Université de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :
Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :

Génie des Procédés et de l'Environnement

Présentée et soutenue par :
Hassen HARZALI

le : vendredi 24 juin 2011

Titre :

Cristallisation de ZnSO4,7H2O sous ultrasons :
Etude expérimentale et étude microscopique

Ecole doctorale :
Mécanique, Energétique, Génie civil et Procédés (MEGeP)

Unité de recherche :
RAPSODEE

Directeur(s) de Thèse :
Mme. Fabienne ESPITALIER, Directrice de thèse
M. Arbi MGAIDI, Co-directeur

Rapporteurs :

M. Jean -Yves HIHN, Professeur, Université Franche-Comté
M. Mehrez ROMDHANE, Professeur, ENIG

Membre(s) du jury :

M. Mohamed ELMAAOUI, Professeur, Université Elmanar, Président
M. Jean -Yves HIHN, Professeur, Université Franche-Comté, Rapporteur
M. Mehrez ROMDHANE, Professeur, ENIG, Rapporteur
M. Olivier LOUISNARD, Maître assistant, EMAC, Albi, Examinateur
M. Fabien BAILLON, Maître assistant, EMAC, Albi, Invité

Remerciements

J'ai eu l'honneur d'avoir comme directrice de thèse madame Fabienne ESPITALIER. Je lui suis très reconnaissant, de m'avoir donné sa confiance pour mener à bien ce travail. J'ai particulièrement apprécié son enthousiasme permanent et ses implications tant humaines que scientifiques. Qu'elle trouve ici l'expression de ma gratitude pour l'enrichissement qu'elle a pu m'apporter et pour le suivi de près de ce travail, afin de valider les principales orientations du travail, qui m'ont en particulier poussé à formaliser les résultats obtenus. Je lui dois beaucoup.

Je remercie également mon directeur de thèse, le Professeur Arbi MGAIDI pour sa disponibilité, son dévouement et avec qui j'ai vraiment apprécié de travailler pendant trois ans. Mr MGAIDI, je vous remercie pour tes qualité scientifiques et humaines. J'ai trouvé avec lui le moral pendant les moments difficiles.

J'exprime ma gratitude à monsieur Olivier LOUISNARD, mon encadreur qui n'a pas hésiter à me faire confiance, qui m'a apporté une aide appréciable pour la compréhension des ultrasons, malgré toutes les difficultés. Je tiens à le remercier pour sa patience à mon égard durant les étapes de ce travail, pour le suivi de prêt de ce travail et surtout pour sa qualité humaine. Je veux aussi remercier Fabien BAILLON qui est arrivé en cours de route mais qui m'a apporté une aide appréciable. Je veux le remercier très sincèrement pour sa présence dans les derniers moments où son aide m'a été précieuse.

Je remercie également, monsieur Mohamed EL MAAOUI professeur à la Faculté des Sciences de Tunis, d'avoir accepté d'être président de jury ainsi que pour ses remarques constructives sur ce travail.

Je tiens à remercier aussi monsieur Jean Yves HIHN professeur à l'université Franche comté pour m'avoir fait l'honneur de rapporter et juger ce sujet de recherche.

Je remercie également monsieur Mehrez ROMDHANE de l'ENIG d'avoir accepté d'être

rapporteur de cette thèse.

Mes remerciements vont aussi à tous les techniciens, thésards et les post doc de l'équipe de recherche du centre RAPSODEE.

Je voudrai remercier tous les gens que j'ai connu à la faculté des Sciences de Tunis et avec qui j'ai passé des moments formidables.

Je ne pouvais pas terminer sans une énorme pensée pour ma grande famille et pour ma charmante BOCHRA.

Louange à Dieu, le Maître de l'Univers, le Clément, le Miséricordieux

Table des matières

Remerciement **I**

Introduction **6**

1 Synthèse bibliographique **11**

1.1 Les ultrasons 11

1.1.1 Définition 11

1.1.2 Historique 12

1.1.3 Les ultrasons de diagnostic (ou de faible puissance) 12

1.1.4 Les ultrasons de puissance 13

1.1.5 Le transducteur piézoélectrique 14

1.1.6 Propagation des ondes acoustiques dans un milieu infini 15

1.1.7 Appareillages 17

1.1.8 Applications des ultrasons 18

1.2 La cristallisation 20

1.2.1 Sursaturation 26

1.2.2 Nucléation 28

1.2.3 Temps d'induction 33
1.3 Cristallisation assistée par ultrasons 38
1.4 Les hypothèses de l'effet des ultrasons sur la cristallisation 41
1.4.1 Refroidissement important au voisinage de la bulle 42
1.4.2 Effet de la pression 43
1.4.3 Évaporation ou diffusion rectifiée 44
1.4.4 Ségrégation au voisinage de la bulle 46
1.5 Conclusion du chapitre 46

2 Étude expérimentale de la cristallisation de $ZnSO_4$,$7H_2O$ 50

2.1 temps d'induction à différentes sursaturations et puissance ultrasonore . . . 50
2.1.1 Mesure de la solubilité du sulfate de zinc heptahydraté dans l'eau . 51
2.1.2 Mesure du temps d'induction 51
2.1.3 Analyse des cristaux 56
2.1.4 Calcul de la sursaturation 60
2.2 Modèles classiques du temps d'induction 63
2.3 Identification de la tension interfaciale 70
2.4 Calcul du nucleus critique 72
2.5 Conclusion du chapitre 72

3 Théorie de la ségrégation et de la nucléation 75

3.1 Ségrégation des espèces en solution 75
3.2 Approche qualitative 84

3.3 Approche cinétique de la nucléation 85
3.3.1 Concentration à l'équilibre 85
3.3.2 Équations générales 87
3.3.3 Modèle de Szilard 89
3.3.4 Fréquences d'attachement 90
3.3.5 Nucléation stationnaire 92
3.4 Couplage de la théorie de la ségrégation et de la nucléation 95
3.5 Conclusion du chapitre 96

4 Étude expérimentale sur la cristallisation de $ZnSO_4$,7H_2O : influence de la hauteur et du gaz dissous 99

4.1 Influence de la hauteur de liquide sur le temps d'induction 100
4.1.1 Protocole expérimental 100
4.1.2 Mesure de la puissance dissipée en fonction de la hauteur 100
4.1.3 Mesure du temps d'induction sans ultrasons en fonction de la hauteur de liquide 103
4.1.4 Mesure du temps d'induction avec ultrasons et avec variation de la hauteur 106
4.1.5 Mesure du temps d'induction avec ultrasons et en présence de deux gaz rares 108
4.2 Modélisation de l'acoustique et simulation numérique 109
4.2.1 Généralités 109
4.2.2 Mise en équations 110
4.2.3 Stratégie de simulation 115

4.2.4 Résultats de simulation 117

4.3 Conclusion du chapitre 120

Conclusion **122**

Liste des symboles **126**

Liste des figures **134**

Liste des tableaux **138**

Bibliographie **139**

Annexe **147**

A Les notions de base pour les électrolytes **147**

A.0.1 Dissociation d'un composé ionique 148

A.0.2 Grandeurs de transport 149

Introduction

La cristallisation est une importante opération intervenant dans diverses industries (chimiques, agro-alimentaires, pharmaceutiques, pétrolières) qui font appel à la cristallisation en solution afin d'obtenir un produit fini ou semi fini à l'état solide de texture contrôlée.

Des études antérieures portant sur l'influence des ultrasons sur la cristallisation/précipitation de produits minéraux ou organiques ont montré leur effet sur le temps d'induction, la largeur de la zone métastable, la taille, la forme et le nombre des cristaux formés.

Bien que la cristallisation/précipitation assistée par ultrasons présente des intérêts certains, l'origine microscopique de cet effet reste à ce jour indéterminée. Afin d'étendre les applications industrielles des ultrasons, il est donc nécessaire de lever cette ambiguïté.

Les ultrasons de puissance - objet de ces études antérieures - engendrent dans un liquide la naissance et l'oscillation très violente de milliards de petites bulles de gaz, phénomène appelé cavitation. Le cycle d'une de ces bulles sur une période acoustique consiste en une phase explosive suivie d'une implosion violente, à la fin de laquelle la température du gaz peut atteindre 10000 K, et la pression 1 GPa. Ce phénomène très violent pourrait être à l'origine des effets observés.

Plusieurs hypothèses sur les mécanismes peuvent être émises :

• À l'interface de la bulle :

  - Refroidissement important ;

  - Elévation de la Pression dans le liquide ;

  - Ségrégation des espèces ;

• À l'intérieur de la bulle :

  - Évaporation ou diffusion rectifiée.

De ce fait, l'objectif de ce travail est l'exploitation de ces hypothèses.

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique relative aux ultrasons et aux applications. Dans une première partie, nous nous intéresserons au phénomène de la cavitation acoustique engendrée par les ultrasons. La deuxième partie sera dédiée à l'étude de la cristallisation de sels en général. Nous présentons les aspects thermodynamiques correspondants, puis la méthodologie de détermination du temps d'induction. En troisième lieu, nous étudierons les aspects de la cristallisation sous ultrasons ainsi que les hypothèses

émises. Nous consacrons la dernière partie aux notions thermodynamiques de base sur les systèmes électrolytiques.

Le deuxième chapitre est dédié à l'étude expérimentale de la cristallisation par refroidissement du sulfate de zinc heptahydraté dans un cristallisoir de 500 cm^3 avec et sans ultrasons et ce, dans le but d'examiner l'hypothèse de la modification de la sursaturation locale par la pression. Nous commencerons par l'étude de l'influence de la sursaturation sur le temps d'induction. Les mesures du temps d'induction ont permis de montrer que les ultrasons avaient un effet sur la nucléation de ce sel. Dans la deuxième partie, nous présenterons les interprétations des modèles prédictifs du temps d'induction et l'identification de la tension interfaciale pour des expériences sans ultrasons.

Le troisième chapitre porte sur la modélisation en se basant sur le modèle de ségrégation et sur les modèles de nucléation. Une description de la cinétique de nucléation primaire sera également détaillée. La méthodologie appliquée nous a permis d'identifier un mécanisme plausible de la cristallisation de ce sel. Au vu de ces résultats, et parmi toutes hypothèses déjà mentionnées le modèle de ségrégation semble le plus adapté.

Le dernier chapitre est consacré à l'étude de l'influence de la hauteur du liquide et l'influence de la puissance dissipée sur le temps d'induction en utilisant une cuve de 1500 cm^3.

Industriellement l'utilisation des ultrasons pourrait représenter une alternative à l'ensemencement. Mais comme il n'existe pas d'outils de simulation permettant de dimensionner et d'optimiser des sono-cristallisoirs, cette technique n'est que très peu développée à l'échelle industrielle. Notons également que la simulation des sonoréacteurs en utilisant le logiciel COMSOL est restée à l'échelle de laboratoire. Des essais de simulation se basant sur cet outil ont été entrepris. Les résultats obtenus ont montré qu'il y a plusieurs résonances dans le réacteur à différentes hauteurs du liquide. Les résultats de la simulation sont en accord avec les observations expérimentales.

Nous achevons ce mémoire par une conclusion et des perspectives quant aux phénomènes non encore élucidés agissant à l'interface de la bulle de cavitation.

Chapitre 1

Synthèse bibliographique

Ce chapitre est articulé en quatre parties. La première partie est consacrée à une étude bibliographique sur les ultrasons en général. Alors que dans la deuxième partie, nous présentons une étude sur la cristallisation. Nous décrivons la cristallisation sous ultrasons en troisième lieu. Enfin, nous citons les différentes hypothèses sur les mécanismes mis en jeu.

1.1 Les ultrasons

1.1.1 Définition

Les sons sont définis comme des ondes mécaniques produites par la vibration d'un support fluide ou solide qui se propagent grâce à l'élasticité du milieu (ondes acoustiques, ondes vibratoires). Le milieu de propagation de l'onde ultrasonore est soumis à une succession de surpressions et de dépressions. Ses particules constitutives sont animées d'un mouvement de va-et-vient de type sinusoïdal selon l'axe de déplacement des ultrasons. Une onde acoustique est caractérisée par sa fréquence (Hz) et par son intensité (dB, $W.m^{-2}$, ...). Par extension physiologique, un son désigne la sensation auditive à laquelle cette vibration est susceptible de donner naissance. Pour qu'un son soit perçu par l'oreille humaine, sa fréquence doit être comprise entre 16 Hz et 16 kHz et son intensité doit être supérieure à 0 dB (10^{-12} $W.m^{-2}$ à 1 kHz).

Les ondes ultrasonores sont des ondes acoustiques de fréquence supérieure à la limite

physiologique de l'audibilité, soit au delà de 16 kHz.

1.1.2 Historique

En 1880, Pierre et Jacques Curie ont découvert l'effet piézoélectrique pour le quartz (Dognon, 1953). La majorité des générateurs d'ultrasons actuels utilisent l'effet piézoélectrique inverse (découvert en 1881 par Lippmann). C'est 37 ans après la découverte de Pierre et Jacques Curie qu'apparaît la première application commerciale des ultrasons : le sonar, mis au point par Langevin en 1917 (Langevin, 1920) durant la première guerre mondiale pour la détection des submersibles et des icebergs. En 1927, Richards et Loomis ont étudié pour la première fois les effets chimiques des ultrasons (Harvey & Loomis, 1928; Richards & Loomis, 1927). À partir de 1930, Dognon et ses collaborateurs se sont intéressés à leurs actions biologiques (Dognon, 1953).

Le phénomène de sonoluminescence, qui est une émission de lumière de faible intensité provoquée par la cavitation ultrasonore dans l'eau pure et dans certains liquides organiques, est décrit pour la première fois en 1934 par Frenzel et Schultes (Walton & Reynolds, 1984). Après 1940, les recherches sur les ultrasons et leurs effets physiques, chimiques et biologiques se sont développées. Les progrès rapides des autres technologies comme l'électronique, l'élaboration des céramiques piézoélectriques et la compréhension du phénomène de cavitation, ont rendu possible la production de systèmes à ultrasons pour un usage industriel, militaire ou domestique. Il faut cependant signaler que la recherche sur l'emploi des ultrasons en chimie (sonochimie) a été quelque peu négligée durant les années 1960-1970, mais elle suscite un regain d'intérêt depuis une trentaine d'années. De nombreux auteurs s'intéressent aux effets chimiques de la cavitation ultrasonore, pour tenter de comprendre son mode d'action. Plusieurs théories s'opposent encore et de nombreux phénomènes restent inexpliqués (Hallez, 2009).

Les ultrasons sont fréquemment divisés en deux catégories qui présentent chacune des intensités, des fréquences et des applications différentes (les ultrasons de diagnostic et les ultrasons de puissance).

1.1.3 Les ultrasons de diagnostic (ou de faible puissance)

La gamme de fréquence des ultrasons de diagnostic s'étend de quelque centaines de kilohertz au gigahertz. Ils sont utilisés pour inspecter les matériaux ou faire circuler des

informations. Le principe consiste à émettre une impulsion dans le milieu à étudier, puis à capter l'écho produit par les hétérogénéités ou les frontières du milieu. Ces techniques sont mises en oeuvre dans le contrôle non destructif, l'échographie médicale, la mesure de distance, la transmission d'information, la détection (acoustique sous-marine), la mesure des propriétés élastiques des matériaux ...

