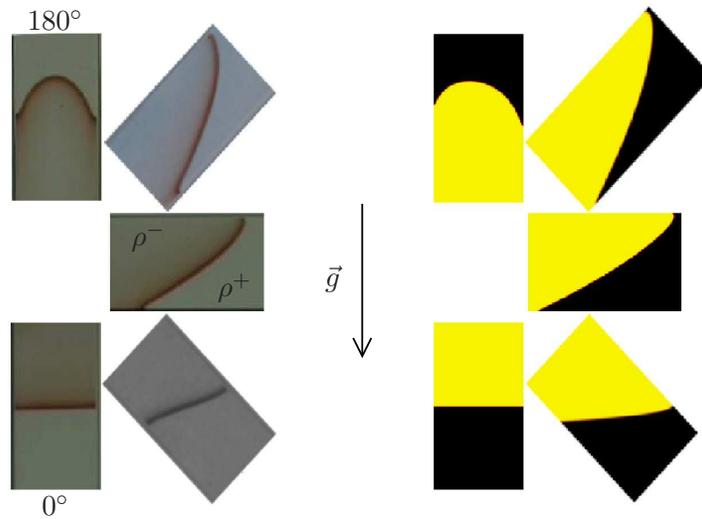


FIG. 6.1: *Comparaison qualitative des résultats expérimentaux et numériques : les fronts stationnaires expérimentaux sont à gauche et les simulations à droite. Les paramètres des simulations sont les mêmes que ceux des expériences :  $b = 0,4 \text{ mm}$ ,  $W = 8 \text{ mm}$ ,  $\frac{\delta\rho}{\rho} = 1,5 \cdot 10^{-4}$ ,  $V_{\chi} = 11,51 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $\eta = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$  et  $D_0 = 2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Le produit apparaît en jaune et le réactif en noir. Pour les expériences, le front apparaît en marron et laisse une traînée légèrement marron dans le produit. Les angles utilisés sont de bas en haut :  $\theta = 0^\circ, 45^\circ, 90^\circ, 135^\circ$  et  $180^\circ$ .*

Nous avons dans un premier temps effectué une comparaison qualitative des résultats. Sur la FIG.6.1 : les fronts stationnaires expérimentaux sont à gauche et les simulations à droite. Les paramètres des simulations sont les mêmes que ceux des expériences :  $b = 0,4 \text{ mm}$ ,  $W = 8 \text{ mm}$ ,  $\frac{\delta\rho}{\rho} = 1,5 \cdot 10^{-4}$ ,  $V_{\chi} = 11,51 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $\eta = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$  et  $D_0 = 2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Le produit apparaît en jaune et le réactif en noir. Pour les expériences, le front apparaît en marron et laisse une traînée légèrement marron dans le produit. Les angles utilisés sont de bas en haut :  $\theta = 0^\circ, 45^\circ, 90^\circ, 135^\circ$  et  $180^\circ$ . Sans force extérieure, le front de réaction se déplace du produit vers le

réactif à la vitesse chimique  $V_\chi$  (2.15) avec une interface plane. Sa largeur vaut environ  $9l_\chi^1$  (2.14). C'est le cas de  $\theta = 0^\circ$  : le réactif plus lourd que le produit est en dessous : les effets de gravité sont stabilisants pour le système. Dès que  $\theta$  augmente, les courants gravitaires induisent un écoulement co-courant en haut de la cellule, et un écoulement contre-courant en bas, et le front se déforme. Il adapte sa forme et sa vitesse aux nouvelles conditions extérieures pour trouver de nouveau un état stationnaire. L'extension du front augmente avec  $\theta$ , puis diminue lorsque  $\theta$  devient trop grand. On observe un bon accord entre les formes de front expérimentales et numériques. Mais au bas de la cellule, il existe une courbure expérimentale qu'on ne reproduit pas numériquement. À cet endroit le fluide est à contre-courant par rapport à la direction de propagation du front de réaction. Il peut s'agir d'une mauvaise modélisation de l'effet du fluide à contre courant sur la chimie. C'est la même chose pour  $\theta = 180^\circ$  : le raccord au bord de la cellule est plus fin numériquement que pour les expériences. La forme du front est tout de même bien modélisée par la simulation.

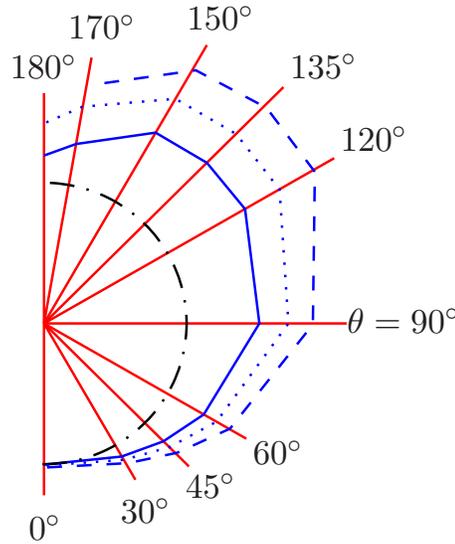


FIG. 6.2: Influence de la largeur  $W$  de la cellule en coordonnées polaires : la vitesse du front  $V_f$  normalisée par la vitesse chimique  $V_\chi$  est tracée en fonction de  $\theta$  ( $r = \frac{V_f(\theta)}{V_\chi}$ ) pour trois largeurs différentes : 2 mm (—), 4 mm (···), 8 mm (---).  $r = 1$  (-·-·-) correspond à  $V_f = V_\chi$  pour comparaison.

La figure FIG.6.2 montre les résultats obtenus pour trois valeurs de  $\Gamma = 5, 10,$  et  $20$  avec l'épaisseur  $b$  constante. On a tracé, en coordonnées polaires la vitesse du front  $V_f$  normalisée par la vitesse chimique  $V_\chi$  en fonction de l'angle  $\theta$  compris entre  $0^\circ$  et  $180^\circ$ . Pour  $\theta = 0^\circ$ ,  $V_f = V_\chi$  quelle que soit la valeur de  $\Gamma$ . La vitesse du front  $V_f$  augmente avec l'angle  $\theta$  et passe par un maximum compris entre  $120^\circ$  et  $150^\circ$ . La valeur de ce maximum augmente avec  $\Gamma$ , de la même façon que  $V_f$  pour un angle  $\theta$  donné. Cette représentation permet une comparaison avec Nagypal & al [38], qui observent les mêmes tendances, avec notamment un maximum dans l'intervalle  $[130^\circ 150^\circ]$ .

<sup>1</sup>En mesurant la distance entre la concentration  $C = 0.99$  et  $C = 0.01$ , on trouve un facteur 9 avec  $l_\chi$ .

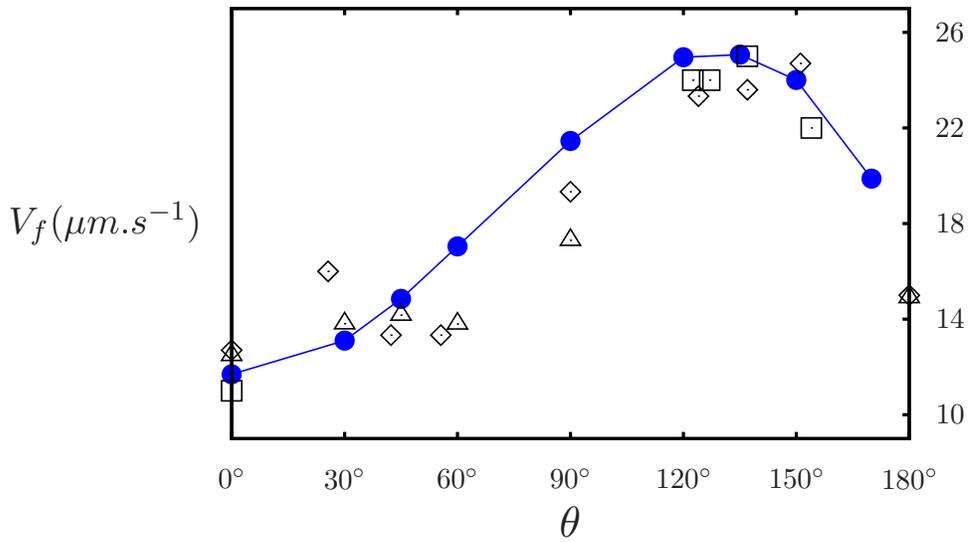


FIG. 6.3: Comparaison quantitative des résultats expérimentaux et numériques. Pour la même série de paramètres ( $b = 0,4\text{ mm}$ ,  $W = 8\text{ mm}$ ,  $\frac{\delta\rho}{\rho} = 1,5 \cdot 10^{-4}$ ,  $V_x = 11,51\ \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $\eta = 1,1 \cdot 10^{-3}\text{ Pa}\cdot\text{s}$  et  $D_0 = 2 \cdot 10^{-10}\text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ) nous avons comparés les mesures numériques de la vitesse du front ( $\bullet$ ) avec les mesures de plusieurs séries d'expériences ( $\Delta$   $\square$   $\diamond$ ). Sur ce graphe, la vitesse du front en  $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  est tracée en fonction de  $\theta$  : les expériences et les simulations donnent un maximum pour  $\theta$  compris entre  $120^\circ$  et  $150^\circ$  [38, 40].

Nous avons également réalisé une comparaison quantitative de nos résultats avec des expériences réalisées au laboratoire (FIG.6.3). Les vitesses mesurées ont été tracées en fonction de l'angle. Les symboles ouverts représentent les expériences (un symbole pour une série), et les symboles fermés reliés par une ligne, les résultats numériques. On peut observer un bon accord. On peut remarquer que pour une même série, il y a une grande dispersivité des points expérimentaux, ce qui est fréquent avec ce genre de réaction chimique. Une étude numérique devrait donc être plus appropriée pour une étude paramétrique.

## 6.2 Champs de vitesse

On peut définir deux comportements particuliers du fluide lorsque l'axe de la cellule est colinéaire à la gravité : pour  $\theta = 0^\circ$ , le fluide est au repos tandis que lorsque  $\theta = 180^\circ$  (FIG.6.4, à droite), on observe deux rouleaux contrarotatifs [20, 53] : le fluide est co-courant à la réaction au milieu de la cellule, et contre-courant près des parois. Lorsque  $\theta$  est compris entre ces deux valeurs (FIG.6.4, à gauche pour les angles  $\theta = 45^\circ$ ,  $90^\circ$  et  $135^\circ$  respectivement de haut en bas), on observe un seul rouleau, avec un écoulement co-courant en haut de la cellule et contre-courant en bas. Le dégradé de gris représente l'intensité de la vitesse du fluide : plus il est clair, plus la vitesse est élevée. On observe que dès qu'on s'éloigne du front, la vitesse devient quasi nulle : le front peut être assez proche des conditions d'entrée et de sortie sans être perturbé. On voit que la vitesse est plus importante lorsque  $\theta = 135^\circ$ .