Dans cette gamme de fréquence, les intensités émises sont généralement inférieures à quelques watts par centimètre carré. À ce niveau d'intensité, on ne constate aucune modification irréversible du milieu de propagation (Hallez, 2009).

1.1.4 Les ultrasons de puissance

Leur gamme de fréquence s'étend de 16 kHz à quelques centaines de kilohertz et ils mettent en oeuvre des intensités acoustiques pouvant atteindre plusieurs centaines de watts par centimètre carré. L'interaction entre l'onde de pression et le milieu irradié (solide, fluide ou gaz) engendre de nombreuses modifications physico-chimiques qui sont à la base d'applications industrielles variées : nettoyage, soudure de matières plastiques, usinage et découpe de métaux et céramiques, applications thérapeutiques, rupture de cellules biologiques, émulsification, homogénéisation, dégazage, réactions sonochimiques, cristallisation...

Les avancées technologiques des 20 dernières années ont permis de fabriquer des transducteurs concaves (HIFU : High Intensity Focused Ultrasound) permettant de focaliser la puissance acoustique sur une petite zone (Chapelon *et al.* , 2000). Dans la zone focale de ce type de transducteurs, on génère des puissances acoustiques intenses, ce qui permet de repousser la limite supérieure du domaine de fréquence des ultrasons de puissance (d'environ 500 kHz à environ 5 MHz) (Hallez, 2009).

Le domaine des ultrasons de puissance peut être redécouper de la façon suivante :

- De 20 à 100 kHz : ultrasons de basse fréquence ;

- De 100 kHz à 5 MHz : ultrasons de haute fréquence.

1.1.5 Le transducteur piézoélectrique

La piézo-électricité est la propriété que possèdent certains corps de se polariser électriquement sous l'action d'une contrainte mécanique et réciproquement de se déformer lorsqu'on leur applique un champ électrique, comme le montre la figure 1.1.

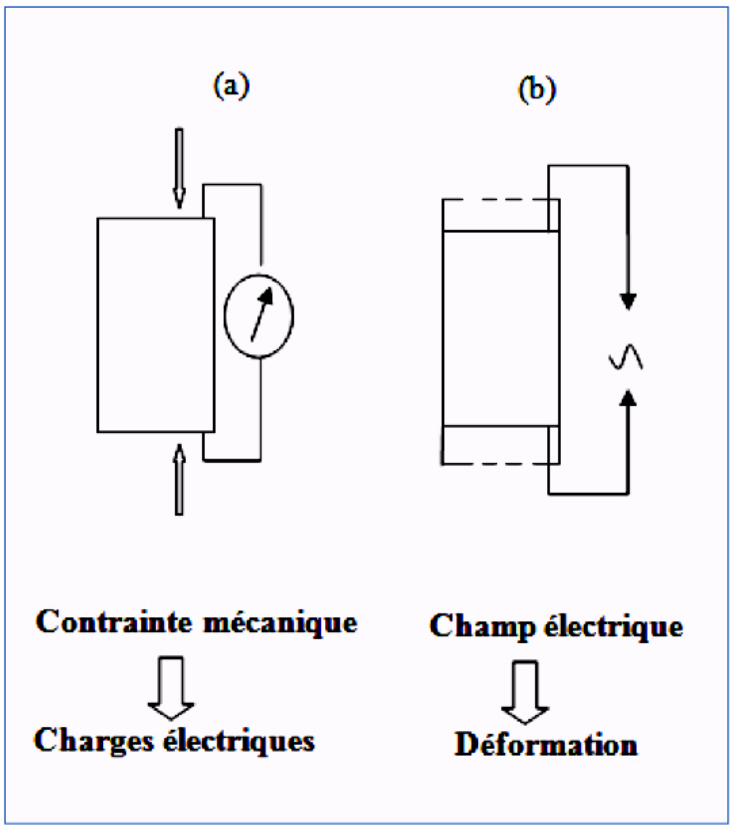

FIGURE 1.1 : Piézoélectricité (Megriche, 1999)

La polarisation d'un matériau piézoélectrique résulte de la création d'un dipôle interne dû aux déplacements des barycentres des charges électriques dans ses mailles élémentaires sous l'action de contraintes. Si on applique une contrainte de pression, la maille cristalline se déforme de telle sorte que les barycentres des charges positiveset des charges négatives se dissocient. On créée ainsi un dipôle électrique qui va faire apparaître des charges de signes opposés sur les deux électrodes : c'est l'effet piézoélectrique direct ((a) de la figure 1.1). Si au contraire, on apporte des charges aux électrodes (ddp), la maille cristalline se déforme pour rétablir l'équilibre des forces électrostatiques, c'est l'effet inverse ((b) de la figure 1.1).

L'émission d'ultrasons (générateur électro-acoustique) utilise l'effet inverse alors que la réception (capteur, hydrophone...) utilise l'effet direct de la piézoélectricité.

En 1917, Langevin se sert de cristaux de quartz pour engendrer des ondes de pression. Dans les années 1940, des cristaux piézoélectriques comme le titanate de baryum ($BaTiO_3$), permettent d'augmenter le couplage électromagnétique dans les sonars. C'est dans les années 1960 que de nouvelles céramiques donnent un second souffle à la piézoélectricité avec les oxydes de plomb (PZT) qui permettent de réaliser un saut technologique qui n'a pas été renouvelé depuis. Les principaux atouts de ces matériaux résident dans un excellent coefficient de couplage électromagnétique qui en améliore le rendement. À l'origine, ces matériaux étaient utilisés sous formes massives pour effectuer des micro déplacements ou des micro positionnements. Aujourd'hui, ils peuvent être intégrés à des systèmes sous forme de couches minces, ou sous forme de fibres dans les matériaux composites : matériaux piézo-composites (fibres piézoélectriques, matrice polymère) (Hallez, 2009).

1.1.6 Propagation des ondes acoustiques dans un milieu infini

Lors de leur propagation dans les milieux (solide, liquide ou gaz), les ultrasons génèrent différents phénomènes, que l'on peut classer en deux catégories : les effets primaires qui sont directement liés à la propagation de l'onde acoustique et les effets secondaires qui sont les conséquences des premiers (principalement dus à la cavitation). Dans les liquides, les phénomènes primaires induits par le passage d'une onde ultrasonore sont : la cavitation acoustique, l'échauffement du milieu de propagation, la pression de radiation, les courants de convection et les ondes de chocs. Les phénomènes secondaires sont la sonolyse de l'eau, les microjets, les geysers, la sonoluminescence, l'érosion, la passivation, la dépassivation...

L'absorption de l'onde acoustique se traduit par une augmentation de la température du milieu de propagation. Elle est le résultat des échanges thermiques entre ces bulles de cavitation et le milieu, durant les phases de compression / relaxation et des frottements visqueux entre les tranches du liquide.

L'interaction entre des ondes de pression et un milieu liquide peut générer des changements physiques dus au phénomène de cavitation acoustique, au delà d'un certain seuil de puissance. Le phénomène de cavitation acoustique peut se décomposer en 3 étapes : nucléation, croissance et implosion de bulles qui contiennent du gaz et des vapeurs. Ces bulles vont apparaître durant la phase d'expansion de la pression. Il existe une pression acoustique minimale nécessaire à la formation de ces cavités de gaz et de vapeur. Physiquement, elle correspond à la pression limite que le liquide peut supporter avant sa rupture, et la formation d'une nouvelle phase. C'est donc le minimum de la courbe isotherme du diagramme P-V pour le liquide. Le rayon de la bulle formée va augmenter durant la phase

de détente et diminuer durant la phase de compression. Or, comme la pression dans la bulle est inférieure à la pression d'équilibre du gaz et de la vapeur, le gaz et la vapeur vont diffuser vers l'intérieur de la bulle durant la phase d'expansion et inversement durant la phase de compression comme le montre la figure 1.2, mais les quantités de gaz et de vapeur ne sont pas identiques.

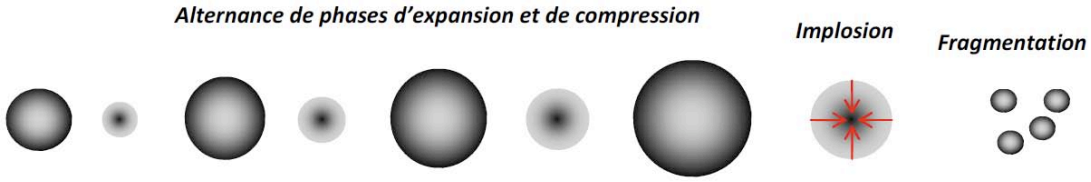

FIGURE 1.2 : Représentation schématique de l'évolution d'une bulle de cavitation dans un champ ultrasonore par diffusion rectifiée (Hallez, 2009)

De plus, le rayon de la bulle peut s'accroître sur un cycle de pression résultant de la dissymétrie de l'échange gazeux. Cette dissymétrie résulte de deux processus : un effet de surface d'échange et un effet d'épaisseur de film ou effet de couche. Si l'on suppose le liquide incompressible, le volume de film entourant la bulle est conservé durant les oscillations du rayon de la bulle. D'après Louisnard (1998), le film s'amincit donc durant la phase d'expansion ce qui implique une augmentation du gradient de concentration ; l'épaisseur de ce film augmente dans la phase de contraction et le gradient de concentration diminue.

Du fait de ces transferts de matière, il existe au voisinage de la bulle un film dans lequel les variations de concentrations en solvant et de température sont très importantes. D'après Amara (2002), au bout d'un certain nombre de cycles, la bulle peut imploser provoquant ainsi des micro-jets de liquide très violents ayant des vitesses pouvant atteindre les 400 km/h.

À la fin de l'implosion, le taux de compression et la température dans la bulle sont très élevés. La température et la pression instantanées peuvent atteindre 10000 K et 1000 bar. Tous ces phénomènes conduisent à :

- des effets mécaniques (émulsification, érosion, fragmentation, désagglomération) ;

- des effets chimiques indirects, dus à des causes mécaniques telles que l'augmentation du transfert de matière qui contrôlent les réactions en milieux polyphasiques (réactions hétérogènes), ou le micromélange ;

- des effets chimiques purs, causés par le chauffage inusuel et la décomposition de la vapeur dans la bulle (vraie sonochimie). Il en résulte deux grandes catégories d'effets et

d'applications. La hausse de la température est utilisée pour ces effets d'accélération sur les réactions chimiques (en sonochimie) et la hausse de pression pour ces effets érosifs sur les solides, ou des ruptures de goutte.

D'autres paramètres extérieurs à la source peuvent également affecter la cavitation. La nature du milieu irradié (solvant) est très importante. La viscosité du milieu joue un rôle déterminant. Si le milieu est trop visqueux, il s'oppose au mouvement radial des bulles et peut même s'opposer à leur formation.

1.1.7 Appareillages

L'émission des ultrasons est donc une émission d'ondes de pression. Le principe de base est la transformation d'une énergie électrique en une énergie mécanique de vibration. Les appareils ultrasonores comportent généralement trois parties indissociables : un générateur, un convertisseur (transducteur) et un émetteur (sonotrode). La plupart des générateurs modernes utilisent les propriétés piézo-électriques des cristaux de quartz ou de certaines céramiques.

Chaque partie de l'appareillage (générateur/transducteur/sonotrode) a un rôle différent :

- le générateur permet de transformer l'énergie électrique de basse fréquence (secteur) en énergie électrique de haute fréquence utilisable par le piézo-électrique ;
- le convertisseur électromécanique ou transducteur contient l'élément piézo-électrique qui est, en général, conçu à base de céramiques du type titanate de baryum. Il permet de transformer l'énergie électrique de haute fréquence en énergie de vibration mécanique de même fréquence. L'élément piézo-électrique est placé entre deux pièces métalliques, une de faible section et une de forte section afin de permettre l'amplification des vibrations ainsi créées ;
- l'émetteur est une pièce mécaniquement liée au piézo-électrique qui transmet les vibrations au milieu.

Il existe différents modes d'application des ultrasons, tant à l'échelle laboratoire qu'à l'échelle industrielle.

À l'échelle du laboratoire, il y a une application directe ou indirecte en présence d'un liquide de couplage (bac à ultrasons).

Dans le cas du bac à ultrasons, la sonification se fait par l'intermédiaire d'un liquide de

couplage qui permet de transmettre les ultrasons au milieu réactionnel contenu dans une cuve. La fréquence est, en général, comprise entre 20 et 60 kHz et la puissance est de quelques $W.cm^{-2}$.

Contrairement au bac à ultrasons, dans la transmission directe les sondes sont toujours en contact direct avec le milieu irradié. L'onde ultrasonore est transmise au milieu par l'émetteur. La surface vibrante se présente sous forme d'un disque dont le diamètre reste variable. Ce type de sonde permet d'avoir une propagation axiale des ondes ultrasonores, une amplification des vibrations et une augmentation de l'intensité ultrasonore.

Il existe aussi des « sonitubes » qui permettent de travailler en continu en faisant circuler le fluide à l'intérieur du tube dont les parois vibrent radialement. Dans ce cas, on travaille à forte puissance et la fréquence est de 20 kHz.

L'application des ultrasons directement dans le milieu permet d'obtenir des effets plus intenses, mais plus localisés que lors d'une application indirecte. La dissipation de l'énergie dans le milieu ne se fait donc pas de façon homogène et cela représente une des plus grandes difficultés de l'utilisation de ces appareils à l'échelle industrielle.

À l'échelle industrielle, les transducteurs collés aux parois de la cuve sont les plus couramment utilisés.

1.1.8 Applications des ultrasons

Il suffit de parcourir la littérature pour rapidement se rendre compte de l'importance croissante que prennent les ultrasons dans de nombreux domaines.

– Nettoyage

Le nettoyage a été une des premières applications des ultrasons en milieu industriel par exemple pour le nettoyage de lentilles photographiques, d'instruments médicaux, de pièces de moteur... Les bulles de cavitation permettent selon la nature du contaminant, de le disperser dans le milieu, de le solubiliser ou, pour des graisses, de former une émulsion. Un des atouts majeurs des ultrasons, en plus du gain de temps, est la possibilité de réaliser des nettoyages de pièces de géométrie très complexe ou comportant de nombreuses aspérités, qui semblent très difficiles voire impossibles par d'autres techniques (Shoh, 1988).

– Chimie

L'application des ultrasons à la chimie est très récente. Bien que dès 1927, Richards et Loomis aient décrit deux types de réactions accélérées par les ultrasons (l'hydrolyse du sulfate de diméthyle et l'oxydation de l'ion sulfite), l'intérêt porté aux ultrasons par les chimistes ne fut que très limité jusqu'à la fin des années 70. Désormais, nombreux sont les travaux étudiant l'influence des ultrasons sur les réactions chimiques. En effet, les ultrasons, via le phénomène de cavitation, fournissent aux chimistes un nouveau moyen d'améliorer la réactivité chimique : beaucoup de réactions ne peuvent avoir lieu sans irradiation ultrasonore.

L'application des ultrasons à la chimie des matériaux est également très utilisée, comme pour la synthèse des métaux amorphes tels que $Ca_{50}Mg_{20}Cu_{30}$ et $Ca_{55}Mg_{18}Zn_{11}Cu_{16}$ (Zhang *et al.* , 2007).

Les ultrasons peuvent changer le cours des réactions chimiques, permettant d'atteindre non seulement des rendements supérieurs et des produits plus purs, mais également des dérivés impossibles à obtenir autrement et ce dans bien des cas, sous des conditions plus douces. Un des effets les plus spectaculaires est que l'irradiation ultrasonore peut totalement changer le cours d'une réaction, ce qui est élégamment appelé commutation chimique (L.A. Crum, 1997). L'application d'ultrasons peut permettre d'obtenir un polymorphe différent de celui obtenu dans les mêmes conditions thermodynamiques mais sans ultrasons (Baillon, 2002).

– Extraction

Depuis quelques années, l'industrie alimentaire fait de plus en plus appel aux ultrasons. Les ultrasons de puissance sont utilisés pour leur effets mécaniques et chimiques dus à la cavitation. Ils sont utilisés pour la stérilisation, la filtration ou l'extraction, car ils permettent de diminuer le durée de ces processus tout en augmentant leur efficacité. Ils permettent également de favoriser les réactions d'oxydation ou de détruire les micro-organismes. Les ultrasons de diagnostic sont non-destructifs et sont utilisés pour avoir des informations sur les propriétés physico-chimiques telles que la structure, la composition, l'état physique ou la vitesse de l'écoulement.

Li *et al.* (2008) ont utilisé les ultrasons pour l'extraction de manganèse de produits phosphatés. D'autres, comme Roldan-Gutiérrez *et al.* (2008) ont comparé l'extraction assistée par ultrasons, l'extraction par vapeur et l'extraction par liquide surchauffé. Le rendement d'extraction par ultrasons est toujours plus grand que celui sans ultrasons.

– Emulsion

L'implosion d'une bulle de cavitation au voisinage d'une interface liquide-liquide entraîne la formation d'un jet puissant de liquide (A) dans une phase (B). Ainsi des gouttelettes de liquide (A) se forment dans (B) et conduisent à une émulsification du milieu. Cela permet la production d'émulsions en supprimant ou en limitant l'utilisation de tensio-actifs ou agents émulsifiants classiquement employés. Enfin, les émulsions ainsi obtenues sont généralement beaucoup plus fines, plus stables et plus régulières que celles réalisées par les méthodes conventionnelles (mécaniquement).

– Mélange

Dans le domaine des nano-composites, Anand *et al.* (2007) ont utilisé la méthode de dissolution-évaporation assistée par ultrasons pendant la préparation du nano-composites. Les ultrasons ont permis une meilleure dispersion du PET (Polyéthylène téraphthalate) dans le SWNT (single walled carbon nanotubes) comparé à d'autres méthodes de préparation.

Les ultrasons peuvent avoir des effets positifs dans les opérations de mélange au cours de réactions industrielles. De façon générale, on distingue deux sortes de mélanges :

– le macromélange, c'est-à-dire le mélange à l'échelle du réacteur ;
– le micromélange, correspondant quand à lui au mélange à l'échelle moléculaire.

En formant des micro bulles de cavitation, de l'ordre du micron, les ultrasons engendrent des gradients de vitesse à l'échelle microscopique ce qui facilite le mélange, et donc la rencontre et le contact des différents réactifs du réacteur, les ultrasons favorisent ainsi les réactions chimiques, au moins du point de vue cinétique (Baillon, 2002).

1.2 La cristallisation

La cristallisation est une importante opération unitaire intervenant dans diverses industries telles que les industries chimiques, agro-alimentaires, pharmaceutiques et pétrolières.

C'est une étape essentielle, influençant directement la bonne marche de l'ensemble du procédé de fabrication et dont découlent de nombreuses propriétés du produit final. Des spécifications en terme de taille (de distribution de taille), de structure cristalline, de pureté ou, évidemment de rendement, font le succès ou l'infortune des méthodes de cristallisation des produits. L'échelle de production, s'étalant de plusieurs tonnes par jour

pour les produits de grande consommation à quelques kilos pour ceux à forte valeur ajoutée, est un élement déterminant dans le choix du procédé à mettre en place. Cette position particulière de la cristallisation dans la chaîne de production de nombreux produits en fait une opération vitale du point de vue économique. Celle-ci fait ainsi l'objet de nombreuses études tant du point de vue pratique que théorique. L'évolution de nos connaissances fondamentales sur ce sujet complexe, couplée à la montée en puissance des moyens de modélisation, a abouti à l'émergence en milieu industriel de nombreux procédés, chacun armé de son jeu d'équations phénoménologiques. Mais le dimensionnement et l'extrapolation restent encore très compliqués et les méthodes y sont empiriques (Grossier, 2006).

On note quatres modes de cristallisation utilisés en solution à savoir :

- la cristallisation par refroidissement ;

- la cristallisation par évaporation de solvant ;

- le relargage ;

- la cristallisation réactive ou précipitation.

Le point de départ pour toute opération de cristallisation est l'obtention d'un état de sursaturation. Une solution est dite sursaturée lorsqu'elle contiendra plus de soluté dissous que ce qui est requis pour l'équilibre solide-liquide. Cet état de sursaturation peut être atteint de différentes façons telles que l'évaporation du solvant ou le refroidissement de la solution par exemple.

Lorsque l'on met un solide A en présence d'un solvant B à pression et température constantes, on peut obtenir un équilibre de solubilité entre le solide A et une solution formée de B dans laquelle une partie du solide A s'est dissout.

La variance d'un tel équilibre est égale à $(n_c + 2 - \varphi)$ où n_c est le nombre de constituants et φ le nombre de phases en présence. En présence de deux corps A et B et deux phases liquide et solide la variance est égale à 2. Si l'on fixe la température et la pression, tous les degrés de liberté sont utilisés, et le système est donc entièrement défini, en particulier les compositions des phases x_A et x_B à l'équilibre sont uniques ; on appelle $x_{A,\text{eq}}$ la solubilité du constituant A dans le solvant B. La solubilité dépend de la température et de la pression.

À l'équilibre solide-liquide, on peut écrire :

$$\mu_A^{(S)}(T,P,x_A^S) = \mu_A^{(L)}(T,P,x_A^L) \tag{1.1}$$

Alors,

$$\mu_A^{(S)}(T,P,x_A^S) = \mu_A^{(S,pur)}(T,P)(\text{si on suppose que le solide est pur}) \tag{1.2}$$

où x_A^S est la fraction molaire de A dans la phase solide, soit $x_A^S = 1$, et x_A^L est la fraction molaire de A dans la phase liquide.

$$\mu_A^{(L)}(T,P,x_A) = \mu_{A,\text{eq}}(T,P) + k_B\,T\ln a_A^{(L)} \tag{1.3}$$

Or

$$\mu_{A,\text{eq}}(T,P) = \mu_A^{\circ}(T) + v_A^{(L)}(P-P_0) \tag{1.4}$$

où $v_A^{(L)}$ est le volume molaire du constituant A pur à l'état liquide et $\mu_A^{\circ}(T)$ le potentiel chimique de A à P_0. De même on a :

$$\mu_A^{(S,pur)}(T,P) = \mu_A^{\circ(S,pur)}(T) + v_A^{(S)}(P-P_0) \tag{1.5}$$

à l'équilibre :

$$\mu_A^{(L)}(T,P,x_{A,eq}) = \mu_A^{(S)}(T,P) \tag{1.6}$$

Remplaçant les équations (1.4) et (1.5) dans (1.3). On obtient :

$$\mu^{\circ(S,pur)}(T) + v_A^{(S)}(P-P_0) = \mu_A^{\circ}(T) + v_A^{(L)}(P-P_0) + k_B\,T\ln a_{A,eq}^{(L)} \tag{1.7}$$

d'où :

$$\mu_A^{\circ}(T) - \mu_A^{\circ(S,pur)}(T) + (P-P_0)[v_A^{(L)} - v_A^{(S)}] + k_B\,T\ln a_{A,eq}^{(L)} = 0 \tag{1.8}$$

Si on dérive l'équation précédente par rapport à P, on trouve :

$$(v_A^{(L)} - v_A^{(S)}) + k_B\,T\frac{\partial \ln a_{A,eq}^{(L)}}{\partial P} = 0 \tag{1.9}$$

Ainsi,

$$\frac{\partial \ln a_{A,eq}^{(L)}}{\partial P} = -\frac{v_A^{(L)} - v_A^{(S)}}{k_B T} = -\frac{\bar{v_A} - v_A^{(S)}}{k_B T} \tag{1.10}$$

$\bar{v_A}$ est le volume molaire partiel du constituant A qui est égale à $v_A^{(L)}$ quand le nombre de moles du constituant B tend vers 0 selon :

$$v_A^{(L)} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_A}\right)_{T,P,n_B} \text{quand}\, n_B \longrightarrow 0 \tag{1.11}$$

On définit alors l'activité $a_A^{(L)}$ de l'espèce A par la relation :

$$a_{A,eq}^{(L)} = \gamma_A^{eq}\, m_A^{eq}. \tag{1.12}$$

D'après Gilbert & Merie (1961), l'effet de la pression sur la solubilité pour une solution idéale se traduit par l'expression :

$$\frac{\partial \ln m_A^{eq}}{\partial P} = \frac{v_A^{(S)} - \bar{v_A}}{k_B T}. \tag{1.13}$$

Pour exprimer l'effet de la pression sur la solubilité dans le cas d'une solution réelle, on commence par écrire à partir de l'équation (1.12) :

$$\frac{\partial \ln a_A}{\partial P} = \frac{\partial \ln m_A}{\partial P} + \frac{\partial ln\, \gamma_A}{\partial P}. \tag{1.14}$$

Hemptinne & Béhar (2000) ont quantifié l'effet de la pression sur le coefficient d'activité selon l'équation :

$$\frac{\partial ln\,\gamma_A}{\partial P} = -\frac{\bar{v_A}^E}{k_B T}, \tag{1.15}$$

Où $\bar{v_A}^E$ est le volume molaire d'excès.

En reportant les équations (1.13) et (1.15) dans l'équation (1.14),), on obtient à l'équilibre :

$$\frac{\partial ln\, a_{A,eq}^{(L)}}{\partial P} = \frac{v_A^{(S)} - \bar{v_A}}{k_B T} - \frac{\bar{v_A}^E}{k_B T}. \tag{1.16}$$

Matsuo *et al.* (2001) ont comparé leurs résultats expérimentaux avec une estimation théorique donnée par la formule (1.17) proposée par Hook (1980) quand l'équilibre entre le solide et la solution saturée est atteint.

$$\mu^{(S)} = \mu^{\circ} + \nu k_B\, T \ln(\gamma m_s) \tag{1.17}$$

où $\mu^{(S)}$ est le potentiel chimique et m_s représente la molalité de la solution saturée (mol/kg de solvant).

$$\frac{v_S - \bar{v_L}}{\nu RT} = \frac{dm_s}{dP}[\frac{1}{m_s} + \frac{1}{\gamma}\frac{d\gamma}{dm_s}] = \theta[1 + \frac{dln\gamma}{dlnm_s}]. \tag{1.18}$$

$$\theta = [\frac{\partial lnm_s}{\partial P}]_T = \frac{-\Delta V}{\nu k_B T[1 + (\frac{\partial ln\gamma}{\partial lnm_s})]}. \tag{1.19}$$

avec

$$\Delta V = \bar{v_L} - v_S, \tag{1.20}$$

Or $\bar{v_L}$ est le volume molaire partiel du soluté à saturation et v_S le volume molaire du cristal. Dans la majorité des cas, les auteurs retrouvent les tendances expérimentales avec leur modèle (1.19).

Dans le cas de sels hydratés la relation (1.19) doit être corrigée en tenant compte nombre de moles d'eau de constitution :

$$\theta = [\frac{\partial \ln m_s}{\partial P}]_T = \frac{\bar{v_L} - v_S}{\nu k_B T[1 + (\frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln, m_s})]} \frac{A}{A - n} \tag{1.21}$$

où :

$$A = \frac{55,51}{m_s}, \tag{1.22}$$

et n est le nombre des molécules d'eau et dans ce cas :

$$\Delta V = \bar{v_L} - v_S + v_{H_2O}. \tag{1.23}$$

Comme première remarque, pour les sels tels que $\bar{v_L} - v_S > 0$, par exemple tels que LiF, NaF, KCl ou K_2SO_4 la solubilité augmente en fonction de la pression et vis versa pour les composés suivants : NH_4Cl, CsCl, benzène, toluène, ethylbenzène, anthracène et phénanthrène où $\bar{v_L} - v_S < 0$.

Si $\bar{v_L} = v_S$ comme c'est le cas pour le $ZnSO_4$,$7H_2O$, la pression n'a aucun effet sur la solubilité comme le montre la figure 1.3.

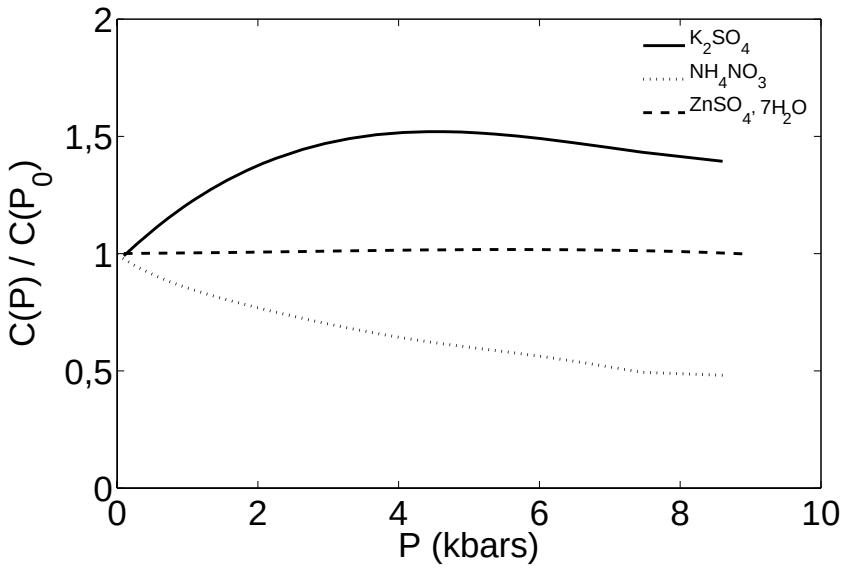

FIGURE 1.3 : Solubilité relative de différents sels en fonction de la pression d'après Karapétianz (1975).