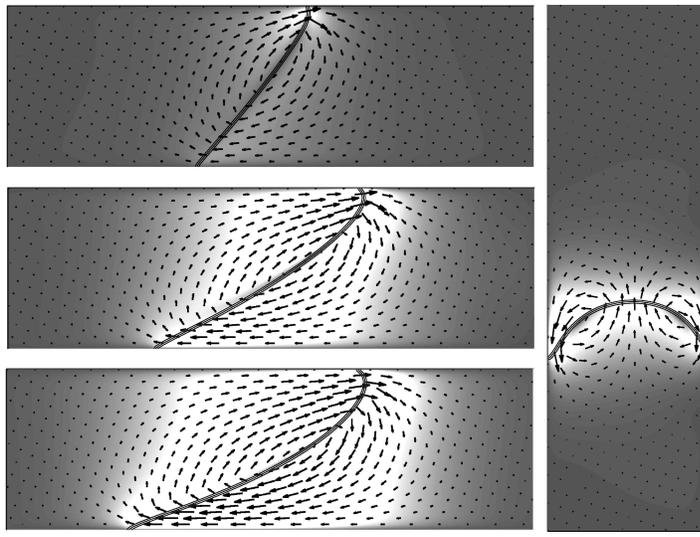


FIG. 6.4: *Effet du contraste de densité sur la vitesse du fluide. À gauche, de haut en bas,  $\theta = 45^\circ, 90^\circ$  et  $135^\circ$ . À droite,  $\theta = 180^\circ$ . Le dégradé de gris représente l'intensité de la vitesse du fluide. Plus il est clair, plus la vitesse est élevée. Les lignes sont les isocontours de valeur  $C = 0.1, 0.5$  et  $0.9$ .*

### 6.3 Régime eikonal

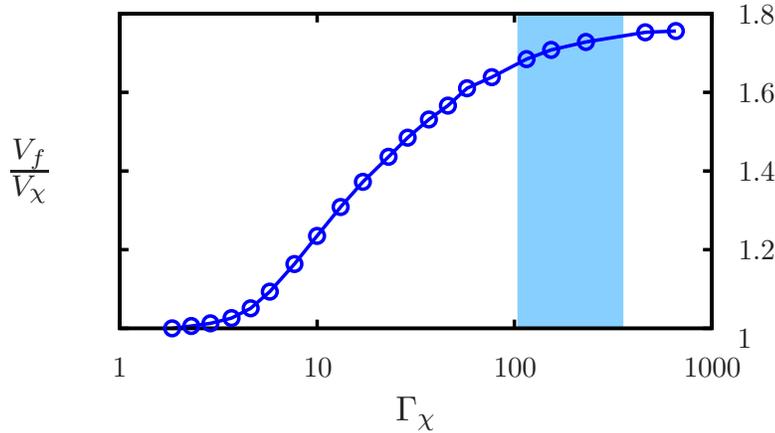


FIG. 6.5: *Vitesse du front  $V_f$  normalisée par  $V_\chi$  en fonction de  $\Gamma_\chi$ . Les points numériques sont reliés par une courbe qui montre la transition entre le régime de Taylor pour les faibles  $\Gamma_\chi$  et le régime eikonal pour les grands  $\Gamma_\chi$ . Les expériences et les simulations présentées sont dans la zone bleutée, donc en régime eikonal.*

Nous avons vu dans le chapitre 2, il y a deux régimes asymptotiques : le régime de mélange pour une largeur chimique  $l_\chi$  grande, et le régime eikonal pour un front infiniment fin. Dans notre modèle, nous avons un régime de mélange dans l'épaisseur car  $b \simeq l_\chi$ . Cependant dans la largeur, on peut trouver les deux régimes suivant la valeur du paramètre  $\Gamma_\chi = W/l_\chi$ . Nous avons donc fait varier ce paramètre pour  $\Gamma = 10$  et  $\varepsilon = 1.6$ , et les résultats sont présentés sur la FIG.6.5. Lorsque  $\Gamma_\chi \rightarrow 0$  la gravité ne joue plus, et donc en l'absence d'écoulement, on retrouve la vitesse chimique  $V_\chi$ . À l'opposé pour les grandes valeurs de  $\Gamma_\chi$ ,  $V_f$  tend vers un maximum (régime eikonal). Nos simulations se situant proches de cette zone,  $\Gamma_\chi$  nos résultats

ne doivent dépendre que faiblement de  $\Gamma_\chi$ .

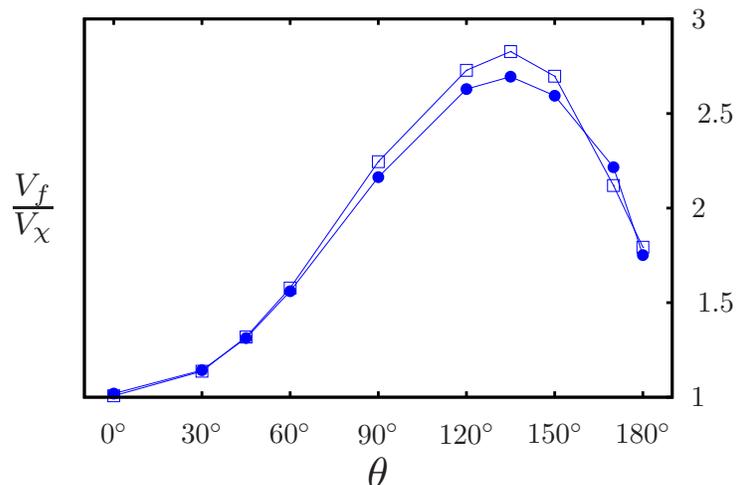


FIG. 6.6: Pour la courbe représentée par des carres, la largeur chimique  $l_\chi$  a été multipliée par deux. On obtient deux courbes quasiment confondues avec les mêmes  $\epsilon$  et  $\Gamma$ , et tous les autres paramètres qui varient. Nous avons vu que dans le régime eikonal,  $\Gamma_\chi$  ne joue pas beaucoup, ce qui est confirmé surtout pour les petits et pour les grands angles.

Cette assertion est confirmée par la FIG.6.6 : nous avons tracé  $V_f/V_\chi$  en fonction de  $\theta$  pour deux valeurs de  $\Gamma_\chi = 120$  (●) et  $\Gamma_\chi = 230$  (□) pour  $\epsilon = 3$  et  $\Gamma = 10$ , et les courbes sont quasiment confondues. Ce comportement contraste avec celui obtenu dans un écoulement de Stokes pour lequel une observation de la vitesse est observée avec la distance entre les parois non-glissantes. Cependant dans cette étude,  $\Gamma_\chi$  varie entre 5 et 20, ce qui correspond à un régime intermédiaire. Dans le régime eikonal, qui s'applique lorsque la largeur du front est

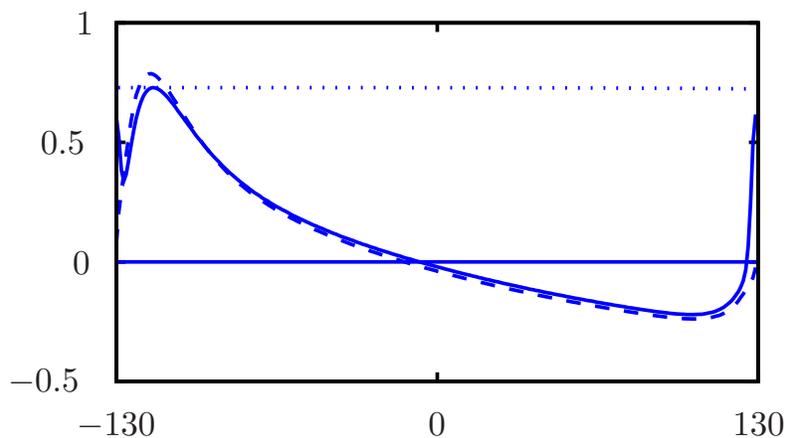


FIG. 6.7: Profil de vitesse typique dans le plan de la cellule Hele-Shaw : vitesse du front normale au front  $\frac{\vec{v}_{inter f} \cdot \vec{n}}{V_\chi}$  (—) et vitesse du fluide normale au front  $\frac{U \cdot \vec{n}}{V_\chi}$  (- -) en fonction de la coordonnée  $y$ . Les deux quantités sont très proches comme le prévoit le régime eikonal. En pointillé ( $\dots$ ), il s'agit de la vitesse de l'état stationnaire  $V_f$ . Lorsque la vitesse du fluide est maximum,  $V_f \cdot \vec{n} = V_f$ .  $\epsilon = 1.6$ ,  $\Gamma = 10$  et  $\Gamma_\chi = 230$ .

petite devant l'échelle de la déformation, l'équation moyenne de convection-diffusion-réaction

peut être remplacée par l'équation eikonale :

$$\vec{V}_{interface} \cdot \vec{n} = U \cdot \vec{n} + V_\chi + D(U)\kappa \quad (6.1)$$

avec  $\vec{V}_{interface}$  la vitesse locale de propagation du front sur l'interface. Dans ce régime, la forme du front est liée à la vitesse du front par cette équation eikonale. La FIG.6.7 montre un profil typique de la vitesse normale du front,  $\vec{V}_{interface} \cdot \vec{n} - V_\chi$  et de la vitesse normale du fluide,  $U \cdot \vec{n}$ . Les courbes sont quasiment confondues, et on peut simplifier l'équation eikonale en négligeant la courbure du front. Cette dernière est cependant responsable de la différence de 8% observée là où la vitesse du fluide est maximale. On peut remarquer que la vitesse du front  $V_f$  correspond au maximum de  $\vec{V}_{interface} \cdot \vec{n}$ . Ceci indique que le front est normal à l'axe  $z$  de la cellule au maximum de vitesse. Avec cette équation simplifiée, la vitesse du front peut être estimée à partir de la vitesse du fluide par  $V_f \simeq V_\chi + \max(U \cdot \vec{n})$ . Bien que ce maximum de vitesse soit fonction de  $V_g$ , les simulations numériques sont nécessaires pour le mesurer. Une autre façon d'estimer  $V_f$  est de mesurer l'angle  $(\sin \varphi) = \vec{n} \cdot \vec{z}$  là où  $U \cdot \vec{n}$  s'annule sur le front :  $V_f = V_\chi / \sin \varphi$ . On peut approximer grossièrement  $\varphi$  en supposant que le front peut-être considéré comme une droite. On a alors  $\tan \varphi \simeq W/E$ , avec  $E$  l'extension du front ( $E = l_f$ ). On obtient ainsi :

$$V_f \simeq \frac{V_\chi}{\sin\left(\arctan\left(\frac{W}{E}\right)\right)} = V_\chi \sqrt{1 + \frac{W^2}{E^2}}. \quad (6.2)$$

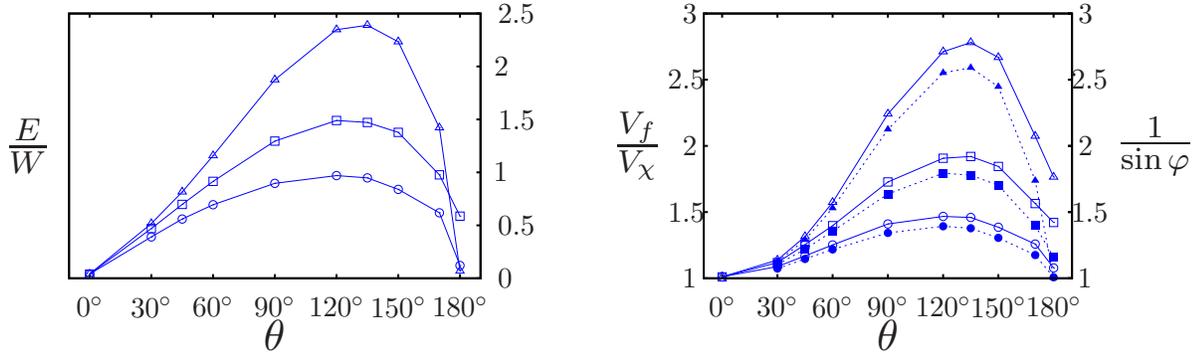


FIG. 6.8: À gauche, l'extension  $E$  du front réaction chimique normalisée par la largeur de la cellule  $W$  est tracée en fonction de  $\theta$ . À droite,  $V_f/V_\chi$  (symboles ouverts) en fonction de  $\theta$  est comparé à l'estimation obtenue d'après l'équation eikonale simplifiée (6.2). Les paramètres sont :  $\Gamma_\chi = 230$ ,  $\Gamma = 10$  et  $\varepsilon = 0.8(\circ)$ ,  $1.6(\square)$  et  $3.2(\triangle)$ .

Nous avons tester ce modèle sur nos mesures de l'extension et de la vitesse de front (FIG.6.8) : les courbes représentant  $E/W$  (à droite) en fonction de l'angle et celles représentant  $V_f/V_\chi$  en fonction de l'angle ont des allures très similaires. De plus l'équation (6.2) donne un assez bon résultat (en pointillé sur les courbes de gauche). On a donc une relation simple entre la vitesse et l'extension dans le régime eikonale. Nous présenterons donc les mesures de vitesse dans la suite de ce chapitre.

## 6.4 Influence de la gravité

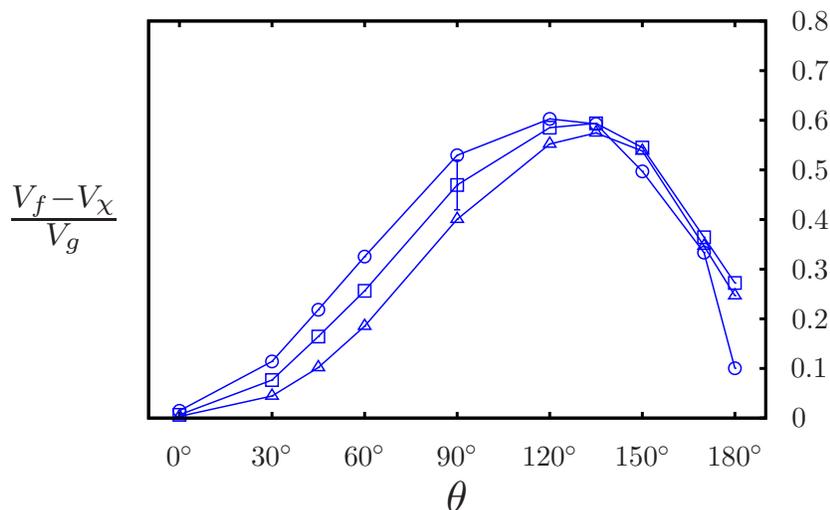


FIG. 6.9: Pour ces trois courbes, il y a trois valeurs de  $\delta\rho$  différentes. On a  $\Gamma$  constant, et  $\epsilon$  qui varie. Si on prend la différence entre  $\vec{V}_f \cdot \vec{n}$  et  $V_\chi$ , et qu'on normalise par la vitesse de Darcy, les courbes se confondent lorsque  $\theta > 90^\circ$ . Les paramètres sont  $\Gamma_\chi = 230$ ,  $\Gamma = 10$  et  $\epsilon = 0.8(\circ)$ ,  $1.6(\square)$  et  $3.2(\triangle)$ .

On peut observer sur la FIG.6.8 que l'extension  $E$  et la vitesse  $V_f$  augmentent fortement avec le paramètre mesurant la gravité  $\epsilon$ . La seconde figure suggère que  $(V_f - V_\chi)$  varient linéairement avec  $\epsilon$ . En effet, en normalisant  $(V_f - V_\chi)$  par  $V_g$  (FIG. 6.9), les courbes se rejoignent sur une seule courbe. Cet effet est notamment fort pour les grands angles, c'est-à-dire là où la gravité joue le plus. Ce comportement va à l'encontre de celui observé par Rongy & al [43] qui observaient une loi en  $\sqrt{\epsilon}$ , tandis que nos résultats montrent que  $(V_f - V_\chi) \propto \epsilon$ . Mais leur étude porte sur un écoulement de Stokes, dans un régime intermédiaire entre le régime de mélange et le régime eikonal.

## 6.5 Influence du rapport d'aspect de la cellule

Le rapport d'aspect  $\Gamma = W/b$  est le dernier paramètre que nous avons étudié. Nous avons mesuré  $(V_f - V_\chi)/V_g$  en fonction de  $\theta$  pour trois valeurs de  $\Gamma$  différentes et pour  $\epsilon = 1.6$  et  $\Gamma_\chi = 230$  (FIG.6.10). Les trois courbes sont proches les unes des autres, surtout pour les petits angles et les grands angles. Cependant, doubler la valeur de  $\Gamma$  fait augmenter de 25% le maximum de vitesse (obtenu pour  $120^\circ < \theta < 135^\circ$ ).

Cette différence peut s'expliquer par le facteur de Brinkmann, qui joue principalement dans le voisinage des conditions aux limites. On peut le voir sur la FIG.6.11 en traçant les profils de vitesse sur le front pour différents  $\Gamma$  normalisés par  $b$  à gauche, et  $W$  à droite. Les variations spatiales de la vitesse du fluide normalisée par  $W$  sont identiques partout, sauf près de la paroi, au maximum de vitesse. Dans cette région, le coefficient  $\beta$  affecte le fluide sur une distance  $b$ . L'effet des conditions aux limites non-glissantes est ainsi caractérisé par le rapport  $b/W$ , ce qui explique le comportement observé sur la FIG.6.10.

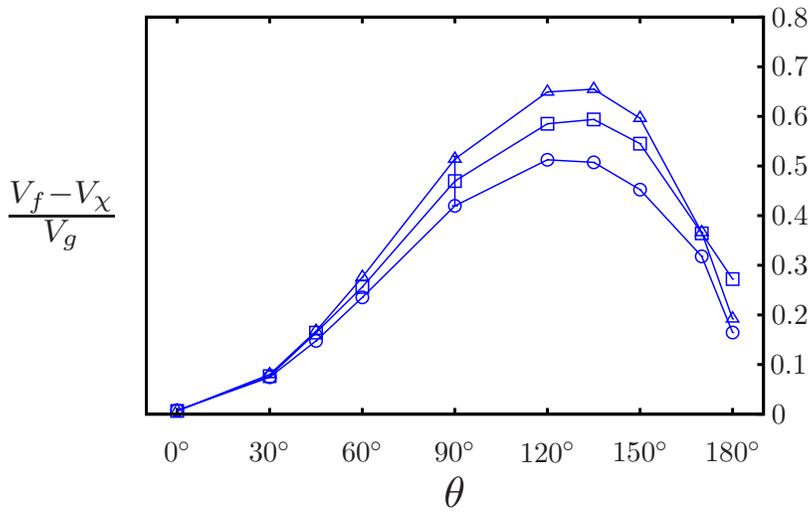


FIG. 6.10: Ici,  $\delta\rho$  varie, mais  $b$  aussi de façon à avoir  $b^2\Delta\rho$  constant. Pour chaque couple  $(\Delta\rho, b)$ , à vitesse de Darcy constante, on obtient trois courbes différentes. Cette fois les courbes se confondent lorsque  $\theta$  est petit. Les paramètres sont :  $\Gamma = 7.1(\circ)$ ,  $10(\square)$  et  $14.2(\triangle)$ .  $\Gamma_\chi = 230$  et  $\varepsilon = 1.6$  sont gardés constants.

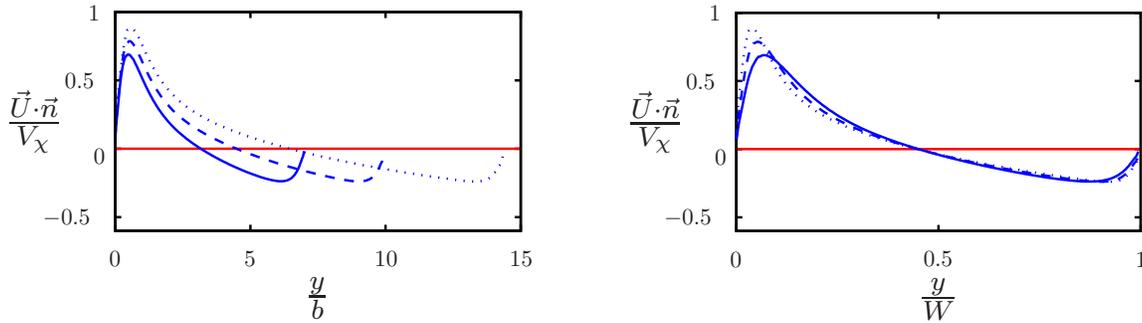


FIG. 6.11: Les profils de vitesse sont mesurés sur le front et sont tracés en fonction de  $y$  normalisés par  $b$  à gauche et  $W$  à droite. Les courbes correspondent à  $\Gamma_\chi = 7.1$  (—),  $10$  (---) et  $14.2$  (···).  $\Gamma_\chi = 230$  et  $\varepsilon = 1.6$  sont constants.

## 6.6 Conclusion

Nous avons donc analysé les effets de différence de densité entre le produit et le réactif sur la forme et la vitesse du front de réaction chimique se propageant dans une cellule de Hele-Shaw rectangulaire. Nous avons pour cela utilisé la méthode BGK sur réseau pour résoudre les équations moyennées dans l'épaisseur de la cellule pour le fluide et la concentration, c'est-à-dire l'équation de Stokes-Darcy couplée à l'équation de convection-diffusion-réaction. Nous avons observés des fronts stationnaires se propageant dans la direction de l'axe de la cellule. Nous avons montré que dans le régime de notre étude *ie* le régime eikonal, la forme locale du front est liée à la vitesse du front, ainsi que celle du fluide par l'équation eikonale. Nous avons pu en déduire une relation simple entre la vitesse et l'extension du front :

$$V_f \simeq \frac{V_\chi}{\sin \arctan \frac{W}{E}} = V_\chi \sqrt{1 + \frac{W^2}{E^2}}, \quad (6.3)$$

qui a été validée par nos mesures.

Nous avons effectué une étude paramétrique du problème en utilisant les paramètres  $\varepsilon = V_g/V_\chi$ ,  $\Gamma = W/b$  et  $\Gamma_\chi = W/l_\chi$ . La vitesse du front normalisée par la vitesse chimique s'avère être proportionnelle à  $\varepsilon$  :

$$\frac{V_f}{V_\chi} - 1 = \varepsilon G(\Gamma, \Gamma_\chi), \quad (6.4)$$

avec la fonction  $G$  qui varie de moins de 25% quand  $\Gamma$  est multiplié par 2. Ses variations sont négligeables quand  $\Gamma_\chi \gg 1$ . Ces résultats justifient l'utilisation des paramètres susmentionnés, et suggèrent un scaling de  $V_f - V_\chi$  par  $V_g$ . Nos résultats se comparent bien avec les expériences réalisées avec la réaction IAA se propageant dans un cellule de Hele-Shaw rectangulaire.



# Chapitre 7

## Propagation de la réaction dans un milieu poreux $2D$

Les milieux poreux sont des matériaux pour lesquels la phase solide, fortement imbriquée avec la phase fluide, est fixe. De manière générale, les milieux poreux sont définis par deux critères : le matériau doit contenir de petits espaces vides, les pores, le matériau doit être imperméable à un écoulement de fluide. On définit ainsi deux caractéristiques essentielles d'un milieu poreux : la porosité, soit la fraction volumique de vide du milieu, et la perméabilité qui indique l'aptitude d'un milieu poreux à être traversé par un écoulement. Ce sont deux grandeurs macroscopiques du milieu poreux. Il existe également deux paramètres importants au niveau microscopique, en particulier quand un fluide circule dans l'espace des pores : la connectivité, qui caractérise le nombre de voisins pour un pore, la présence de bras morts, et la tortuosité, qui représente le caractère non rectiligne des trajectoires. Dans ce chapitre, nous chercherons à connaître le couplage entre un écoulement et le milieu poreux à une échelle mésoscopique à partir d'une étude macroscopique. C'est donc la perméabilité qui nous intéressera.

L'étude présentée dans ce dernier chapitre s'appuie sur les travaux de thèse de Laurent Talon [50], qui a utilisé le même type de protocole dans l'étude d'un traceur passif dans un écoulement stationnaire dans un champ de perméabilité hétérogène.

### 7.1 Modélisation du poreux

Nous avons voulu regarder l'évolution du front de réaction chimique dans un milieu poreux. Nous avons en effet vu qu'un champ de vitesse peut modifier la vitesse et la forme du front de réaction. Dans ce dernier chapitre, la gravité est négligée : les fluctuations du champ de vitesse sont induites par les fluctuations du champ de perméabilité. Nous avons donc généré un milieu poreux hétérogène dont la perméabilité moyenne  $K_0$ , la longueur d'onde des hétérogénéités  $\sigma$  (écart quadratique de la distribution de perméabilité) et la longueur de corrélation  $\lambda$  sont les paramètres FIG.7.1.

Nous avons utilisé une distribution de perméabilité log-normale :

$$\ln K = \bar{f} + f' \quad (7.1)$$

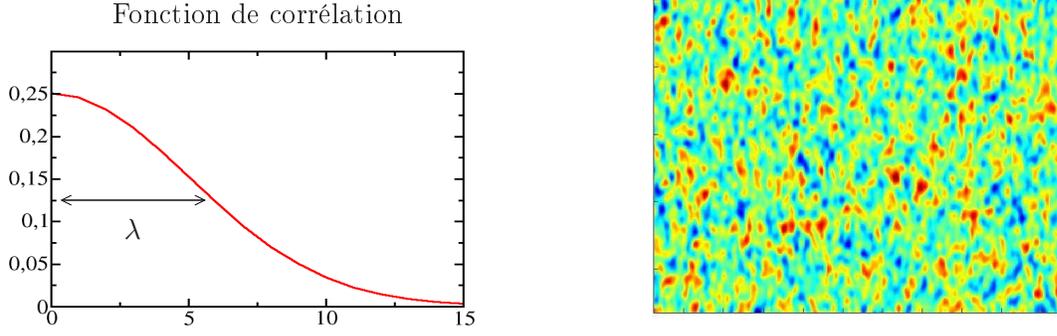


FIG. 7.1: Exemple de fonction de corrélation et de champ de perméabilité de longueur caractéristique  $\lambda \simeq 5$ , de longueur d'hétérogénéité  $\sigma = 0.5$  et de perméabilité moyenne  $K_0 = 0.33$ , c'est le logarithme du champ qui est représenté pour plus de visibilité.

avec :

$$\bar{f} = \ln K_0, \quad (7.2)$$

$$p(f') = \exp\left(-\frac{(f' - \bar{f})^2}{2\sigma^2}\right). \quad (7.3)$$

Nous avons également utilisé une fonction de corrélation gaussienne :

$$\langle f'(\vec{r} + \vec{\zeta}) f'(\vec{r}) \rangle_{\vec{r}} = \sigma^2 \exp\left(-\frac{\vec{\zeta}^2}{\lambda^2}\right). \quad (7.4)$$

Sur un réseau discret, le champ  $\ln K$  se calcule de la façon suivante :

$$f_{x,y} = \bar{f} + \frac{\sigma}{\alpha} \sum_{i_0, j_0} h_{x+i_0, y+j_0} \cdot g_{i_0, j_0}, \quad (7.5)$$

$$g_{i_0, j_0} = \exp\left(-\left(\frac{i_0^2 + j_0^2}{\delta^2}\right)\right), \quad (7.6)$$

$$\alpha = \left(\sum_{i_0, j_0} g_{i_0, j_0}^2\right)^{1/2}. \quad (7.7)$$

## 7.2 Calculs des champs de vitesse et de concentration

Pour obtenir le champ de vitesse, nous résolvons l'équation de Darcy-Brinkmann [3] :

$$\frac{1}{\rho} \vec{\nabla} P = \frac{\nu}{K} \vec{U} - \beta \nu \Delta \vec{U}, \quad (7.8)$$

en utilisant la méthode BGK [51].