1.2.1 Sursaturation

1.2.1.1 Expression de la sursaturation à la pression ambiante

Dans un premier temps, nous nous plaçons à température atmosphérique P_0 et nous considérons que la force motrice ne dépend pas de la pression. La force motrice de la cristallisation $\Delta\mu$ est définie comme la différence entre les potentiels chimiques du soluté dans la solution sursaturée (μ_i) et dans la solution saturée (μ_i^*). On peut donc écrire, d'après Mullin (1993) :

$$\Delta\mu(T, x_i, P_0) = \mu_i(T, x_i) - \mu_i^*(T, x_i^*) \tag{1.24}$$

Le potentiel chimique du soluté en solution est donné par :

$$\mu_i(T, x_i) = \mu_i^{std} + \ k_B \ T \ \ln a_i \tag{1.25}$$

μ_i^{std} est le potentiel chimique à l'état standard et a_i est l'activité de l'espèce i. Lorsque le système est à l'équilibre, $\Delta\mu$ est nul. En introduisant l'expression du potentiel chimique de l'espèce i considérée dans l'équation (1.24), on obtient :

$$\Delta\mu(T, P_0) = k_B \ T \ \ln \frac{a_i}{a_{i,\text{eq}}} \tag{1.26}$$

L'indice eq indique qu'i s'agit d'une grandeur à l'équilibre, c'est-à-dire la solution est saturée. L'activité du soluté en solution s'exprime par le produit de son cœfficient d'activité γ_i et de sa molalité m_i :

$$a_i = m_i \gamma_i. \tag{1.27}$$

La force motrice de la cristallisation peut être définie en fonction du rapport de sursaturation, S ($= a_i/a_{i,\text{eq}}$) d'où (1.26) devient :

$$\Delta\mu(T, P_0) = k_B \ T \ \ln S \tag{1.28}$$

1.2.1.2 Expression de la sursaturation en fonction de la pression

En toute rigueur, la force motrice $\Delta(\mu)$ pour la nucléation dépend de la température, mais aussi de la pression. Cet effet peut être compris comme une simple manifestation du principe de Le Chatelier : la pression croissante favorise l'apparition de la phase la plus dense. Par conséquent, si le soluté est moins dense que la phase solide, une augmentation de pression augmente la sursaturation, et favorise la nucléation du solide. Selon Virone *et al.* (2006), à une température constante T, la force motrice peut être exprimée par :

$$\Delta\mu(T,P) = \Delta\mu(T,P_0) + \int_{P_0}^{P} \Big(\bar{v}_L(P) - v_S(P_0)\Big)_T \, dP, \tag{1.29}$$

où $\Delta\mu(T,P_0)$ est la force motrice à la température T et la pression atmosphérique P_0, $\bar{v}_L$ est le volume moléculaire spécifique du soluté et v_S est le volume moléculaire du solide. Or la force motrice et la sursaturation sont liées par :

$$\Delta\mu(T,P) = k_B T \ln S(T,P). \tag{1.30}$$

En supposant en outre que $(\bar{v}_L - v_S)$ est indépendant de P, l'expression de la sursaturation en fonction de la température et de la pression se lit maintenant :

$$S\,(T,P) = S\,(T,P_0) \exp\left[\frac{\bar{v}_L - v_S}{k_B T}(P - P_0)\right]. \tag{1.31}$$

Cette dernière expression peut donc être comprise comme suit : pour les espèces plus denses à l'état solide que sous la forme de soluté c'est-à-dire $\bar{v}_L - v_S > 0$, la sursaturation augmente avec la pression, de sorte qu'une augmentation de celle-ci serait favorable à la nucléation.

Pour une molécule présentant une différence de volume molaire $\bar{v}_L - v_S = 0{,}01$ nm^3 / molécule, on peut calculer la force motrice de cristallisation $\Delta\mu$ à une pression de 1 bar et une pression de 9500 bars à même température. Pour que ces deux forces motrices soient égales, il suffit de diviser la sursaturation calculée à 1 bar par 10 :

$\Delta\mu$ (S, 1 bar) = $\Delta\mu$ (S/10, 9500 bar).

Cela signifie que conserver la même force motrice, lors d'une augmentation de pression revient à diminuer la concentration. Cette égalité montre que l'augmentation de la pression favorise la nucléation pour $\bar{v}_L - v_S > 0$.

1.2.2 Nucléation

La cristallisation met en jeu deux processus différents : la nucléation et la croissance de cristaux. Seule la nucléation sera présentée, car nous nous intéresserons ici à l'apparition du solide sous l'effet des ultrasons.

D'après Veesler *et al.* (2002), la nucléation est la formation de germes constitués de plusieurs molécules d'une certaine taille critique, appelés germes cristallins ou nuclei. Il existe différents mécanismes de nucléation qui sont décrits dans la figure 1.4.

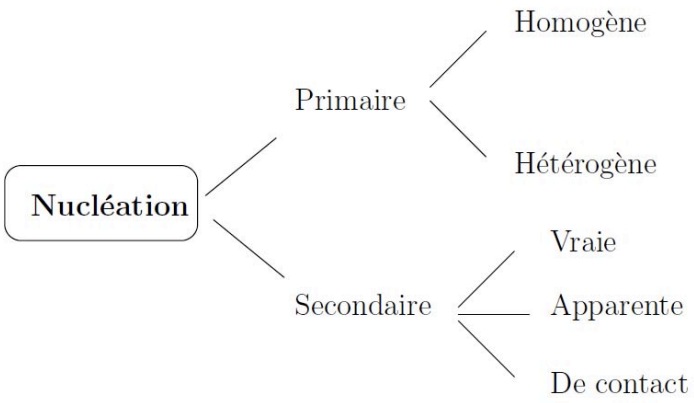

FIGURE 1.4 : Mécanismes de nucléation (Lyczko, 2000)

La nucléation primaire correspond à un changement de phase, de l'état liquide à l'état solide en milieu sursaturé. La sursaturation est nécessaire mais pas suffisante, l'apparition du solide nécessite le franchissement d'une barrière énergétique. L'apparition d'une nouvelle phase commence par la formation d'une interface construite à partir de germes cristallins. Les germes se forment à partir de fluctuations spontanées de la composition ou de la masse volumique au sein de la solution métastable ; Elles sont les responsables de l'apparition de l'interface. La formation des germes est un processus résultant de la concurrence entre deux processus : l'agrégation et la dissociation des molécules ou ions constituant le solide.

Dans ce qui suit, nous utiliserons les grandeurs suivantes :

- γ la tension interfaciale cristal/solution,

- v_S le volume moléculaire de la nouvelle phase (ici le solide, typiquement 0.01-0.1 nm^3),

- c un facteur de forme défini par $S/V^{2/3}$ (où S et V sont respectivement la surface et le volume de la particule).

Pour une sphère, la surface et le volume peuvent être calculés en fonction du diamètre d par $S = \pi d^2$ et $V = \pi/6d^3$. En éliminant le diamètre d, dans l'expression de la surface, on trouve $S = (36\pi)^{(1/3)}V^{(2/3)}$. Dans le cas d'une sphère, c vaut donc $(36\pi)^{(1/3)}$.

1.2.2.1 Nucléation primaire homogène

La nucléation primaire homogène qui a lieu en absence d'interfaces solides dans la solution mère, est dite spontanée.

On considère un premier système constitué de M molécules (ou paires d'ions) de l'ancienne phase métastable, et un second constitué de $M - n$ molécules de l'ancienne phase et d'un cluster de taille n comme le montre la figure 1.5. L'ancienne phase représente ici l'état dissous (liquide) tandis que la nouvelle phase représente l'état solide.



FIGURE 1.5 : (a) ancienne phase : $G_1 = M\mu_{\text{old}}$ (b) nouvelle phase : $G_2(n) = (M-n)\mu_{\text{old}} + G(n)$ avec $G(n) = n\mu_{\text{new}} + G_{ex}(n)$.

Le travail $W(n)$ requis pour former ce cluster est la différence des enthalpies libres respectives de ces deux systèmes Kaschiev (2000), soit :

$$W(n) = G_2(n) - G_1 \tag{1.32}$$

Or

$$G_2(n) = (M - n)\mu_{\text{old}} + G(n) \tag{1.33}$$

et

$$G(n) = n\mu_{\text{new}} + G_{ex}(n) \tag{1.34}$$

d'où

$$W(n) = (M - n)\mu_{\text{old}} + n\mu_{\text{new}} + G_{ex}(n) - M\mu_{\text{old}} - G_1 \tag{1.35}$$

$$W(n) = n(\mu_{\text{new}} - \mu_{\text{old}}) + M\mu_{\text{old}} + G_{ex}(n) - G_1 \tag{1.36}$$

$$W(n) = -n\Delta\mu + G_{ex}(n) + M\mu_{\text{old}} - G_1 \tag{1.37}$$

or

$$M\mu_{\text{old}} - G_1 = 0 \tag{1.38}$$

ce qui donne

$$W(n) = -n\Delta\mu + G_{ex}(n) \tag{1.39}$$

où $G_{ex}(n)$ est l'enthalpie libre d'excès du cluster, $(M-n)\mu_{\text{old}}$ est l'enthalpie libre de l'ancienne phase restante et $n\mu_{\text{new}} + G_{ex}(n)$ l'enthalpie libre du cluster de taille n $G(n)$.

Dans le cas des cristaux, $G_{ex}(n)$ est proportionnel à la tension interfaciale cristal/solution et à la surface du cristal. Pour des phases fluides (gouttes, bulles), il y a un terme de pression supplémentaire. Dans le cas présent :

$$G_{ex}(n) = \gamma c V_n^{2/3} \tag{1.40}$$

où $cV_n^{2/3}$ est la surface du cluster, V_n son volume, et c un facteur de forme égal à $(36\pi)^{1/3}$ pour des clusters sphériques. En prenant $V_n = nv_S$, on obtient finalement :

$$W(n) = -n\Delta\mu + \gamma c v_S^{2/3} n^{2/3} \tag{1.41}$$

La nucléation met en jeu un processus d'agglomération des molécules qui se traduit par une libération d'énergie, $n\Delta\mu$ (formation d'un état condensé $n\Delta\mu < 0$), et un processus de création d'interface qui nécessite un apport d'énergie, $\gamma c v_S^{2/3} n^{2/3}$. La variation d'enthalpie libre du système W(n) est donc la somme de ces deux variations d'énergie agissant en sens contraire.

La figure 1.6 présente le travail requis pour former un cluster de taille n en fonction de n. Cette courbe présente un maximum pour n* ($dW(n)/dn = 0$) correspondant à la taille critique du nucleus. La taille critique correspond à la taille minimum pour qu'un nucleus soit stable. Les agrégats moléculaires qui auront une taille inférieure à la taille critique disparaîtront et ceux qui auront une taille supérieure vont continuer à grossir. La taille critique est donc calculée en dérivant W(n) par rapport à n :

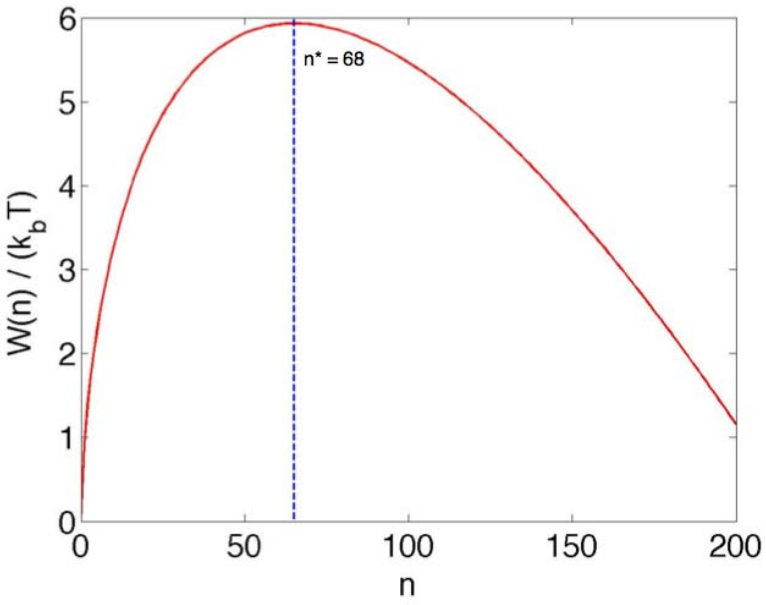

FIGURE 1.6 : Détermination du nucleus critique.

$$n^* = \frac{8c^3 v_S^2 \gamma^3}{27\Delta\mu^3} \tag{1.42}$$

$$W^* = \frac{4c^3 v_S^2 \gamma^3}{27\Delta\mu^2} \tag{1.43}$$

Le travail correspondant à cette taille critique est donné par

$$W(n) = W^* + \frac{1}{2}\frac{d^2W}{dn^2}(n^*)(n-n^*)^2 \tag{1.44}$$

$$= W^* - \beta_z^2 k_B T (n-n^*)^2, \tag{1.45}$$

puisque $W(n)$ est maximal en n^* par définition. Le coefficient β_z est appelé *coefficient de Zeldovich*, et traduit la courbure de $W(n)$ au voisinage du nucleus critique :

$$\beta_z = \left[-\frac{1}{2k_B T}\frac{d^2W}{dn^2}(n^*)\right]^{1/2} \tag{1.46}$$

La vitesse de nucléation primaire homogène peut être exprimée par des lois du type Arrhénius. La vitesse de nucléation primaire homogène J_S peut être exprimée comme

étant le nombre de nuclei formés par unité de temps et de volume par la relation suivante :

$$J = K_J \exp\left(-\frac{W*}{k_B T}\right) \; ou \; J = K_J \exp\left(-\frac{B}{\ln^2 S}\right), \tag{1.47}$$

avec

$$B = \frac{4c^3 v_S^2 \gamma^3}{27 T^3 k_B^3}. \tag{1.48}$$

Le terme exponentiel de l'équation est d'origine thermodynamique, alors que le terme pré-exponentiel K_J est un coefficient cinétique dont les unités sont homogènes à la vitesse de nucléation. Dans la théorie classique de la nucléation, K_J est une constante de l'ordre de 10^{24} $m^{-3}.s^{-1}$. Certains auteurs estiment que ce terme n'est pas constant et dépend de la concentration et du nombre de molécules en solution. Boistelle & Astier (1988) ont montré qu'à partir d'une certaine valeur de la sursaturation, S_{lim}, la vitesse de nucléation augmente très vite. Par contre, pour des sursaturations inférieures à S_{lim}, la vitesse de nucléation est très faible et le temps d'apparition du solide peut être de quelques jours à plusieurs semaines.

1.2.2.2 Nucléation primaire hétérogène

Mullin (1991) a montré que la nucléation primaire hétérogène est induite par des surfaces solides étrangères (parois du réacteur, impuretés solides, agitateur) autres que le solide à cristalliser. La présence de ces surfaces étrangères peut donc induire la nucléation à des sursaturations plus faibles que celles requises pour la nucléation primaire homogène. La variation d'enthalpie libre totale est inférieure à celle d'un processus de nucléation homogène. D'après les études de Chong (2006), la variation d'enthalpie libre pour une nucléation hétérogène $W'(n)$, est proportionnelle au $W(n)$ d'une nucléation homogène.

$$W'(n) = \phi' W(n) \tag{1.49}$$

avec $0<\phi'<1$.