Par analogie avec la modélisation 2D de la cellule de Hele-Shaw, en prenant  $\beta = \pi^2/12$ , on peut considérer ce poreux 2D comme la modélisation d'une fracture d'ouverture  $b$  hétérogène.

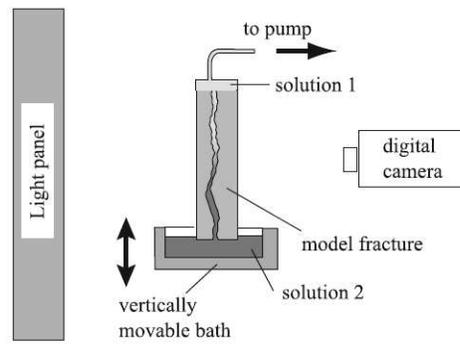


FIG. 7.2: *Montage expérimental pour l'étude d'un écoulement dans une fracture en plexiglas transparent (Harold Auradou). La fracture est en fait un champ d'ouvertures hétérogène.*

En effet, une fracture provient d'un bloc solide qui a été brisé, et dont les deux blocs résultants ont glissé l'un par rapport à l'autre. L'ouverture ainsi créée est hétérogène car la distance entre les deux parois est distribuée plus ou moins aléatoirement et dépend de la position. Des expériences ont été réalisées au laboratoire entre deux plaques de plexiglas fraisées par une fraiseuse numérique et dont la distribution est donc parfaitement connue FIG.7.2. Malheureusement, le milieu est trop grand pour qu'une comparaison quantitative soit possible avec nos simulations (problème de temps de calcul).

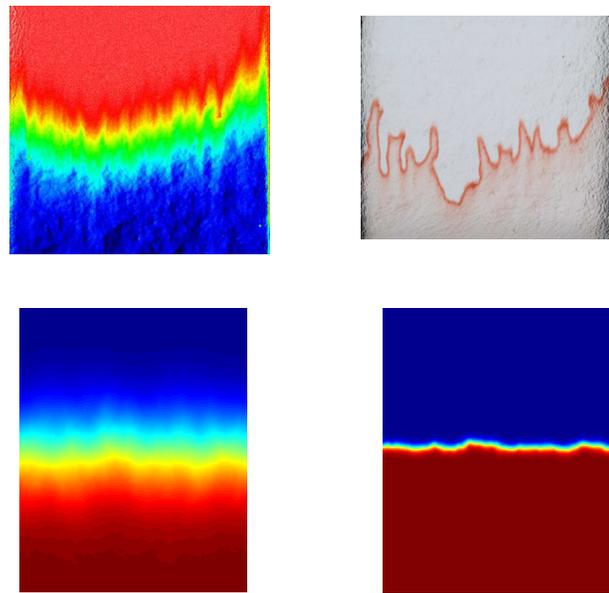


FIG. 7.3: *Exemples de champs obtenus expérimentalement (en haut) et numériquement (en bas) dans une fracture : à gauche pour le traceur, à droite pour la réaction IAA. Les hétérogénéités ne sont pas les mêmes pour l'expérience et pour le numérique, mais sont les mêmes pour le traceur et la chimie.*

On peut néanmoins remarquer les différences entre traceur passif et réaction chimique (FIG.7.3) : pour le traceur, à gauche, le front est étalé et diffus. Pour la réaction, le front est plus fin dans le détail, on voit une ligne se découper nettement au milieu des hétérogénéités.

## 7.3 Dispersion dans un milieu poreux hétérogène

### *Cas du traceur passif*

Il a été montré [19, 51] que pour un milieu hétérogène  $2D$ , le coefficient de dispersion  $D_{disp}$  est proportionnel à  $\lambda\sigma^2U_0$ . Dans le cas d'une fonction de corrélation gaussienne, ce coefficient vaut  $\sqrt{\pi}/2$ . On obtient donc :

$$D_{disp} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \lambda\sigma^2U_0. \quad (7.9)$$

### *Cas de la réaction chimique*

Par analogie avec le raisonnement effectué dans le cas d'un écoulement de Taylor, *ie* au premier ordre l'écoulement ne modifie que le coefficient de diffusion effectif, nous avons supposé que la contribution des hétérogénéités ne modifie que le coefficient de diffusion effectif. Nous avons également supposé que, dans le régime de mélange, ce coefficient était modifié de la même façon que pour un traceur passif. Nous allons donc également reprendre le coefficient de dispersion  $D_{disp}$  pour en déduire deux lois, pour  $V_f$  et pour  $l_f$ . C'est une approximation très forte, qui nous a néanmoins permis d'obtenir quelques résultats. Sous cette hypothèse, on peut donc écrire :

$$\frac{l_f}{l_\chi} = \sqrt{1 + \frac{D_{disp}}{D_0}}, \quad (7.10)$$

$$\left(\frac{l_f}{l_\chi}\right)^2 = 1 + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{\lambda\sigma^2U_0}{D_0}, \quad (7.11)$$

et

$$\frac{V_f}{V_\chi} = \varepsilon + \sqrt{1 + \frac{D_{disp}}{D_0}}, \quad (7.12)$$

$$\left(\frac{V_f}{V_\chi} - \varepsilon\right)^2 = 1 + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{\lambda\sigma^2U_0}{D_0}. \quad (7.13)$$

## 7.4 Grandeurs caractéristiques

Les paramètres de la modélisation sont rappelés sur la FIG.7.4 :

- la perméabilité  $K$ , la longueur de corrélation  $\lambda$  et la longueur d'onde des hétérogénéités  $\sigma$  pour le milieu poreux,
- la vitesse moyenne  $U_0$  pour l'écoulement,
- la vitesse chimique  $V_\chi$  et la largeur chimique  $l_\chi$  pour la réaction chimique.

Nous avons construit des paramètres sans dimension similaires à ceux étudiés précédemment :

$$\varepsilon = \frac{U_0}{V_\chi}, \quad (7.14)$$

$$\Phi = \frac{\lambda}{l_\chi}. \quad (7.15)$$

Nous avons étudié l'influence des paramètres  $\varepsilon$ ,  $\Phi$  et  $\sigma$  sur la vitesse et la largeur du front de réaction chimique.

On peut réécrire notre modèle avec ces paramètres :

$$\left(\frac{l_f}{l_\chi}\right)^2 = 1 + \frac{\sqrt{\pi}}{2}\varepsilon\Phi\sigma^2, \quad (7.16)$$

$$\left(\frac{V_f}{V_\chi} - \varepsilon\right)^2 = 1 + \frac{\sqrt{\pi}}{2}\varepsilon\Phi\sigma^2. \quad (7.17)$$

Nous avons mesuré la largeur du front de réaction ainsi que sa vitesse de la même façon que dans les chapitres précédents : la concentration  $C$  est moyennée dans la largeur  $W$  du champ de perméabilité, on repère les positions des points de concentration  $\langle C \rangle = 0.1$ ,  $\langle C \rangle = 0.5$  et  $\langle C \rangle = 0.9$ . Nous allons cependant voir qu'il est beaucoup plus difficile de définir un état final du front pour certaines valeurs des paramètres, notamment  $\Phi = \lambda/l_\chi$ .

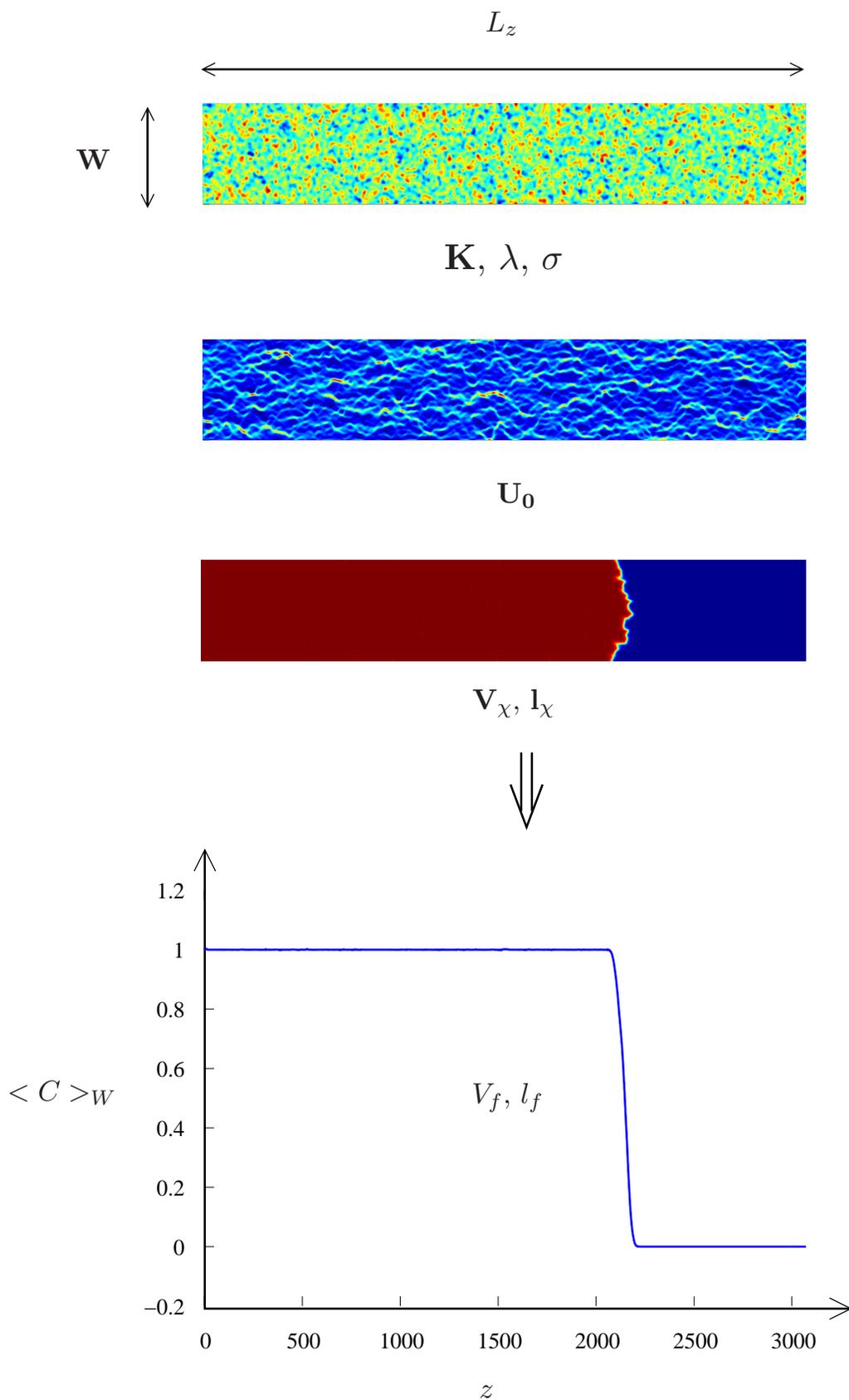


FIG. 7.4: *Résumé des étapes de modélisation : on génère un champ de perméabilité dans un domaine de largeur  $W$  et de longueur  $L_z$  de perméabilité  $K$ , de longueur de corrélation  $\lambda$ , et de longueur d'onde d'hétérogénéité  $\sigma$ . On résout ensuite l'équation de Darcy-Brinkmann en imposant un écoulement de valeur moyenne  $U$ . Enfin on résout l'équation de convection-diffusion-réaction pour une réaction de vitesse et de largeur chimiques  $V_x$  et  $l_x$ . On peut alors mesurer les valeurs de la vitesse  $V_f$  et de la largeur  $l_f$  du front en moyennant  $C$  dans la largeur  $W$ .*

## 7.5 Résultats

### *Étude qualitative*

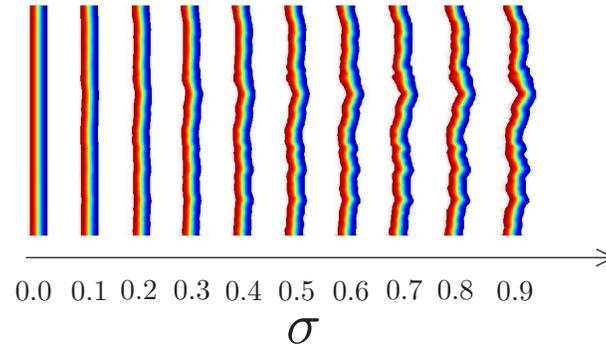


FIG. 7.5: *Fronts obtenus en faisant varier  $\sigma$  pour  $\varepsilon = 1$  et  $\Phi = 1$ .*

Il est intéressant de commencer par observer la forme des fronts de réaction obtenu, et l'influence des paramètres sur ceux-ci. La FIG.7.5 montre l'effet de la longueur d'onde des hétérogénéités sur la forme du front. À gauche,  $\sigma = 0$  : la perméabilité est constante, on se retrouve avec un simple front de réaction dans un écoulement invariant dans la largeur  $W$ , le front est donc parfaitement plan. Il est important de noter que lorsque  $\sigma$  augmente ensuite, la distribution aléatoire de perméabilité est invariante. Ceci permet d'observer, de façon non surprenante, que plus la longueur d'onde des hétérogénéités augmente, plus le front est déformé. Cependant, dans la gamme testée, le front reste légèrement déformé, et mesurer la largeur du front en moyennant le champ de concentration sur  $W$  reste possible.

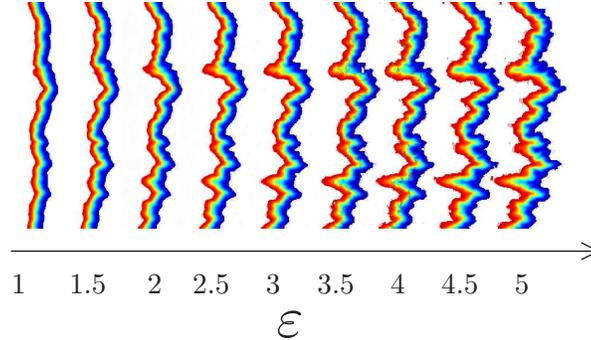


FIG. 7.6: *Fronts obtenus en faisant varier  $\varepsilon$ .*

Nous avons ensuite fait varier  $\varepsilon$  (FIG.7.6) toujours pour le même champ de perméabilité. Le front de réaction est de plus en plus perturbé lorsque  $\varepsilon$  augmente. Mais les déformations ne sont pas encore trop grandes et on peut toujours moyennner pour obtenir la largeur du front, et sa vitesse.

Sur la FIG.7.7, on peut observer l'influence du paramètre  $\Phi = \lambda/l_\chi$ . Les fronts très déformés obtenus pour les grands  $\Phi$  correspondent à de grandes valeurs de  $\lambda$  (entre 20 et 50 pour une largeur  $W$  de 512 noeuds). Dans ce domaine, la forme du front, et donc sa vitesse, dépendent fortement des hétérogénéités locales du champ de perméabilité. Il faudra donc un grand nombre de réalisations, dans un milieu de taille supérieure (au moins 20 fois la longueur de corrélation)

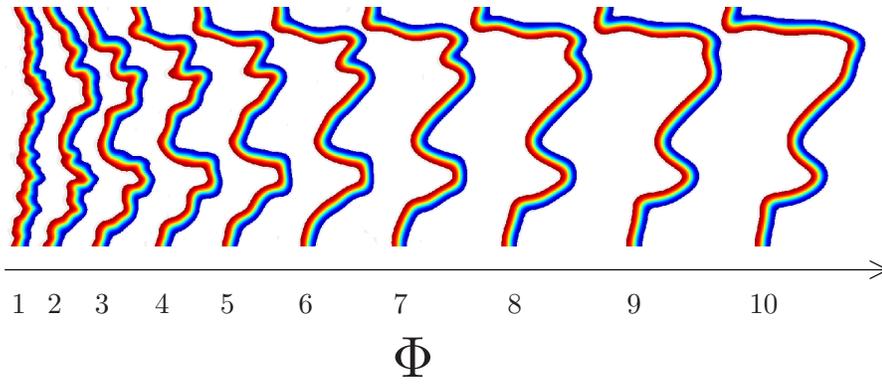


FIG. 7.7: Fronts obtenus en faisant varier  $\Phi$ .

pour obtenir une bonne statistique sur le comportement de la réaction chimique dans un tel milieu.

### Mesures des vitesses et largeurs

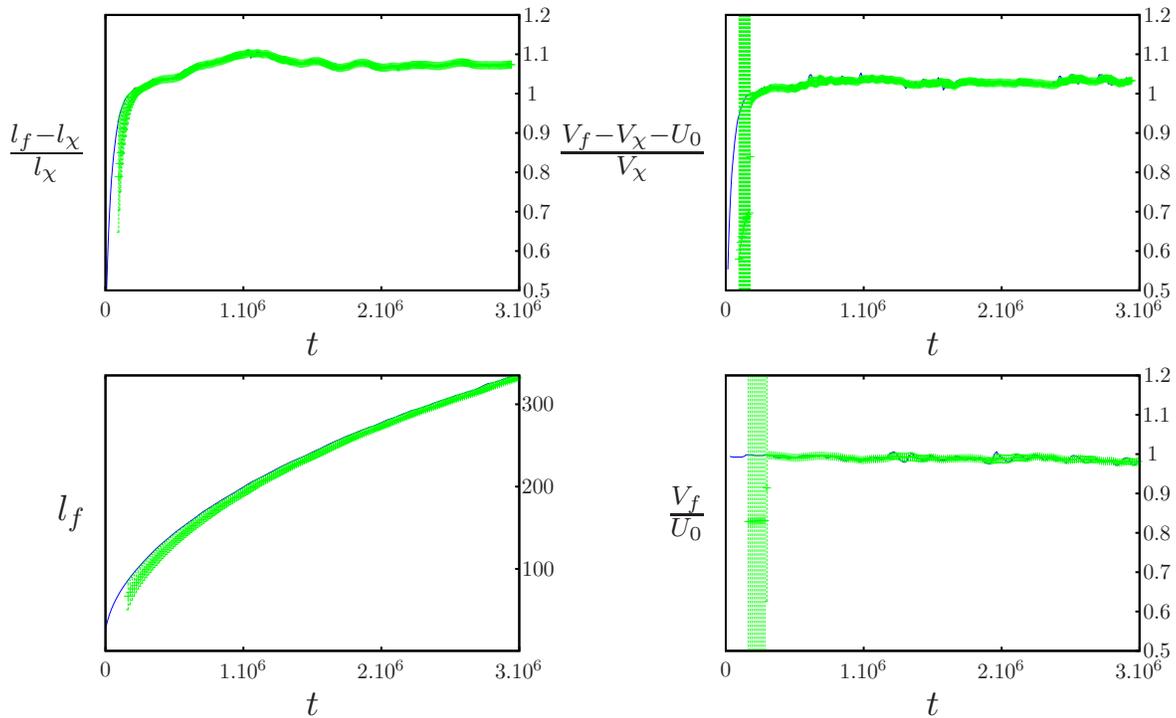


FIG. 7.8: Largeur et vitesse de front en fonction du temps pour  $\sigma = 0.5$ ,  $\varepsilon = 1$  et  $\Phi = 1$ , avec chimie sur les deux courbes du haut, et pour un traceur passif en bas. En bleu, il s'agit de la mesure directe de la largeur ou de la vitesse, et en vert, les mêmes mesures moyennées sur  $20\lambda$ .

Nous avons donc mesurer comme précédemment  $l_f$  et  $V_f$ . Sur la FIG.7.8, on a tracé la largeur du front et la vitesse du front en fonction du temps pour  $\sigma = 0.5$ ,  $\varepsilon = 1$  et  $\Phi = 1$  pour la réaction chimique en haut, et pour le traceur en bas. On obtient une bonne convergence des vitesse et largeur dans le cas de la réaction, tandis que pour le traceur, la largeur augmente toujours avec le temps, tandis que la vitesse est simplement celle de l'écoulement.

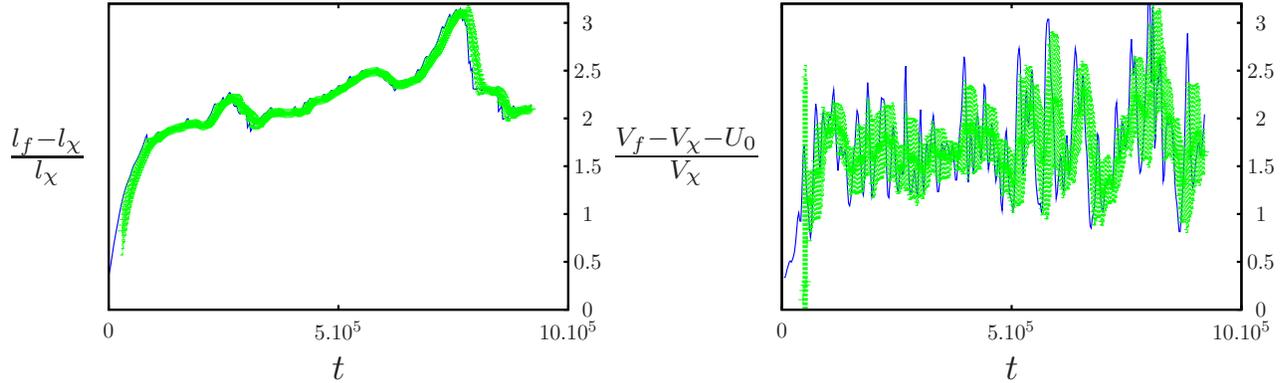


FIG. 7.9: *Largeur et vitesse de front chimique en fonction du temps pour  $\sigma = 0.9$ ,  $\varepsilon = 5$  et  $\Phi = 1$ . En bleu, il s'agit de la mesure directe de la largeur ou de la vitesse, et en vert, les mêmes mesures moyennées sur  $20\lambda$  : il est difficile de parler d'état stationnaire.*

Sur la figure FIG.7.9, on a tracé les mesures de  $V_f$  et  $l_f$  pour  $\sigma = 0.9$ ,  $\varepsilon = 5$  et  $\Phi = 1$ . On ne peut plus parler d'état stationnaire pour le front de réaction, ni de critère de convergence.

### *Étude d'une unique distribution de champ*

Dans un premier temps, nous avons fait varier les trois paramètres pour une même distribution statistique du champ de perméabilité : on peut ainsi observer les variations de nos mesures sans la dispersion statistique. Les résultats des mesures sont tracés sur les FIG.7.10 et 7.11 : en haut,  $\sigma$  varie, et on trouve un comportement en  $\sigma^2$ , en bas à gauche,  $\varepsilon$  varie et on trouve un comportement en  $\varepsilon$ . Par contre, on ne retrouve pas une droite sur la gamme des variations de  $\Phi$  en bas à droite : nous avons vu que pour les grandes valeurs de  $\Phi$ , il est nécessaire d'avoir un très grand milieu, ce qui n'a pas été fait ici pour des raisons de temps de calcul. On peut cependant remarquer que lorsque  $\Phi$  est inférieur à 4, les résultats s'alignent avec l'origine. Ces courbes semblent en bon accord avec le modèle présenté puisque on retrouve bien en dépendance en  $\varepsilon\Phi\sigma^2$  pour  $\left(\frac{V_f}{V_x} - \varepsilon\right)^2 - 1$  et  $\left(\frac{l_f}{l_x}\right)^2 - 1$ . Mais nous ne retrouvons pas le coefficient  $\sqrt{\pi/2}$ . Cette différence peut s'expliquer par le fait que nous avons choisi une seule réalisation qui est donc un cas particulier de distribution statistique du champ de perméabilité. Nous avons donc repris les mêmes paramètres pour des réalisations statistiques différentes, en limitant tout de même  $\Phi$  à 2.