D'après Mersmann (1994), le facteur géométrique correctif ϕ' tient compte de l'angle de contact ou de mouillage entre le germe et la surface étrangère.

La détermination de la vitesse de nucléation est très délicate. Pour notre étude, nous avons choisi de mesurer expérimentalement le temps d'induction. La détermination de ce paramètre est importante pour la détermination des cinétiques de nucléation et le contrôle de la cristallisation.

Il est à noter que la détermination du temps d'induction est fortement dépendante de la méthode de détection employée. Ce temps dépend de fait du temps de croissance nécessaire pour que les cristaux atteignent la taille minimale détectable par la méthode de détection choisie.

1.2.3 Temps d'induction

Mullin (1993) a défini le temps d'induction à sursaturation modérée S comme étant le temps nécessaire à l'apparition des premiers cristaux au sein de la solution après la création de la sursaturation, plus exactement c'est le temps de latence entre le moment où la sursaturation est créée et le moment où les premiers cristaux apparaissent.

La figure 1.7 montre la courbe de désursaturation en fonction du temps, où t_{tr} est le temps nécessaire pour obtenir une distribution d'agrégats moléculaires Cn dans un état stable à partir du moment où la sursaturation a été créé, t_n est le temps nécessaire pour la formation de nucléi stables, t_g le temps requis pour que les nucléi grossissent jusqu'à une taille détectable et t_l la période latente. Durant cette période, aucun changement est observée dans la solution (la concentration est constante). Au delà de ce temps, on observe une diminution de la concentration qui va tendre vers la concentration d'équilibre.

Ceci se traduit par la relation suivante :

$$t_{ind} = t_{tr} + t_n + t_g \tag{1.50}$$

Une expression générale du temps d'induction valable quelque soit le nombre de nuclei naissant et grossissant en solution sursaturée a été proposée par Kashchiev *et al.* (1991) :

$$t_{ind} = \frac{N}{J} + \left[\frac{\alpha_0}{a_p\, J\, G^{p-1}}\right]^{\frac{1}{p}} \tag{1.51}$$

avec :

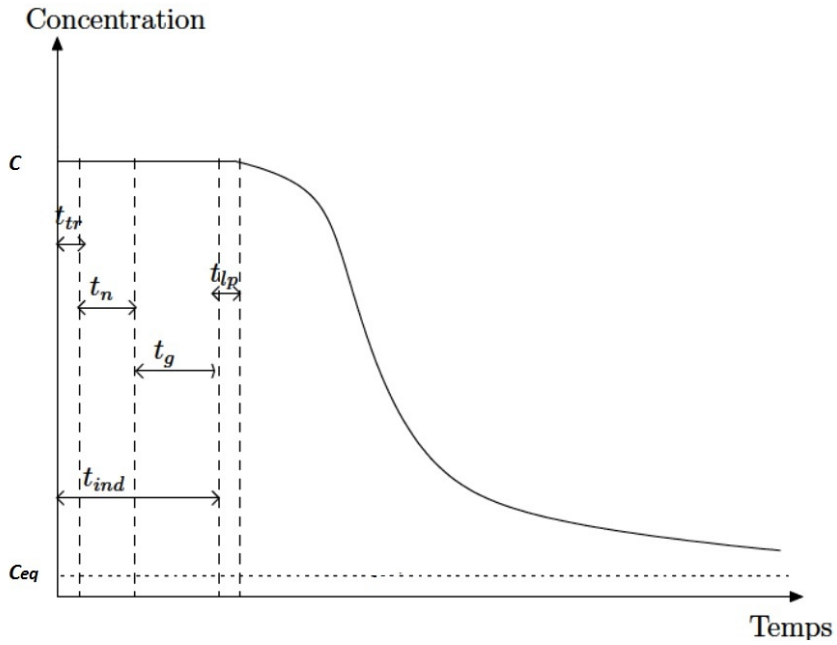

FIGURE 1.7 : Courbe de désursaturation en fonction du temps (Lyczko, 2000)

- N : nombre de cristaux formés par unité de volume,
- α_0 : rapport du volume occupé par les nucléi sur le volume de la solution,
- V : volume,
- V_m : volume macroscopique du nucléi,
- a_p : facteur de forme,
- p : nombre qui dépend de la direction de la croissance,
- G : vitesse linéaire de croissance.

Le premier terme de l'équation (1.51) correspond à un mécanisme mononucléaire alors que le deuxième terme correspond à un mécanisme polynucléaire. Selon la valeur de t_n par rapport à t_g, le temps d'induction n'aura pas la même expression. Trois cas peuvent être envisagés : t_n très grand devant t_g, t_n du même ordre de grandeur que t_g et t_n très petit devant t_g.

a- Premier cas : $t_n \gg t_g$

Dans ce cas, le temps d'induction est considéré comme le temps nécessaire à la formation d'un nucleus critique, la nucléation prédomine. On peut donc réécrire le temps d'induction en fonction du premier terme de l'équation (1.51) et en utilisant l'équation (1.47) :

$$\ln(t_{ind}) = \ln \frac{N}{K_J} + \frac{B}{\ln^2 S} \tag{1.52}$$

Avec :

– K_J : terme pré-exponentiel de la vitesse de nucléation primaire homogène ou hétérogène.
– B est proportionnel à la tension interfaciale cristal/solution.

b- Deuxième cas : $t_n \approx t_g$

D'après Leeden *et al.* (1992) l'expression du temps d'induction dépendera du mécanisme de croissance par nucléation bidimensionnelle ou par dislocation vis. L'équation donnant l'expression du temps d'induction quel que soit la dimension de la croissance (1D, 2D ou 3D) est de la forme :

$$t_{ind} = [\frac{\alpha}{a_4 J G^3}]^{\frac{1}{4}} \tag{1.53}$$

dans ce cas, $p = 4$.

L'expression du temps d'induction est différente selon le mécanisme de croissance considéré (croissance unidirectionnelle, croissance bidimensionnelle et croissance tridimentionnelle).

– Pour la croissance en spirale (BCF) :

$$G = k_G(S-1)^2 \tag{1.54}$$

$$t_{ind} = [\frac{\alpha}{a_4 k_J k_G^3}]^{\frac{1}{4}} (S-1)^{-3/2} \exp(\frac{B}{4\ln^2 S}) \tag{1.55}$$

Soit :

$$\ln(t_{ind}(S-1)^{-3/2}) = \ln[\frac{\alpha}{a_4 k_J k_G^3}]^{\frac{1}{4}} + (\frac{B}{4\ln^2 S}) \tag{1.56}$$

– Pour la croissance bidimensionnelle :

$$G = K_G(S-1)^{(2/3)} S^{(1/3)} \exp(\frac{B_{2D}}{3\ln S}) \tag{1.57}$$

Avec :

$$B_{2D} = \frac{K^2 a' k^2}{4\beta\mu K_B^2 T^2} \tag{1.58}$$

où K est le rapport entre le périmètre du nucleus et son rayon, a' est l'aire de la molécule et k l'énergie de lisière cristal/solution. On a donc :

$$t_{ind} = [\frac{\alpha}{a_4 k_J k_G^3}]^{\frac{1}{4}}((S-1)^{2/3}S^{1/3})^{-3/4}\exp[\frac{B_{2D}}{4\ln S}\exp[\frac{B}{4\ln^2 S}] \tag{1.59}$$

$$t_{ind} = [\frac{\alpha}{a_4 k_J k_G^3}]^{\frac{1}{4}}((S-1)^{-1/2}S^{1/3})^{-1/4}\exp[\frac{B_{2D}}{4\ln S}\exp[\frac{B}{4\ln^2 S}] \tag{1.60}$$

Soit :

$$\ln(t_{ind}(S-1)^{1/2}S^{1/4}) = \ln[\frac{\alpha}{a_4 k_J k_G^3}]^{\frac{1}{4}} + [\frac{B_{2D}}{4\ln S} + [\frac{B}{4\ln^2 S}] \tag{1.61}$$

– Pour la croissance contrôlée par la diffusion :

$$G = K_G(S-1) \tag{1.62}$$

$$t_{ind} = [\frac{\alpha}{a_4 k_J k_G^3}]^{\frac{1}{4}}[(S-1)^{-3/4}\exp[\frac{B}{4\ln^2 S}] \tag{1.63}$$

Soit :

$$\ln(t_{ind}(S-1)^{3/4}) = \ln[\frac{\alpha}{a_4 k_J k_G^3}]^{\frac{1}{4}} + [\frac{B}{4\ln^2 S}] \tag{1.64}$$

c- Troisième cas : $t_n \ll t_g$

D'après Sohnel & Nyvlt (1988), le mécanisme de croissance du nucleus jusqu'à une taille détectable est, dans ce cas, un facteur significatif pour la détermination du temps d'induction. L'expression du temps d'induction pourra être obtenue en intégrant les expressions des cinétiques de croissance entre le rayon critique du nucleus r_{crit} et le rayon où il est visible r_{vis}. Si r_{crit} est très petit devant r_{vis} on peut écrire :

$$t_{ind} = \frac{r_{vis}}{G} \tag{1.65}$$

– croissance en spirale :

$$G = K_G(S-1)^2 \tag{1.66}$$

$$t_{ind} = r_{vis}K_G^{-1}(S-1)^{-2} \tag{1.67}$$

$$\ln(t_{ind}) = \ln(r_{vis}K_G^{-1}) - 2\ln(S-1) \tag{1.68}$$

– croissance bidimensionnelle :

$$G_{2D} = K_G(S-1)^{(2/3)}S^{(1/3)}\exp(\frac{-B_{2D}}{2\ln S}) \tag{1.69}$$

$$t_{ind} = r_{vis}K_G^{-1}(S-1)^{(-2/3)}S^{(-1/3)}\exp(\frac{B_{2D}}{3\ln S}) \tag{1.70}$$

Soit :

$$\ln(t_{ind}(S-1)^{(2/3)}S^{(1/3)}) = \ln(r_{vis}K_G^{-1}) + (\frac{B_{2D}}{3\ln S}) \tag{1.71}$$

– croissance contrôlée par la diffusion :

$$G = K_G(S-1) \tag{1.72}$$

$$t_{ind} = r_{vis}K_G^{-1}(S-1)^{-1} \tag{1.73}$$

$$\ln(t_{ind}) = \ln(r_{vis}K_G^{-1}) - \ln(S-1) \tag{1.74}$$

Les deux premiers chapitres nous ont permis de prendre connaissance des ultrasons et

de la cristallisation. La partie suivante est consacrée à la cristallisation assistée par ultrasons. Toutefois, cette nouvelle technologie est encore grandement confinée à l'échelle de la paillasse. Des études antérieures à l'échelle du laboratoire, portant sur l'influence des ultrasons sur la cristallisation de produits minéraux ou organiques ont montré que les ultrasons permettaient de diminuer le temps d'induction et la largeur de la zone métastable, et de modifier la taille, la forme et le nombre des cristaux formés (Gatumel, 1997; Lyczko *et al.* , 2002; Dodds *et al.* , 2007). Jusqu'à nos jours, les applications des ultrasons à l'échelle industrielle ne sont pas très bien développées.

1.3 Cristallisation assistée par ultrasons

La cristallisation sous ultrasons couple deux phénomènes de nucléation : celui qui donne naissance aux cristaux, et celui à l'origine de l'apparition de bulles de cavitation au sein de la solution. La distribution des bulles dans une expérience de cavitation est inconnue, ainsi que leurs interactions. Ajouté au phénomène de cristallisation, ceci fait de la cristallisation assistée par ultrasons une technique encore difficilement extrapolable au niveau industriel ou même d'une expérimentation à une autre.

Industriellement l'utilisation des ultrasons pourrait représenter une alternative à l'ensemencement, méthode classique de contrôle de la nucléation et des propriétés des cristaux produits. Mais comme il n'existe pas d'outil de simulation permettant de dimensionner et d'optimiser des sono-cristallisoirs, cette technique n'est que très peu développée à l'échelle industrielle.

Cependant, la cristallisation sous ultrasons semble pouvoir offrir un contrôle accru de certaines caractéristiques des cristaux obtenus : taille, dispersion, structure cristalline, reproductibilité comme le montrent des travaux antérieurs (Gatumel, 1997; Lyczko, 2000; Lyczko *et al.* , 2002; Hassoun, 2003; Ruecroft *et al.* , 2005; Louhi-Kultanen *et al.* , 2006).

L'action des ultrasons a été comparée à celle de l'agitation mécanique sur des solutions sursaturées d'alun de potassium. Il a été observé que la distribution de taille obtenue sous ultrasons était plus ressérée. La taille moyenne des cristaux obtenus sous ultrasons est inférieure de 50% à la taille obtenue sous agitation mécanique (English & Dole, 1950).

Amara (2002) a mené une étude sur l'alun de potassium à une fréquence de 20KHz et a confirmé que l'uniformité de taille obtenue sous ultrasons était plus importante en comparaison a une cristallisation sans ultrasons.

Les ultrasons sont aussi reconnus pour assurer une meilleure pureté des cristaux (Ratsimba *et al.* , 1999). Par exemple, des impuretés peuvent se déposer à la surface du cristal et être redistribuées dans le réseau cristallin par substitutions. Sirinivasan *et al.* (1995), lors de la cristallisation en milieu fondu, ont proposé un mécanisme rendant compte d'une meilleure pureté du produit cristallisé sous ultrasons. Celui-ci est basé sur l'existence de points chauds au moment de l'implosion des bulles de cavitation, qui, bien qu'ayant une durée de vie éphémère (quelques nanosecondes), permettaient de dissoudre les impuretés présentant des points de fusion plus faibles.

Un des effets des ultrasons est l'effet de volume. Des expériences de sonication dans des conditions expérimentales similaires, même produit à cristalliser (même sursaturation, température identique) mais réalisées dans des réacteurs de volumes différents ne donneront pas les mêmes résultats (Li *et al.* , 2003). La taille des cristaux obtenus dans le réacteur dont le volume est le plus important sera plus élevée. Plusieurs explications sont à l'origine de ce phénomène :

- la pénétration et la réflexion de l'onde sont moins importantes dans un plus grand volume ;

- les vibrations acoustiques et le phénomène de cavitation sont plus faibles ;

- la collision entre les molécules de soluté est réduite car celles-ci sont plus éloignées.

Dans leurs travaux, Louhi-Kultanen *et al.* (2006) s'intèressent à la cristallisation de la glycine α. Les ultrasons permettent de produire un produit plus pur, plus fin et présentant des grains de morphologie uniforme, avec une distribution granulométrique monomodale.