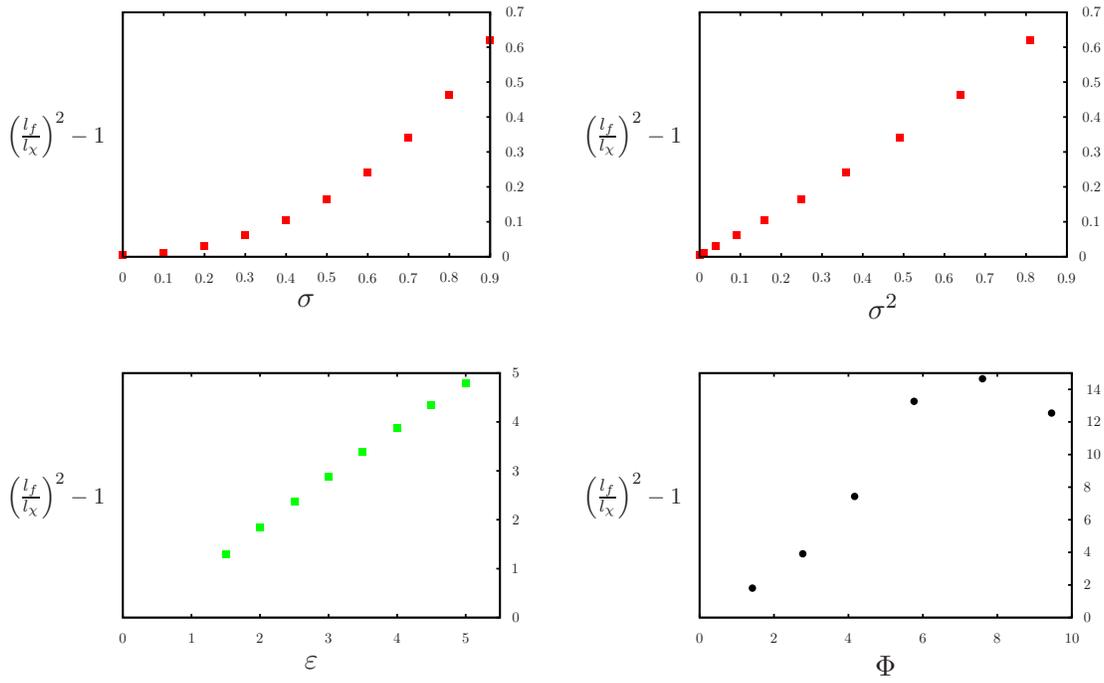


FIG. 7.10: Mesures des largeurs de front chimique pour des champs de perméabilité de même distribution statistique.

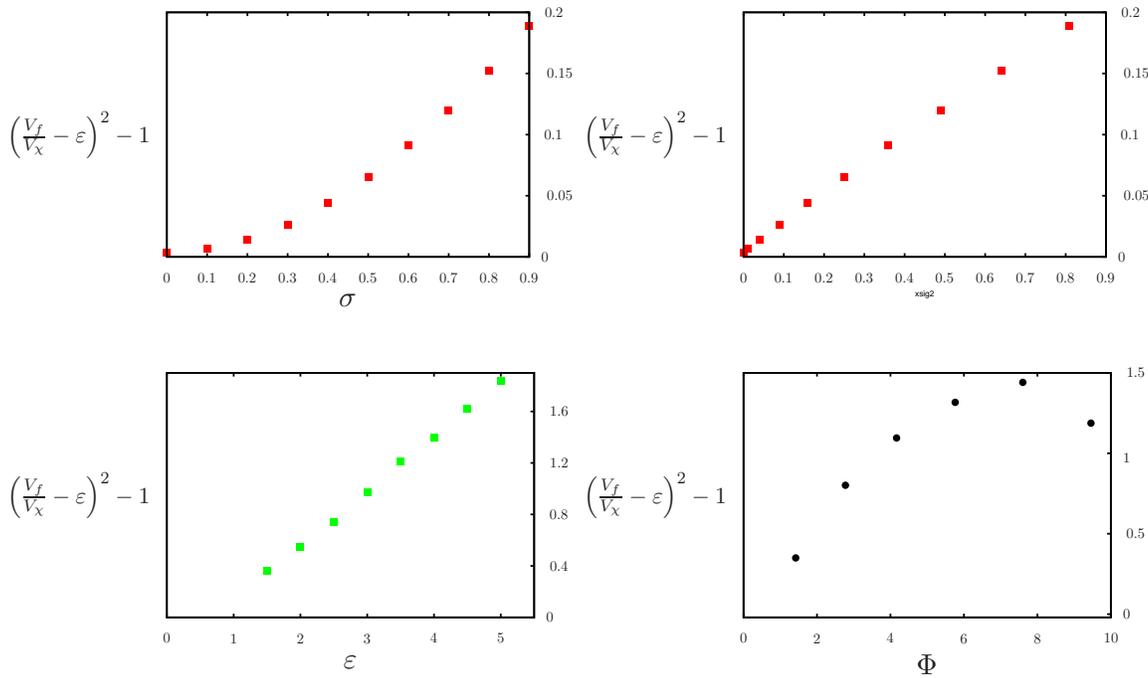


FIG. 7.11: Mesures des vitesses de front chimique pour des champs de perméabilité de même distribution statistique.

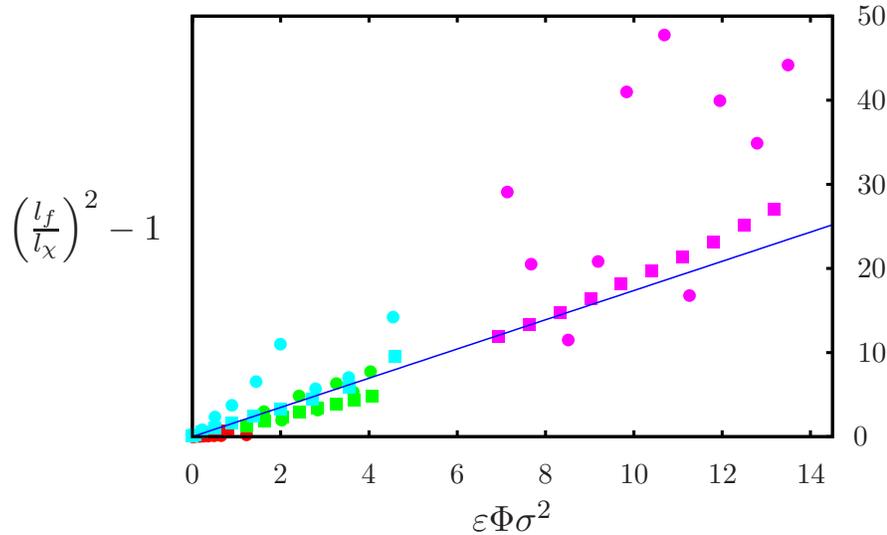


FIG. 7.12: Mesures des largeurs de front chimique en fonction de  $\varepsilon\Phi\sigma^2$ .

Nous avons donc cette fois fait varier la distribution et les paramètres les résultats sont présentés sur les FIG.7.12 et 7.16 en fonction du paramètre de notre modèle :  $\varepsilon\Phi\sigma^2$ . Chaque couleur correspond à une série de paramètre pour laquelle seul un des trois paramètres varie :

- en rouge,  $0 \leq \sigma \leq 0.9$ ,  $\varepsilon = 1$  et  $\Phi = 1$
- en cyan,  $0 \leq \sigma \leq 0.9$ ,  $\varepsilon = 2$  et  $\Phi = 2$
- en vert,  $\sigma = 0.9$ ,  $1.5 \leq \varepsilon \leq 5$  et  $\Phi = 1$
- en magenta,  $\sigma = 1$ ,  $2.5 \leq \varepsilon \leq 4.75$  et  $\Phi = 2$

Les carrés correspondent à une même distribution de champ (pour toutes les valeurs de paramètres présentés) et les ronds à un champ aléatoire et unique pour chaque point. La droite d'ajustement des points de mesures est tracée en bleu. Le coefficient pour la largeur vaut 1.74, et il vaut 0.46. Ces deux valeurs encadrent la valeur de  $\sqrt{\pi}/2 \simeq 0.89$  prédite par le modèle. Cette étude ne permet donc pas de retrouver la bonne valeur du coefficient, mais nous obtenons cependant la bonne dépendance. Rappelons également que le modèle est très simple : il considère que le coefficient de dispersion calculé dans le cas du traceur passif est l'unique paramètre qui va jouer dans la dispersion du front de réaction chimique, ce qui est une approximation très forte. Il y a sans doute un régime à définir dans lequel le modèle s'applique, ce qui se remarque sur nos courbes : l'accord est meilleur pour les faibles valeurs de  $\varepsilon\Phi\sigma^2$ . De plus, une réelle étude statistique, c'est-à-dire plusieurs réalisations pour un seul jeu de trois paramètres, serait nécessaire pour éviter les erreurs statistiques. Ce qui demande de grosses ressources de calcul étant donné qu'une réalisation nécessite 3 à 4 jours de calcul sur 4 processeurs en parallèle.

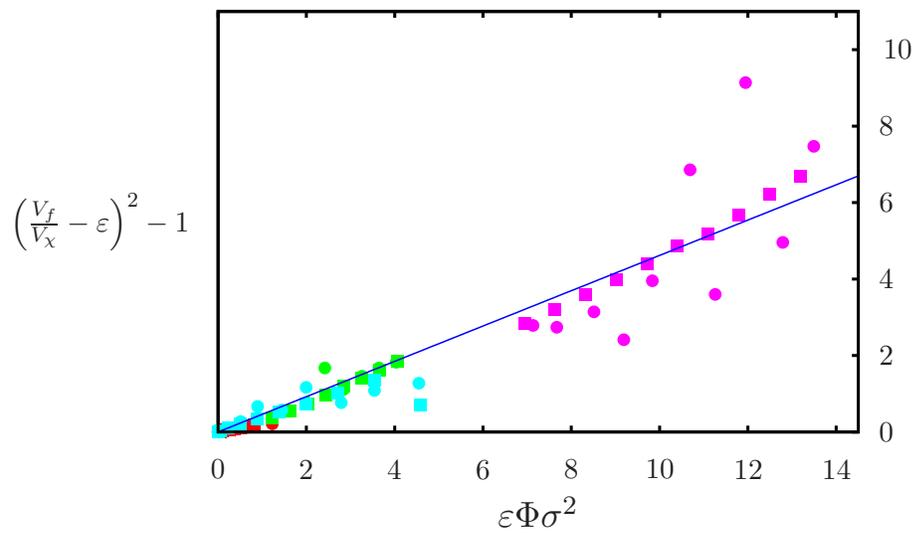


FIG. 7.13: Mesures des largeurs de front chimique en fonction de  $\varepsilon\Phi\sigma^2$ .

## 7.6 Conclusion

Nous avons fait l'hypothèse d'un modèle très simple pour mesurer l'effet des hétérogénéités du champ de vitesse sur la réaction chimique, modèle qui ne tient compte que du coefficient de dispersion d'un traceur et des définitions des largeur et vitesse chimiques. Nos mesures permettent de retrouver le comportement du modèle pour les faibles valeurs des paramètres  $\varepsilon$ ,  $\Phi$  et  $\sigma$ . Ce résultat encourage à pousser plus loin les investigations pour améliorer l'étude statistique, soit en faisant un plus grand nombre de réalisations, soit en utilisant des domaines de réalisations de dimensions beaucoup plus grandes et sur des temps de calcul plus longs.

# Conclusion

Dans le cas du traceur passif dans un écoulement de Poiseuille, la concentration du traceur suit une loi de convection-diffusion. On peut montrer à  $2D$  que la concentration moyenne transverse suit également une loi de convection-diffusion, si on remplace le coefficient de diffusion moléculaire par un coefficient effectif défini par  $D = D_m + D_T$ , où  $D_T$  est le coefficient de diffusion de Taylor. Si on remplace le traceur passif par la réaction chimique, la concentration  $C$  en produit  $I^-$  suit une loi de convection-diffusion-réaction. On peut montrer que dans la limite où  $\alpha$  est petit (régime de mélange), la concentration moyenne du réactif suit une loi moyenne de convection-diffusion-réaction avec le même coefficient effectif  $D$  que dans le cas du traceur passif. En supposant que l'état stationnaire existe, on peut ainsi prédire les valeurs de la vitesse et de la largeur du front stationnaire. Dans nos simulations, nous avons systématiquement obtenu un état stationnaire, et nous avons pu définir la limite du régime de mélange à partir du paramètre  $\varepsilon\Phi^2$  qui compare un temps d'advection hydrodynamique dans la largeur  $l_\chi$  du front de réaction à un temps de diffusion moléculaire dans la largeur  $b$  de la cellule. Lorsque ce paramètre est petit, la diffusion moléculaire est le facteur déterminant la largeur du système, et on mesure le coefficient de diffusion de Taylor.