Dans une étude sur la cristallisation de l'hexa-acétate de sorbitol, Price (1997) présente une alternative à l'ensemencement. En effet, grâce à l'application des ultrasons, l'auteur déclenche la nucléation du produit à des sursaturations plus faibles que celles obtenues sans ultrasons. L'auteur a montré que l'application des ultrasons, pour initier la nucléation de l'hexa-acétate de sorbitol, permet d'obtenir de simples cristaux non agglomérés alors que sans ultrasons on obtient de nombreux cristaux agglomérés. Dans cette étude, trois autres points sont abordés, la nucléation, la croissance et la dissolution préférentielle des impuretés. L'auteur rappelle que l'implosion au voisinage des cristaux peut entraîner la formation ou l'arrachement de cristallites engendrant de la nucléation secondaire. Le mécanisme par lequel les ultrasons affectent la croissance des cristaux est très mal connu.

Une étude de l'effet des ondes ultrasonores sur la taille des particules et la distribution

des cristaux obtenus à partir de solutions sursaturées d'aluminium refroidies lentement montre que les ultrasons permettent d'obtenir une meilleure homogénéité des distributions de tailles des cristaux par rapport à une agitation mécanique seule et d'obtenir une taille moyenne plus petite (Enomoto *et al.* , 1992).

Kordylla *et al.* (2008) ont travaillé sur la compréhension des mécanismes de l'effet des ultrasons sur la cristallisation. Les auteurs ont montré qu'il y a un effet des ultrasons malgré le changement du solvant. Les auteurs ont mis en exergue l'effet des ultrasons devant celui d'un changement de solvant.

Une étude sur la cristallisation de solutions de saccharose sous ultrasons a permis de montrer la possibilité de former des cristaux répondant aux exigences de l'industrie sucrière (Tai-quin, 1993; Hassoun, 2003). Le champ ultrasonore permet de diminuer la barrière énergétique à partir de bulles produites par la cavitation et provoque ainsi la nucléation primaire du saccharose. La nucléation du saccharose peut donc avoir lieu à de faibles sursaturations par l'application des ultrasons et la distribution de taille ainsi obtenue est plus resserrée que lorsqu'il n'y a pas d'ultrasons.

Une étude sur la précipitation du sulfate de baryum a permis de mettre en évidence les effets de ultrasons sur la nucléation (Gatumel, 1997). Les expériences menées en cristallisoir continu ont montré que les ultrasons permettaient de s'affranchir des effets de mélange et d'obtenir des cristaux plus petits. La taille et la forme des cristaux obtenus avec ultrasons sont beaucoup moins dispersées que lors de la précipitation sans ultrasons. L'étude de la morphologie des cristaux laisserait à penser à une nucléation proche de la nucléation secondaire de contact. Cette dernière est liée aux ondes de chocs provoquées par l'implosion des bulles de cavitation, ou au jet de liquide provoqué par une implosion près d'un solide dans le cas d'une étude en cristallisation en continue. Les effets mécaniques des ultrasons arracheraient essentiellement les agrégats moléculaires des cristaux parents.

Les ultrasons permettent d'obtenir des cristaux de K_2SO_4 de diamètre moyen en volume plus faible que sans ultrasons. Ils agissent aussi sur la surface des cristaux. En effet, quels que soient la puissance ultrasonore dissipée dans la solution et le type de sonde ultrasonore utilisé, l'application des ultrasons rend les cristaux de sulfate de potassium poreux. Les ultrasons ont une influence sur la nucléation primaire du sulfate de potassium et sur les caractéristiques des cristaux obtenus (Lyczko, 2000). Un autre paramètre important est la réduction drastique du temps d'induction.

La figure 1.8 montre l'évolution du temps d'induction en fonction de la sursaturation ab-

solue dans le cas de la cristallisation du sulfate de potassium par refroidissement (solution aqueuse), avec et sans ultrasons. Elle met en avant un aspect important de la cristallisation : le temps d'induction évolue à l'inverse de la sursaturation, et ce en présence d'ultrasons ou non. Si l'on regarde les points sans ultrasons et les points avec ultrasons, on voit que l'utilisation d'ultrasons est particulièrement appropriée au cas des faibles sursaturations. Dans cette zone, en l'absence d'ultrasons, la naissance d'un cristal est plus qu'improbable dans un temps court. Les ultrasons permettent d'accélérer la nucléation de cristaux dans cette zone (Lyczko, 2000). Cette diminution du temps d'induction a été observée aussi dans le cas du saccharose (comme le montre la figure 1.8, (Hassoun, 2003)) et dans le cas du glycine ((Louisnard & Espitalier, 2007)).

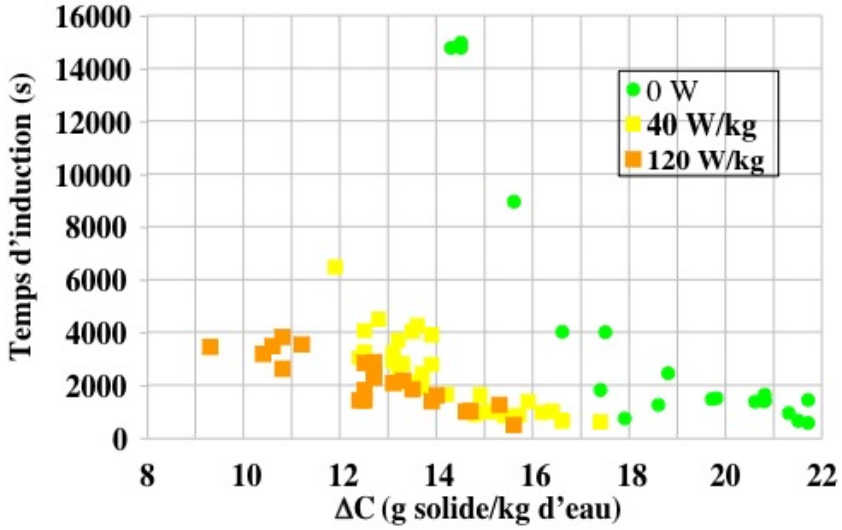

FIGURE 1.8 : Courbe sursaturation / temps d'induction pour la cristallisation par refroidissement du sulfate de potassium K_2SO_4 pour différentes puissances ultrasonores (Lyczko, 2000).

1.4 Les hypothèses de l'effet des ultrasons sur la cristallisation

Les ultrasons de puissance engendrent dans un liquide la naissance et l'oscillation très violente de milliards de petites bulles de gaz, phénomène appelé cavitation. Le cycle d'une de ces bulles sur une période acoustique consiste en une phase explosive suivie d'une implosion violente, à la fin de laquelle la température du gaz peut atteindre 10000 K, et la pression 1 GPa. Ce phénomène très violent pourrait être à l'origine des effets observés, et plusieurs hypothèses sur les mécanismes mis en jeu sont proposées dans la

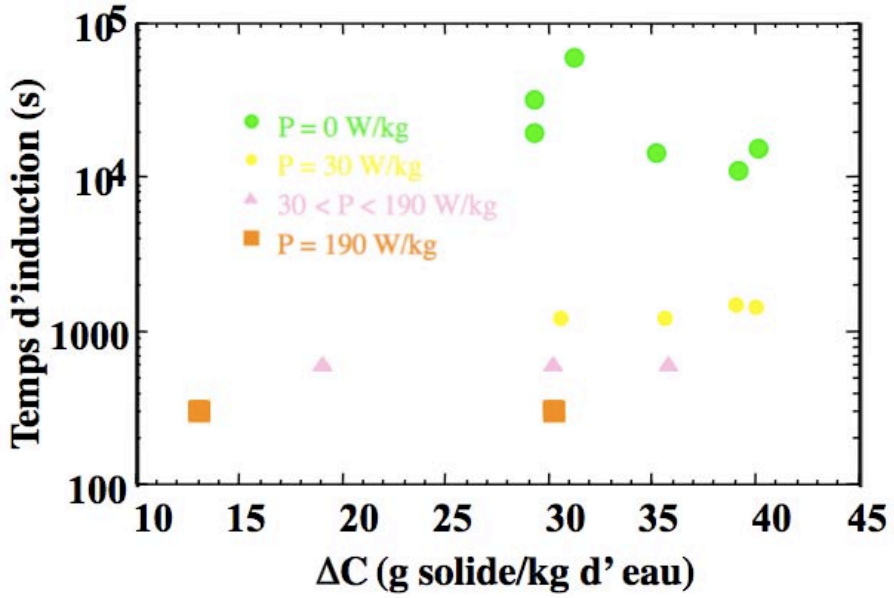

FIGURE 1.9 : Courbe sursaturation / temps d'induction pour la cristallisation par refroidissement du saccharose pour différentes puissances ultrasonores (Hassoun, 2003).

littérature (Virone *et al.* , 2006; Kordylla *et al.* , 2008; Louisnard *et al.* , 2007; Ruecroft *et al.* , 2005) :

- Refroidissement important au voisinage de la bulle ;

- Effet de la pression au voisinage de la bulle ;

- Évaporation ou diffusion rectifiée ;

- Ségrégation des espèces au voisinage de la bulle.

La propagation des ultrasons engendre plusieurs phénomènes (point chaud, jets liquides) qui sont à la base de nombreuses applications. Ce phénomène singulier a fait l'objet de nombreuses publications dans des revues scientifiques spécialisées et de vulgarisation.

Nous allons maintenant détailler chacune de ces hypothèses.

1.4.1 Refroidissement important au voisinage de la bulle

Lors de la phase d'expansion de la bulle, la température au voisinage de la bulle diminue fortement du fait des températures atteintes par la bulle avec des vitesses de refroidis-

sement extrêmement rapides (de l'ordre de 10^7 à 10^{10} $K.s^{-1}$) comme le montre la figure (1.11). Ce refroidissement pourrait donc engendrer, dans le cas de produit présentant une solubilité croissante en fonction de la température, des sursaturations locales très importantes (Ruecroft *et al.* , 2005). Il est cependant à noter que la couche de diffusion thermique autour de la bulle est très petite (Louisnard, 1998; Storey & Szeri, 2000) et que ces températures extrêmes ne sont atteintes que lors d'une portion réduite du cycle d'oscillations d'une bulle (Fig. 1.10).

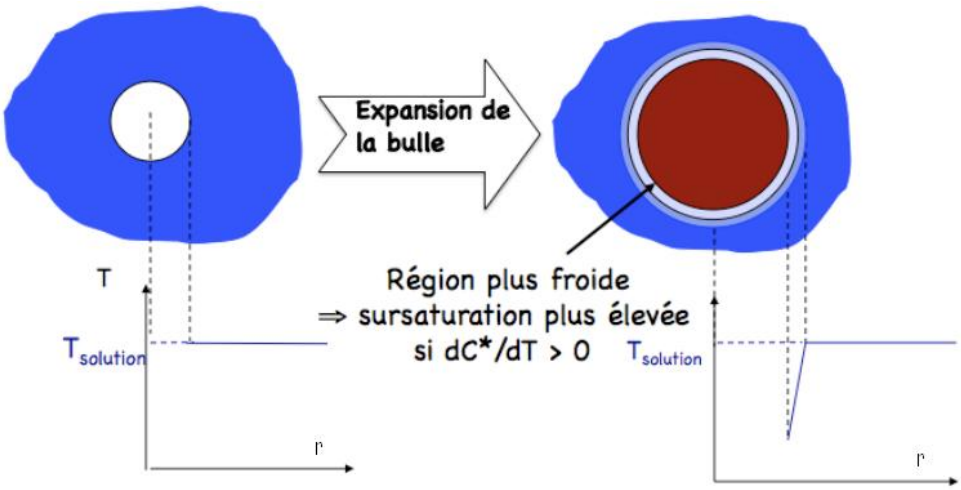

FIGURE 1.10 : Effet du refroidissement.

1.4.2 Effet de la pression

En fin d'implosion, la pression dans le liquide au voisinage de la bulle augmente de 3 ordres de grandeur. Cette augmentation de la pression déplace l'équilibre liquide-solide et par conséquent la sursaturation locale comme le montre l'équation 1.31 (Leeden *et al.* , 1992; Virone *et al.* , 2006).

Si le soluté est moins dense que la phase cristalline (cas par exemple du saccharose et du sulfate d'ammonium), une augmentation de pression conduira à une augmentation de la sursaturation et donc de la vitesse de nucléation.

Afin de mieux quantifier l'effet de la pression sur la sursaturation, considérons une valeur standard $\bar{v}_L - v_S = 0.01$ nm^3. Dans ce cas, la force motrice pour une concentration donnée C à 0,1 MPa (aux conditions ambiantes) se trouve être la même que pour une concentration $C/10$ à 950 MPa. Cela signifie que le même taux de nucléation pourrait être obtenu avec une solution dix fois moins concentrée à proximité de l'effondrement de

la bulle que dans les conditions ambiantes (Figure. 1.11).

Ainsi, l'effet de pressions pourraient favoriser la nucléation dans le cas où ($\bar{v}_L - v_S > 0$). C'est le cas pour les sulfates d'ammonium, pour lesquels la sono-cristallisation a été étudiée par Virone *et al.* (2006). En considerant une estimation de la pression lors de l'effondrement des bulles de cavitation, ils ont tenté de calculer le taux de nucléation en utilisant la théorie ci-dessus et supposant la nucléation homogène, et les temps d'induction calculés. La comparaison des résultats obtenus aux valeurs mesurées dans un sono-réacteur spécialement conçu, a montré une mauvaise concordance entre les temps d'induction expérimentaux et calculés. Ceci a été attribuée, entre autres, à l'hypothèse de la nucléation stationnaire et aux limites de la méthode de détection.

D'ailleurs, la forte réduction de temps d'induction sous ultrasons a été observée pour différents cristaux : le sulfate de potassium (Lyczko *et al.* , 2002), et la glycine (Louisnard & Espitalier, 2007), qui à l'inverse, sont moins denses en phase solide qu'en forme de soluté ($\bar{v}_L - v_S < 0$). Les résultats obtenus avec ces cristaux démontrent que l'effet de la pression ne suffit pas à expliquer tous les phénomènes observés en expériences.

L'effet de la pression se trouve donc au niveau de la dépendance de la solubilité du cristal avec la pression. La figure 1.3 montre la solubilité relative de différents sels en fonction de la pression. Comme mentionné ci-dessus, on voit que la solubilité du sulfate d'ammonium diminue à pression élevée, alors que la situation est inversée pour le sulfate de potassium. Le sulfate de zinc heptahydraté présente une caractéristique intéressante : sa solubilité dans l'eau est indépendante de la pression sur une grande gamme de pressions (de 1 à 300 bars (Sawamura *et al.* , 1994), de 1 à 10000 bar (Karapétianz, 1975)), ce qui signifie que les volumes molaires du soluté et du solide sont très proches ($\Delta V = \bar{v}_L - v_S = 0$). Ainsi, un tel sel est un bon candidat pour confirmer ou non l'effet de la pression sur la nucléation des cristaux.

1.4.3 Évaporation ou diffusion rectifiée

Au cours des oscillations, il entre en moyenne plus de gaz dans la bulle qu'il n'en sort, donc la bulle grossit en moyenne. La concentration en solvant au voisinage de la bulle diminue donc, ce qui entraine une augmentation de la sursaturation locale (Storey & Szeri, 2000; Louisnard & Espitalier, 2007). Aucune étude jusqu'à nos jours à notre connaissance n'a été réalisée en se basant sur cette hypothèse.