Nous avons ensuite étudié l'influence d'un écoulement dû uniquement à la gravité. Pour deux fluides miscibles de densités différentes en cellule de Hele-Shaw, on observe des courants gravitaires : le fluide léger passe au dessus du fluide lourd. Si on place la réaction chimique dans cette même cellule, le produit étant plus léger que le réactif, il y a un équilibre entre les forces de gravité et la réaction chimique, et expérimentalement, tant que la cellule est trop petite pour que les instabilités puissent se développer, on obtient de nouveau un état stationnaire. Nous avons réalisé des simulations  $2D$  avec les paramètres des expériences effectuées au laboratoire. Cette fois le régime est eikonal. L'épaisseur de la cellule est modélisée par une perméabilité constante. On résout ainsi les équations couplées de Navier-Stokes-Darcy et de convection-diffusion-réaction. On obtient une bonne adéquation qualitative et quantitative entre les résultats numériques et les expériences. Nous avons pu définir une relation simple entre la forme et la vitesse du front : une seule mesure suffit ainsi à caractériser le front dans le régime eikonal.

Nous avons enfin étudié l'évolution du front de réaction chimique dans un milieu poreux hétérogène caractérisé par une longueur de corrélation  $\lambda$  et une longueur d'onde des hétérogénéités  $\sigma$ . Tant que le front de réaction chimique n'est pas trop perturbé, nos résultats montrent que comme dans le cas de l'écoulement de Poiseuille, on peut reprendre les résultats obtenus pour un traceur passif pour prédire le comportement de la chimie. Cependant, dès que les hétérogénéités sont grandes par rapport à la largeur chimique, on ne peut plus définir d'état stationnaire. Il semblerait donc qu'il existe un régime stationnaire et un régime instationnaire, dont les limites restent à définir. Une plus grande étude statistique pourrait permettre de les

définir.

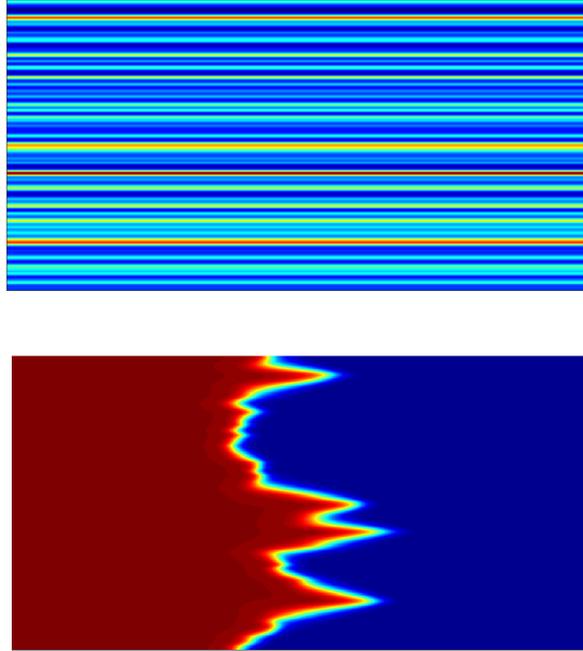


FIG. 7.14: *Exemple de champ stratifié : le champ de perméabilité est homogène suivant l'axe  $z$  de propagation de la réaction chimique.*

Il y a beaucoup de perspectives à ce travail qui mériteraient d'être étudiées. Tout d'abord, comparer les résultats numériques obtenus dans le milieu poreux, avec ceux obtenus dans une fracture expérimentale. Il est possible, comme dans le cas de la cellule de Hele-Shaw, de construire des cellules dont la taille permettrait une comparaison avec une étude numérique. Il serait également très intéressant d'étudier un milieu poreux stratifié : si la longueur de corrélation n'est pas trop grande par rapport à la largeur chimique, je pense que le front de réaction sélectionnera un état stationnaire qui nous permettrait ainsi de relier la dispersion hydrodynamique et la largeur du front de réaction. Une étude locale du front de réaction, c'est-à-dire l'étude des fluctuations du front de réaction pourrait permettre de remonter aux hétérogénéités du fluide. En effet, contrairement au traceur passif, le front de réaction chimique reste toujours défini et localisé. Nous avons étudié ici le cas d'une réaction autocatalytique, dont la cinétique chimique est très bien connue. On pourrait reprendre le travail pour des réactions à la paroi, telles que les réactions d'acidification qui apparaissent dans les problèmes de stockage de  $CO_2$ , ou les réactions de dissolution/précipitation. Ce type de réaction entraîne une modification du milieu solide, et il faut donc étudier trois "acteurs", le fluide, la réaction et la paroi, ainsi que les couplages entre chacun des acteurs.

# Table des figures

1.1	Trois types de maillage basiques en CFD. . . . .	4
1.2	Maillage $1D$ . . . . .	4
1.3	Interprétation géométrique de l'approximation de la dérivée. . . . .	5
1.4	Illustration de la méthode des volumes finis pour une vitesse positive. . . . .	6
1.5	Exemple de maillage $1D$ pour les éléments finis. . . . .	6
1.6	Définition des 9 vecteurs vitesses d'un réseau du type D2Q9. . . . .	7
1.7	Illustration des conditions aux limites. . . . .	9
1.8	Illustration de l'étape de forçage. . . . .	10
2.1	Propagation du front de réaction dans un tube cylindrique. . . . .	14
2.2	Profils de concentration du produit d'une réaction autocatalytique. . . . .	15
2.3	Exemple de diffusion d'un colorant. . . . .	16
2.4	Champ de concentration d'un traceur entre deux plaques infinies. . . . .	16
2.5	Profil de Poiseuille entre deux plaques infinies. . . . .	17
2.6	Profils de concentration d'un traceur dans un écoulement de Poiseuille. . . . .	18
2.7	Expériences en HS : front plat et front radial. . . . .	20
2.8	Front plan circulaire. . . . .	21
2.9	Différence entre front concave et front convexe. . . . .	21
3.1	Représentation $3D$ du champ de vitesse d'un écoulement de Poiseuille. . . . .	23
3.2	Représentation $3D$ du champ de concentration initial du produit. . . . .	24
3.3	Analyse de l'état stationnaire du front de réaction. . . . .	25
3.4	Comparaison entre différentes conditions aux limites. . . . .	27
3.5	Test de la résolution en espace. . . . .	27
3.6	Profils de concentration du produit et dérivées. . . . .	28
3.7	Mesures des largeurs et vitesse du front de réaction. . . . .	30
3.8	Comparaison des mesures et du modèle de Taylor. . . . .	31
3.9	Comparaison normalisée des mesures et du modèle de Taylor. . . . .	32
3.10	Comparaison des mesures et du modèle de Taylor avec le bon paramètre. . . . .	33

3.11	Schéma d'illustration de la limite du régime de mélange. . . . .	34
3.12	Mesures des largeur et vitesse de front pour un contre-écoulement. . . . .	35
4.1	Exemples schématiques d'instabilités de gravité. . . . .	37
4.2	Exemple de courants gravitaires dans un tube . . . . .	38
4.3	Fronts expérimentaux de réaction IAA en cellule de HS. . . . .	39
4.4	Front de réaction chimique expérimental vertical. . . . .	40
4.5	Front de réaction chimique expérimental dans une cellule horizontale. . . . .	40
4.6	Schéma de la cellule de Hele-Shaw. . . . .	41
5.1	Champs de concentration du produit, de vitesse et de rotationnel. . . . .	45
5.2	Champ de concentration stationnaire et profil. . . . .	46
5.3	Convergence des vitesse et largeur du front de réaction chimique. . . . .	46
5.4	Profils obtenus pour différentes valeurs de Brinkmann. . . . .	47
5.5	Aspect et position du front pour des coditions non-glissantes et glissantes. . . . .	48
5.6	Comparaison de la convergence des vitesses pour différentes parois. . . . .	48
5.7	Influence de l'initialisation de la concentration du produit sur l'état final. . . . .	50
5.8	Schéma de définition des angles et directions de la cellule. . . . .	51
6.1	Comparaison qualitative des résultats expérimentaux et numériques. . . . .	53
6.2	Influence de la largeur de la cellule en coordonnées polaires. . . . .	54
6.3	Comparaison quantitative des résultats expérimentaux et numériques. . . . .	55
6.4	Champs de vitesse pour différents angles. . . . .	56
6.5	Passage du régime de Taylor au régime eikonal. . . . .	56
6.6	Mesures de la vitesse du front lorsque $\Gamma$ varie. . . . .	57
6.7	Profil de vitesse typique dans le plan de la cellule Hele-Shaw. . . . .	57
6.8	Mesure de l'extension du front. . . . .	58
6.9	Mesures de la vitesse du front lorsque $\delta\rho$ varie. . . . .	59
6.10	Mesures de la vitesse du front lorsque $\delta\rho$ varie et $b$ varie. . . . .	60
6.11	Influence du raccord de Brinkmann sur la forme du front. . . . .	60
7.1	Exemple de fonction de corrélation et de champ de perméabilité. . . . .	64
7.2	Fracture expérimentale. . . . .	65
7.3	Exemples de champs obtenus dans une fracture. . . . .	65
7.4	Résumé des étapes de modélisation. . . . .	68
7.5	Fronts obtenus en faisant varier $\sigma, \varepsilon, \Phi$ . . . . .	69
7.6	Fronts obtenus en faisant varier $\varepsilon$ pour $\sigma = 0.9$ et $\Phi = 1$ . . . . .	69
7.7	Fronts obtenus en faisant varier $\Phi$ pour $\sigma = 1$ et $\varepsilon = 1$ . . . . .	70

7.8	Largeur et vitesse de front : comparaison chimie/traceur. . . . .	70
7.9	Largeur et vitesse de front chimique en fonction du temps. . . . .	71
7.10	Mesures des largeurs de front chimique. . . . .	72
7.11	Mesures des vitesses de front chimique. . . . .	72
7.12	Mesures des largeurs de front chimique. . . . .	73
7.13	Mesures des largeurs de front chimique. . . . .	74
7.14	Champ stratifié . . . . .	76



# Liste des notations

$Pe$	nombre de Péclet. ....	1
$\rho$	densité. ....	8
$D_0$	diffusion moléculaire. ....	14
$\alpha$	taux de réaction. ....	14
$c$	champ de concentration du traceur. ....	14
$f(c)$	fonction de réaction chimique. ....	14
$u$	champs de vitesse du fluide. ....	15
$z$	direction de propagation. ....	15
$V_\chi$	vitesse chimique. ....	15
$l_\chi$	largeur chimique. ....	15
$b$	épaisseur. ....	16
$R$	diamètre du tube. ....	16
$u_0$	valeur moyenne de la vitesse du fluide. ....	16
$c_0$	valeur moyenne de la concentration dans l'épaisseur de la cellule. ....	16
$\tilde{u}$	vaiation autour de la moyenne de la vitesse du fluide. ....	17
$\tilde{c}$	vaiation autour de la moyenne de la concentration du traceur. ....	17
$D_T$	diffusion de Taylor. ....	18
$D$	diffusion totale. ....	18
$V_f$	vitesse du front avec écoulement. ....	20
$l_f$	largeur du front avec écoulement. ....	20
$\vec{n}$	vecteur normal au front de réaction chimique. ....	21
$\kappa$	courbure du front de réaction. ....	21
$\tau_{adv}$	temps caractéristique d'advection. ....	25
$\tau_{dif}$	temps caractéristique de diffusion. ....	25
$\tau_{rea}$	temps caractéristique de réaction. ....	25
$Da$	nombre de Damkhöler. ....	25
$\Phi$	nombre de Thiele. ....	25
$\varepsilon$	nombre adimensionné comparant deux vitesses. ....	26
$L_z$	longueur de la cellule dans la direction $z$ . ....	26
$T$	température. ....	37
$Le$	Nombre de Lewis. ....	37
$\delta\rho$	variation densité entre le produit et le réactif. ....	37
$\vec{g}$	gravité. ....	39
$S$	paramètre adimensionné. ....	39
$L$	longueur de mélange de Rayleigh-Taylor. ....	40
$Ra$	nombre de Rayleigh. ....	40
$W$	largeur de la cellule. ....	41

$\rho^+$	densité du réactif.....	41
$\rho^-$	densité du produit.....	41
$W$	largeur de la cellule.....	41
$C$	concentration moyennée dans l'épaisseur, du réactif.....	41
$U$	vitesse moyennée dans l'épaisseur, du fluide.....	41
$P$	pression du fluide.....	42
$\nu$	viscosité cinétique du fluide.....	42
$K$	perméabilité de la cellule.....	42
$\beta$	préfacteur fde Brinkman.....	42
$\eta$	viscosité dynamique.....	43
$V_g$	vitesse de gravité.....	43
$\Gamma$	rapport de $W$ et $b$ .....	43
$\Gamma_\chi$	rapport de $W$ et $l_\chi$ .....	43
$Re$	nombre de Reynolds.....	43
$\langle C \rangle$	valeur moyenne de la concentration du traceur dans la largeur.....	46
$\theta$	angle entre la direction du front et la gravité.....	51
$E$	extension du front.....	58
$K_0$	perméabilité moyenne.....	63
$\sigma$	longueur d'onde des hétérogénéités de perméabilité.....	63
$\lambda$	longueur de corrélation du champ de perméabilité.....	63
$D_{disp}$	dispersion du milieu hétérogène.....	66

# Bibliographie

- [1] P.L. Bhatnagar, E.P. Gross, and M. Krook, *A model for collision processes in gases. I. Small amplitude processes in charged and neutral one-component systems*, Phys. Rev. **94** (1954), 511–525.
- [2] M. Böckmann and S. C. Müller, *Growth rate of the buoyancy-driven instability of an autocatalytic reaction front in a narrow cell*, Phys. Rev. Lett. **85** (2000), 2506.
- [3] H.C. Brinkman, *A calculation of the viscous exerted by a flowing fluid on a dense swarm of particles*, Appl. Sci. Res. **sect A1** (1947), 27–39.
- [4] H. Chen, *Discrete Boltzmann systems and fluid flows*, Comp. in Phys. **7** (1993), 632–637.
- [5] A. De Wit, *Fingering of Chemical Fronts in Porous Media*, Phys. Rev. Lett. **87** (2001), 054502.
- [6] J. D’Hernoncourt, J.H. Merkin, and A. De Wit, *Front fingering and complex dynamics driven by the interaction of buoyancy and diffusive instabilities*, Phys. Rev. E **76** (2007), 35301.
- [7] J. D’Hernoncourt, A. De Wit, and A. Zebiba, *Double-diffusive instabilities of autocatalytic chemical fronts*, J. Fluids Mech. **576** (2007), 445–456.
- [8] S. Dushman, *The rate of the reaction between iodic and hydriodic acids*, J. Phys. Chem. **8** (1904), 453–482.
- [9] Simpson J. E., *Gravity currents in the environment and the laboratory*, 2nd ed., Cambridge, 1997.
- [10] B. F. Edwards, *Poiseuille advection of chemical reaction fronts*, Phys. Rev. Lett. **89** (2002).
- [11] J. Fernandez, P. Kurowski, P. Petitjeans, and E. Meiburg, *Density-driven unstable flows of miscible fluids in a Hele-Shaw cell*, J. Fluid Mech. **451** (2002), 239–260.
- [12] R.A. Fisher, *The wave of advance of advantageous genes*, Annals of Eugenics **7** (1937), 355–369.
- [13] E.G. Flekkoy, *Lattice BGK model for miscible fluids*, Phys. Rev. E. **47** (1993), 4247–4271.
- [14] E.G. Flekkoy, U. Oxaal, and T. Jossang, *Hydrodynamic dispersion at stagnation points : Simulations and experiments*, Phys. Rev. E **52** (1995), 4952–4962.
- [15] F. Grosfils, P. an Dubois, C. Yourassowsky, and A. De Wit, *Hot spots revealed by simultaneous experimental measurement of the two-dimensional concentration and temperature fields of an exothermic chemical front during finger-pattern formation*, Phys. Rev. E **79** (2009).
- [16] Huppert H. H., *The propagation of two-dimensional and axisymmetric viscous gravity currents over a rigid horizontal surface*, J. Fluid Mech. **121** (1982), 43–58.

- [17] A. Hanna, A. Saul, and K. Showalter, *Detailed studies of propagating fronts in iodate oxidation of arsenous acid*, J. Am. Chem. Soc. **104** (1982), 3838.
- [18] F. Harambat, *Propagation d'un front de réaction-diffusion dans un écoulement cellulaire*, Ph.D. thesis, Université de Provence Aix-Marseille I, 2005.
- [19] K.C. Hsu, *General first-order expressions for solute transport in two- and three-dimensional randomly heterogeneous porous media*, Theory, Modeling, and Field Investigation in Hydrogeology : A special Volume in Honor of Shlomo P. Neuman's 60th Birthday, D. Zhang and C. L. Winter, Geophysical Society of America Special Paper, 2000, pp. 91–104.
- [20] Jie Huang and Boyd F. Edwards, *Pattern formation and evolution near autocatalytic reaction fronts in a narrow vertical slab*, Phys. Rev. E **54** (1996).
- [21] Jie Huang, Desiderio A. Vasquez, Boyd F. Edwards, and Paul Kolodner, *Onset of convection for autocatalytic reaction fronts in a vertical slab*, Phys. Rev. E **48** (1993), 4378–4386.
- [22] H. H. Huppert and A. W. Woods, *Gravity-driven flows in porous layers*, J. Fluid Mech. **292** (1995), 55–69.
- [23] Baird M. H. I., Aravamudam K., Rama Rao N. V., Chadam J., and Peirce A. P., *Unsteady axial mixing by natural convection in vertical column*, AIChE J. **38** (1992), 1825.
- [24] Benjamin T. J., *Gravity currents and related phenomena*, J. Fluid Mech. **31** (1968), 209.
- [25] S. Kalliadasis, J. Tang, and A. De Wit, *Fingering instabilities of exothermic reaction-diffusion fronts in porous media*, Physics of fluids **16** (2004).
- [26] A. Kolmogoroff, I. Petrovsky, and N. Piscounoff, *Study of the diffusion equation with growth of the quantity of matter and its application to a biology problem*, Bull. de l'Univ. d'État à Moscou **1** (1937), 1–25.
- [27] M Leconte, *Propagation d'un front de réaction sous écoulement*, Ph.D. thesis, Université Denis Diderot Paris 7, 2004.
- [28] M. Leconte, N. Jarrige, J. Martin, N. Rakotomalala, D. Salin, and L. Talon, *Taylor's regime of an autocatalytic reaction front in a pulsative periodic flow*, Physics of fluids **20** (2008).
- [29] M. Leconte, J. Martin, N. Rakotomalala, and D. Salin, *Pattern of reaction diffusion fronts in laminar flows*, Phys. Rev. Lett. **90** (2003).
- [30] ———, *Mixing and reaction fronts in laminar flows*, J. Chem. Phys. **120** (2004), 7314–7321.
- [31] H. A. Liebhhafsky and G. M. Roe, *The detailed mechanism of the dushman reaction explored by computer*, Int. J. Chem. Kinet. **11** (1979), 693–703.
- [32] Debacq M., Fanguet V., Hulin J. P., Salin D., and Perrin B., *Self-similar concentration profiles in buoyant mixing of miscible fluids in a vertical tube*, Phys. Fluids **13** (2001), 3097.
- [33] Debacq M., Fanguet V., Hulin J. P., Salin D., Perrin B., and Hinch E. J., *Buoyant mixing of miscible fluids of varying viscosities in a vertical tube*, Phys. Fluids **15** (2003), 3846.
- [34] J. Martin, N. Rakotomalala, and D. Salin, *Gravitational instability of miscible fluids in a Hele-Shaw cell*, Phys. Fluids. **14** (2002), 902–905.
- [35] J. Martin, N. Rakotomalala, D. Salin, and M. Böckmann, *Buoyancy-driven instability of an autocatalytic reaction front in a Hele-Shaw cell*, Phys. Rev. E **65** (2002), 051605.

- [36] J. Martin, N Rakotomalala, L. Talon, and D. Salin, *Measurement of the temperature profile of an exothermic autocatalytic reaction front*, Phys. Rev. E (soumis) (2009).
- [37] J. H. Merkin and H. Ševčíková, *Travelling waves in the iodate-arsenous acid system*, Phys. Chem. Chem. Phys. **1** (1999), 91–97.
- [38] Istvan Nagypal, Gyorgy Bazsa, and Irving R. Epstein, *Gravity-induced anisotropies in chemical waves*, J. Am. Chem. Soc. **108** (1986), 3635–3640.
- [39] John A. Pojman and Irving R. Epstein, *Convective effects on chemical waves. 1. mechanisms and stability criteria*, J. Phys. Chem. **94** (1990), 4966–4972.
- [40] John A. Pojman, Irving R. Epstein, Terence J. McManus, and Kenneth Showalter, *Convective effects on chemical waves. 2. simple convection in the iodate-arsenous acid system*, J. Phys. Chem. **95** (1991), 1299–1306.
- [41] Y.H. Qian, D. D’Humières, and P. Lallemand, *Lattice BGK Models for Navier-Stokes Equation*, Europhys. Lett. **17** (1992), 479–484.
- [42] J.R. Roebuck, *jesaispas*, J. Phys. Chem. **6** (1902), 365–398.
- [43] L. Rongy, N. Goyal, E. Meiburg, and A. De Wit, *Buoyancy-driven convection around chemical fronts traveling in covered horizontal solution layers*, JCP **127** (2007).
- [44] C. Ruyer-Quil, *Inertial corrections to the darcy law in a hele-shaw cell*, C. R. Acad. Sci. Paris **329** (2001), Serie IIb 337–342.
- [45] G. Schuszter, T. Toth, D. Horvath, and A. Toth, *Convective instabilities in horizontally propagating vertical chemical fronts*, Phys. Rev. E **79** (2009), 016216.
- [46] S. K. Scott, *Oscillations, waves, and chaos in chemical kinetics*, Physical, vol. 18, Oxford University Press, 2004 (anglais).
- [47] T Séon, *Du mélange turbulent aux courants de gravité en géométrie confinée*, Ph.D. thesis, Université Pierre et Marie Curie Paris 6, 2006.
- [48] M.A.A. Spaid and Jr. F.R Phelan, *Lattice Boltzmann methods for modeling microscale flow in fibrous porous media*, Phys. Fluids **9** (1997), 2468–2474.
- [49] Séon T., Hulin J. P., Salin D., Perrin B., and Hinch E. J., *Buoyant mixing of miscible fluids in tilted tube*, Physics of fluids **16** (2004), 103.
- [50] L. Talon, *Simulation numérique d’écoulements confinés de fluides miscibles par la méthode bgk sur réseau*, Ph.D. thesis, Université Pierre et Marie Curie Paris 6, 2004.
- [51] L. Talon, J. Martin, N. Rakotomalala, D. Salin, and Y.C. Yortsos, *Lattice BGK simulations of macrodispersion in heterogeneous porous media*, Water Resour. Res. **39** (2003), 1135–1142.
- [52] G. I. Taylor, *Dispersion of soluble matter in solvent flowing slowly through a tube*, Proc. R. Soc. London A **219** (1953), 186–203.
- [53] D.A. Vasquez, J.W. Wilder, and B. F. Edwards, *Chemical wave propagation in Hele-Shaw cells and porous media*, J. Chem. Phys. **104** (1996), 9926.
- [54] P. Watzky, Ph.D. thesis, 1997.
- [55] A. De Wit, *Miscible density fingering of chemical fronts in porous media : Nonlinear simulations*, Physics of Fluids **16** (2004), 163–175.
- [56] Jie Zeng, Yannis C. Yortsos, and Dominique Salin, *On the brinkman correction in unidirectional hele-shaw flows*, Physics of Fluids **15** (2003), 3829–3836.





# Simulation numérique de réaction autocatalytique en milieux confinés par la méthode BGK sur réseau

L'étude de l'étalement d'un traceur passif dans un écoulement permet de remonter à certaines propriétés de cet écoulement. Dans un fluide au repos un front de réaction autocatalytique est plat et avance à vitesse constante, sinon le front se déforme et ajuste sa vitesse pour trouver un nouvel état stationnaire. Nous avons considéré trois problèmes d'hydrodynamique  $2D$  déjà étudiés pour un traceur passif que nous avons remplacé par une réaction autocatalytique. L'étude des caractéristiques du front de réaction chimique stationnaire résultant (largeur et vitesse) est une nouvelle approche pour remonter aux propriétés de l'écoulement à condition de comprendre les interactions entre la chimie et le champ de vitesse. Pour la chimie dans un champ de vitesse de Poiseuille, on peut montrer dans la limite du régime diffusif que la concentration moyenne du réactif suit une loi moyenne de convection-diffusion-réaction avec le même coefficient de diffusion effectif que dans le cas du traceur passif. Nous avons ensuite étudié le couplage entre courant gravitaire (le réactif est plus lourd que le produit) et réaction en cellule de Hele-Shaw. En résolvant les équations couplées de Navier-Stokes-Darcy et de convection-diffusion-réaction, nous avons pu montrer qu'une relation simple existe entre la forme et la vitesse du front. Nous avons enfin résolu l'équation de convection-diffusion-réaction en imposant un champ de vitesse stationnaire hétérogène en espace. Nos simulations laissent penser que dans la limite d'une faible longueur de corrélation, les largeur et vitesse de front peuvent être prédites en utilisant le coefficient de dispersion macroscopique calculé pour un traceur passif.

Mots-clés : réaction autocatalytique, réaction iodate-acide arsénieux, milieu confiné, méthode BGK, milieu poreux, fracture.