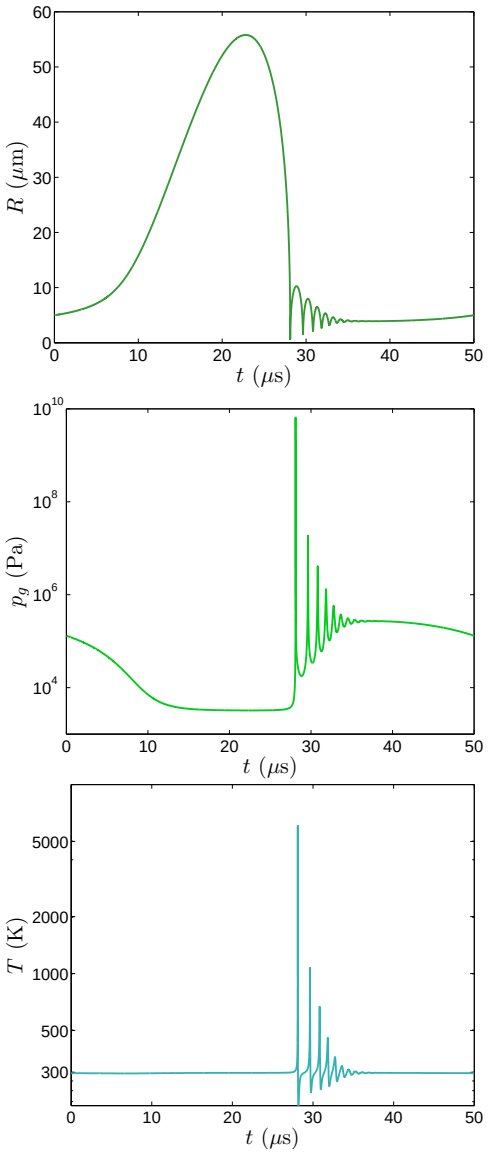

FIGURE 1.11 : Simulation de la cavitation inertielle d'une bulle d'air. En haut : variation du rayon de la bulle sur une période acoustique, pour une amplitude de champ ou Pression acoustique de 130 kPa, R_0 =4 μm et de fréquence de 20 kHz. Au milieu : évolution de la pression dans le liquide à l'interface de la bulle. En bas : évolution de la température dans le liquide à l'interface de la bulle. Le modèle utilisé pour le calcul de la pression dans le liquide ou dans la phase gaz est décrit par Toegel *et al.* (2000); Storey & Szeri (2000); Louisnard *et al.* (2007) et validé par des expériences de la sonoluminescence de bulle unique.

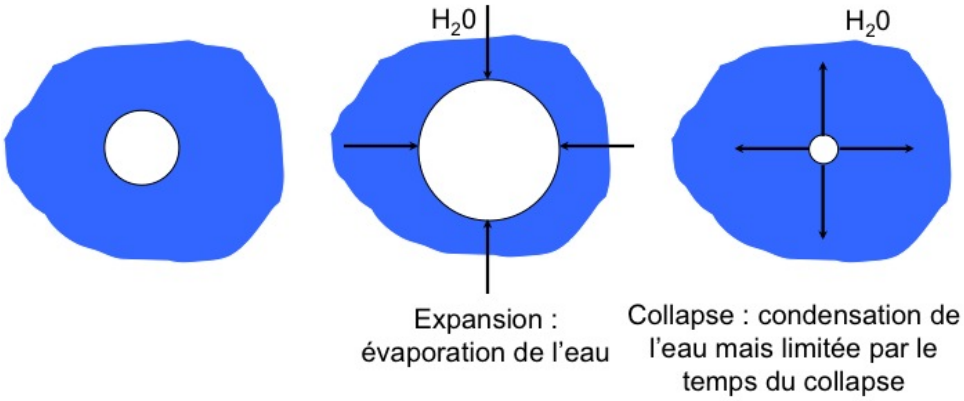

FIGURE 1.12 : Effet de l'évaporation.

1.4.4 Ségrégation au voisinage de la bulle

Les fortes accélérations du liquide au voisinage de la bulle à la fin de l'implosion sont susceptibles de ségréger un mélange soluté-solution par un phénomène de diffusion moléculaire forcée suite à un gradient de pression (utilisé notamment en ultracentrifugation). Cette ségrégation est très efficace et peut conduire à des surconcentrations transitoires. Selon Grossier *et al.* (2007), cet effet serait susceptible d'accélérer l'attachement des agrégats moléculaires précurseurs des cristaux et donc d'accélérer la nucléation primaire homogène.

La figure 1.13 schématise la ségrégation des espèces au voisinage de la bulle de cavitation. Cette figure montre l'accroissement de taille d'un cluster en présence d'une bulle de cavitation. En fait, la diffusion de pression concentre les clusters de taille moyenne aux environs de l'interface de bulle à chaque implosion, favorisant ainsi les probabilités d'agrégation, et augmentant l'agrégation directe de clusters de taille raisonnable. Les clusters les plus larges sont expulsés loin de la bulle. Quant à la figure 1.14, elle représente la ségrégation de deux espèces de densités différentes. Cette notion sera reprise avec plus de détails dans le troisième chapitre.

1.5 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons présenté des généralités sur les ultrasons et l'appareillage utilisé pour générer ces derniers. Nous avons aussi présenté la formule permettant de calculer la sursaturation. Nous avons développé la théorie de nucléation et les modèles du temps d'induction. Par la suite, des exemples de cristallisation sous ultrasons ont été

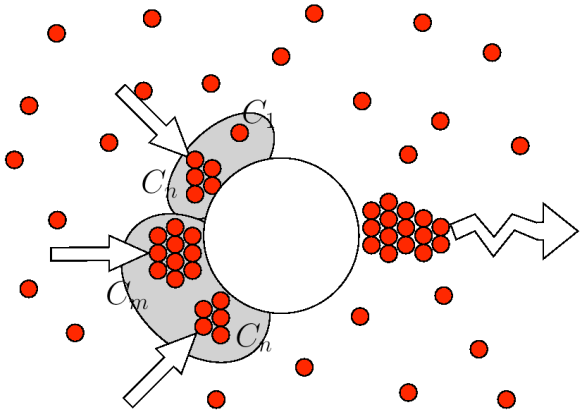

FIGURE 1.13 : Ségrégation des espèces

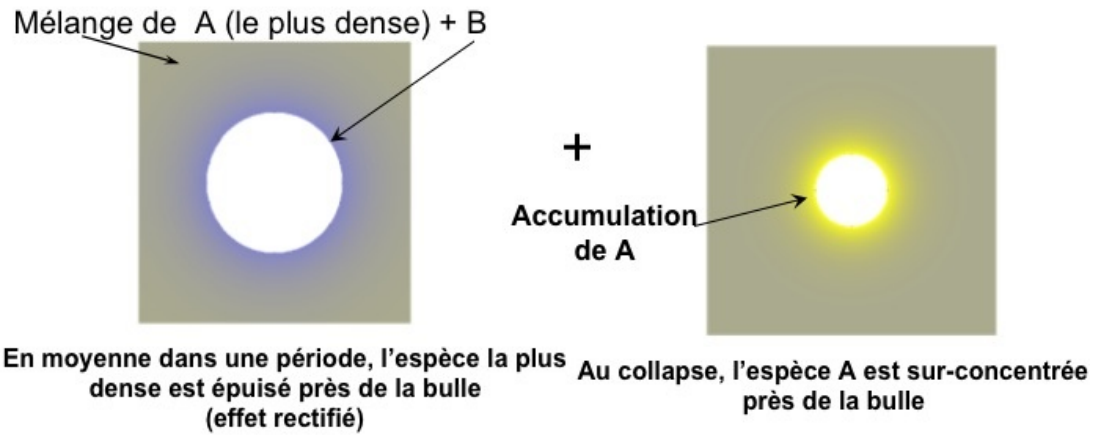

FIGURE 1.14 : Ségrégation de deux espèces de densités différentes

présentées pour mettre en évidence les différents effets que peuvent avoir les ultrasons sur ce processus. Du fait de la complexité du phénomène de cavitation acoustique, les mécanismes d'action des ultrasons ne sont pas encore clairement expliqués. Le principal effet des ultrasons constaté est l'augmentation de la vitesse de nucléation et la modification de la texture des cristaux produits. En effet, ils permettent d'obtenir des cristaux de plus petites tailles avec une distribution de taille plus resserrée et des faciès plus uniformes.

Nous avons énoncé les différents hypothèses émises pour expliquer l'effet des ultrasons sur la nucléation.

Chapitre 2

Étude expérimentale de la cristallisation de $ZnSO_4,7H_2O$

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la cristallisation du $ZnSO_4,7H_2O$ en solution aqueuse, par refroidissement en présence d'ultrasons. Nous avons choisi de mesurer le temps d'induction. Comme nous l'avons vu au chapitre 1, cette grandeur est fonction du mécanisme de formation des cristaux (mononucléaire ou polynucléaire), des vitesses de nucléation et de croissance, et du mécanisme de croissance. Le traitement des données expérimentales de temps d'induction avec les modèles précédemment présentés permet d'accéder à des grandeurs comme par exemple la tension interfaciale cristal/solution ou les constantes cinétiques des lois de croissance. Ce chapitre comporte deux parties. La première partie est consacrée à la détermination du temps d'induction lors de la cristallisation du $ZnSO_4,7H_2O$ en fonction de la sursaturation et de la puissance ultrasonore dans un cristallisoir de 500 cm^3. Dans la seconde partie, nous présenterons l'exploitation de ces temps d'induction avec les modèles classiques pour les expériences sans ultrasons.

2.1 temps d'induction à différentes sursaturations et puissance ultrasonore

Afin d'examiner l'effet de la pression sur la sursaturation locale, nous avons mené des expériences de cristallisation du sulfate de zinc heptahydraté assistée par ultrasons. Nous avons choisi ce sel car sa solubilité ne dépend pas de la pression.

De ce fait, la mesure de la solubilité de sulfate de zinc heptahydraté en fonction de la température dans l'eau s'impose.

2.1.1 Mesure de la solubilité du sulfate de zinc heptahydraté dans l'eau

Il existe différentes sources bibliographiques donnant la solubilité du sulfate de zinc heptahydraté en fonction de la température (Linke, 1965; Lide, 1996; Green & Perry, 2008). Selon ces travaux, il apparaît que la phase solide stable est le $ZnSO_4, 7H_2O$, pour des températures inférieures à 35˚C. Entre 35 et 80˚C, c'est le $ZnSO_4$,$6H_2O$ qui domine. Au-delà de 80˚C, le sel mono-hydraté $ZnSO_4$,H_2O est la phase cristalline la plus stable.

Au cours de ce travail, des mesures de solubilité ont été réalisées entre 15 et 30˚C. Pour cela des suspensions ont été préparées à différentes températures. Ces suspensions sont restées agitées pendant quelques heures jusqu'à la stabilisation de la conductivité (équilibre supposé atteint) à température contrôlée à ±0,01˚C. Une fois l'équilibre atteint, la phase liquide a été prélevée et filtrée (pores de 0,45μm). La concentration massique en sulfate de zinc heptahydraté dans la suspension a été mesurée par extrait sec. L'erreur maximale observée est entre 5 $\times 10^{-4}$ et 9 $\times 10^{-4}$ g de sel / g de solution dépendant de la température. Nos points expérimentaux sont reportés dans la figure 2.1 avec le symbole +. Nos résultats sont en bon accord avec les données de solubilité trouvées dans la littérature, comme en atteste la figure 2.1. La solubilité de $ZnSO_4$,$7H_2O$ en fonction de la température (entre 15 et 30˚C) peut être représentée par une loi empirique du type :

$$\omega_{eq}(\text{g de } ZnSO_4, 7H_2O \text{ / g de solution}) = A^*T(^\circ C) + B \tag{2.1}$$

où A = 7,26 10 $^{-3}$ (g de $ZnSO_4, 7H_2O$ / g de solution / ˚C) et B = 0,4618 (g de $ZnSO_4, 7H_2O$ / g de solution)

2.1.2 Mesure du temps d'induction

Les expériences ont été réalisées dans un cristallisoir en verre d'une capacité de 500 cm^3, comportant une double enveloppe remplie d'eau permettant le contrôle de la température du milieu réactionnel. La température de la solution est contrôlée et mesurée par une

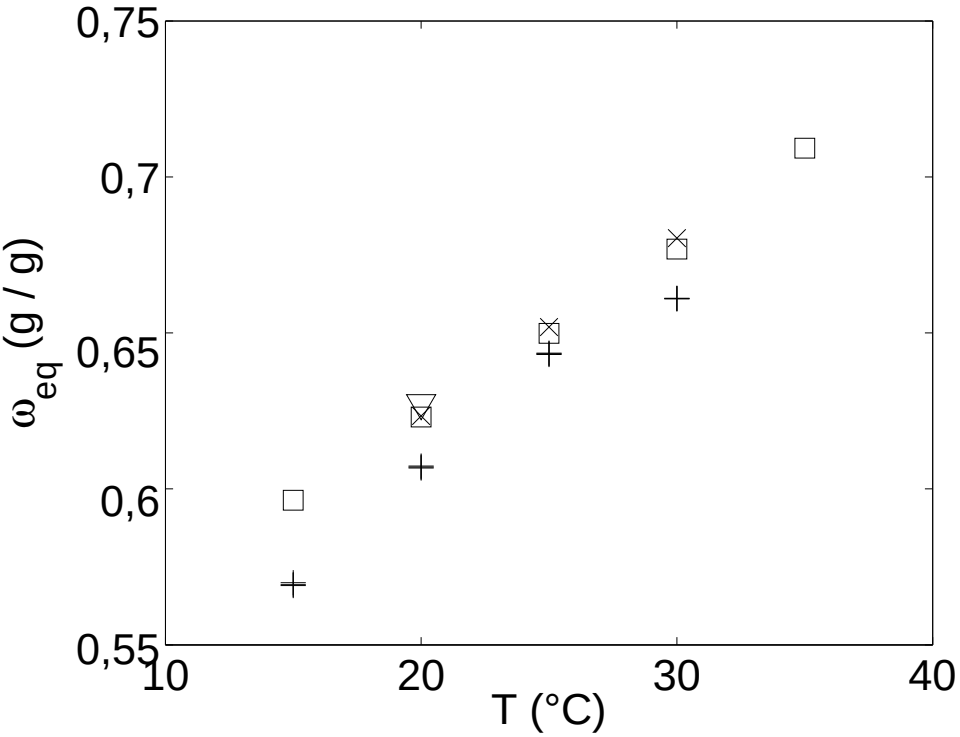

FIGURE 2.1 : Solubilité de $ZnSO_4, 7H_2O$: carrés (Linke, 1965) ; triangle (Perry & Green, 1974) ; croix (Lide, 1996) ; plus (ce travail).

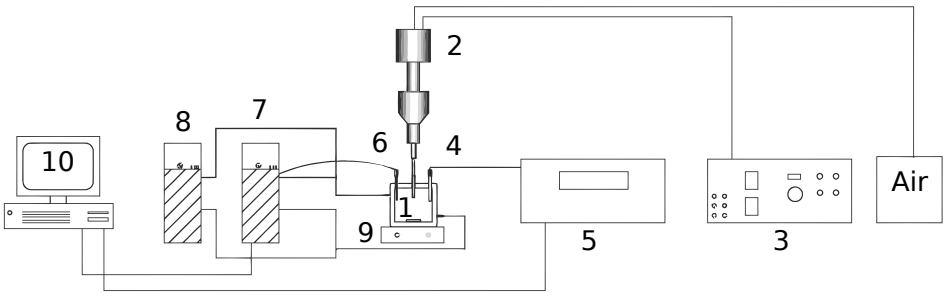

FIGURE 2.2 : Montage expérimental. 1 : Réacteur ; 2 : Sonde ultrasonore ; 3 : Générateur d'ultrasons ; 4 : sonde conductimétrique ; 5 :conductimètre ; 6 : sonde de température ; 7 et 8 : deux bains ; 9 :agitateur magnétique ; 10 : ordinateur

sonde Pt 100 à ±0,01°C. Lors des mesures du temps d'induction, la double enveloppe du cristallisoir est alimentée par deux bains, l'un permettant de chauffer la solution afin de dissoudre totalement le solide, et le second permettant de refroidir le plus rapidement possible cette solution. Les ultrasons sont appliqués par le haut du réacteur via une sonde plongeante en inox (la sonde est reliée à un générateur de type SINAPTEC). L'embout de cette sonde de 13 mm de diamètre est en inox. La sonde est plongée à 1,5 cm dans la solution.

Nous avons utilisé la méthode calorimétrique (détailler plus tard dans la section 4.1.2) pour mesurer la puissance réellement dissipée dans la cuve. Pour deux puissances actives de 23 et 38 W, nous avons obtenu deux puissances dissipées de 16 et 30 W. Ces deux puissances dissipées sont utilisées pour les expériences avec ultrasons.

Pour mesurer le temps d'induction, nous partons d'une température T_0 (comprise entre 35 et 40°C) correspondant à la température de saturation de la solution augmentée de 8°C. La solution sous-saturée est maintenue pendant quelques heures à cette température T_0, afin de s'assurer de la dissolution totale du solide. Elle est ensuite refroidie rapidement, pour atteindre la température de cristallisation T_1 de l'ordre de 25°C. Les temps de refroidissement sont de l'ordre de 12 min.

Lors de l'utilisation des ultrasons, ceux-ci sont appliqués à partir du moment où la solution a atteint environ 25 °C, mais la température de la double enveloppe est toujours inférieure à $25°C$ pour compenser l'échauffement de la solution provoqué par les ultrasons. Pour toutes les expériences, avec ou sans ultrasons, le solide est détecté visuellement et par l'augmentation de la température de la solution.

Deux exemples de courbes obtenues lors de la mesure du temps d'induction sont présentées sur les figures 2.3 et 2.4. Elles représentent la variation de la température de la solution en fonction du temps pour une sursaturation absolue de 0,0305 et 0,0317 g de $ZnSO_4, 7H_2O$ / g de solution. Sur chaque figure, on observe un pic de température situé respectivement à 17810 et 3660 s.

Ces pics correspondent à la cristallisation du sulfate de zinc heptahydraté. La figure 2.4 confirme la dimunition du temps d'induction sous ultrasons. Cette remarque est en accord avec celle déduite par Lyczko *et al.* (2002).

Dans le tableau 2.1 sont présentés les différents points expérimentaux avec et sans ultrasons.

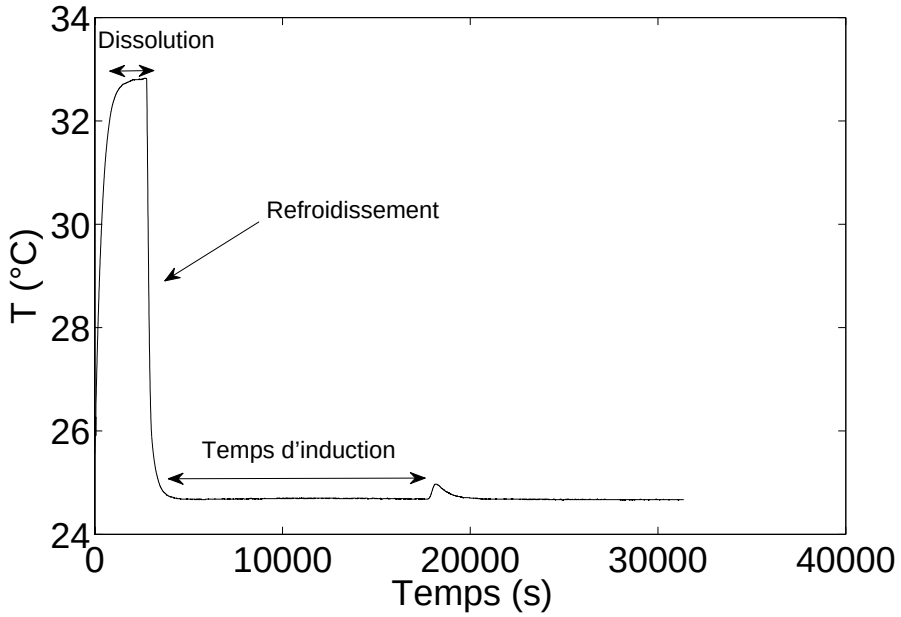

FIGURE 2.3 : Expérience sans ultrasons, $\Delta\omega = \omega - \omega_{eq} = 0{,}0305$ g/g, température de dissolution = 33°C, temps de refroidissement = 1260 s, $t_{\text{ind}} = 13740$ s, température de cristallisation = 24,70°C.

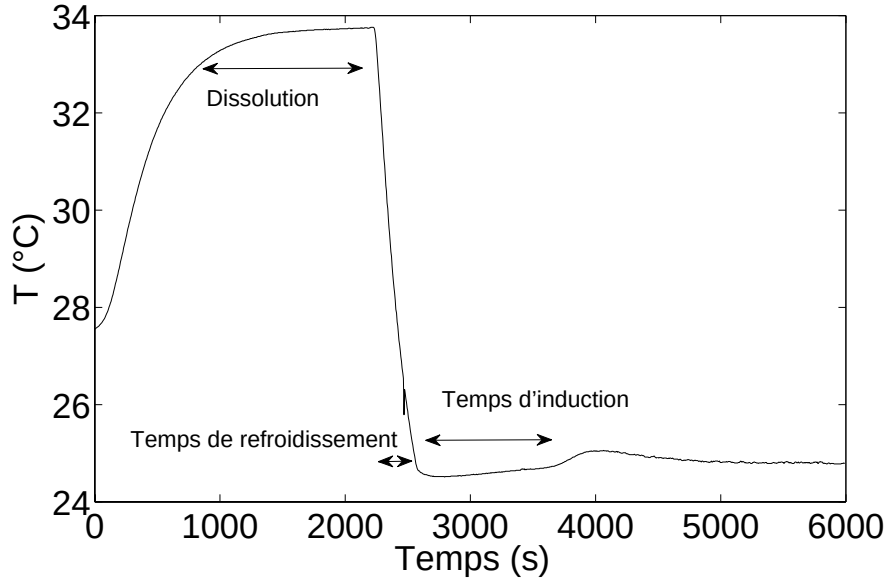

FIGURE 2.4 : Expérience avec ultrasons, puissance dissipée = 16W, $\Delta\omega = 0{,}0317$ g/g, température de dissolution = 33 °C, temps de refroidissement = 390 s, $t_{\text{ind}} = 960$ s, température de cristallisation = 24,68 °C.

Table 2.1 : Resultats de toutes les expériences : Le temps d'induction de $ZnSO_4$,$7H_2O$ en fonction de la sursaturation absolue $\Delta\omega$ sans et avec ultrasons.

ω (g/g) $(\pm 2 \times 10^{-4})$	$\Delta\omega$ (g /g) $(\pm 5 \times 10^{-4})$	Température de cristallisation $(\pm 0,01°C)$	Temps d'induction $(\pm 180$ s)
sans ultrasons			
0,6649	0,0238	24,70	6240
0,6649	0,0239	24,69	6480
0,6649	0,0240	24,68	6420
0,6651	0,0243	24,65	3720
0,6651	0,0241	24,68	3960
0,6651	0,0242	24,67	3900
0,6664	0,0251	24,60	2760
0,6665	0,0256	24,67	2040
0,6645	0,0231	24,75	10140
0,6645	0,0235	24,70	9900
0,6645	0,0233	24,72	9780
0,6640	0,0228	24,71	13320
0,6640	0,0229	24,70	13740
0,6640	0,0231	24,68	13500
0,6643	0,0231	24,73	11400
0,6690	0,0283	24,65	600
0,6683	0,0270	24,72	1080
0,6683	0,0272	24,70	1140
0,6683	0,0272	24,70	1200
avec ultrasons $P_{US} = 16W$			
0,6649	0,0231	24,8	1620
0,6649	0,0229	24,82	1800
0,6649	0,0234	24,76	1380
0,6643	0,0235	24,65	1320
0,6643	0,0238	24,62	1140
0,6643	0,0235	24,66	1260
0,6651	0,0243	24,65	1020
0,6651	0,0238	24,72	780
0,6651	0,0241	24,68	960
0,6654	0,0244	24,68	540
0,6654	0,0243	24,70	420
avec ultrasons $P_{US} = 30W$			
0,6649	0,0231	24,80	1020
0,6649	0,0229	24,82	960
0,6643	0,0235	24,65	480
0,6643	0,0238	24,62	420
0,6654	0,0244	24,68	300

La figure 2.5 représente la variation du temps d'induction en fonction de la sursaturation absolue, pour différentes conditions expérimentales (sursaturation, et ultrasons à différentes puissances ultrasonores de 16 et 30W). Conformément à ce qui est classiquement observé en cristallisation, le temps d'induction diminue lorsque la sursaturation absolue augmente.

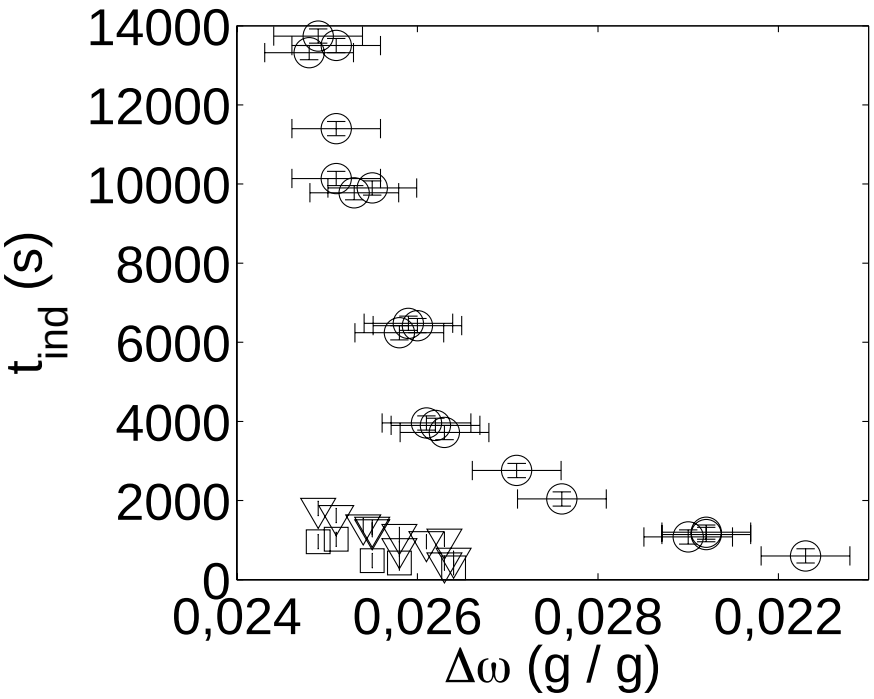

FIGURE 2.5 : Le temps d'induction de $ZnSO_4,7H_2O$ en fonction de la sursaturation sans ultrasons (cercles), avec ultrasons P_{US} 16 W (triangles) et P_{US} 30 W (carrés).

Cela signifie que, bien que le sulfate de zinc heptahydraté soit un sel dont la solubilité est indépendante de la pression, les ultrasons permettent de réduire significativement le temps d'induction lors de la cristallisation de ce sel. Ce résultat infirme l'hypothèse selon laquelle l'effet de pression serait à l'origine de l'action des ultrasons sur la cristallisation.

2.1.3 Analyse des cristaux

Après la fin de chaque expérience, nous avons filtré la suspension. Les cristaux lavés avec de l'acétone sont séchés à température ambiante. Nous avons choisi cette température, car un sèchage à l'étuve à 70 ˚C provoque un éclatement des cristaux, comme le montre la figure 2.6. Cela est dû à un changement de phase par déshydratation du cristal.

Après filtration, lavage et séchage à température ambiante, les cristaux ont été observés

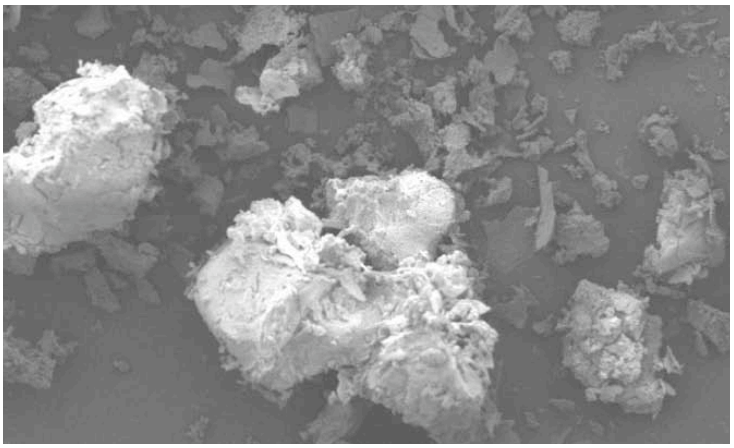

FIGURE 2.6 : Cristaux de $ZnSO_4.7H_2O$ séchés à 70 $℃$.

au microscope environnemental électronique à balayage (MEBE). Les poudres, obtenues sans ultrasons et à 16 et 30 W ont aussi été analysées par diffractométrie de rayons X.

2.1.3.1 Le microscope électronique à balayage

Le MEB est avant tout un outil d'imagerie :

- Il permet d'observer la surface d'un échantillon à des grandissements compris entre 10 x et 400.000 x (contre 2500 x maximum avec un microscope optique)

- Il a une bien meilleure profondeur de champ qu'un microscope optique.

Dans un MEB on balaye un faisceau d'électrons extrêmement fin à la surface d'un échantillon massif.

Il y a interaction du faisceau d'électrons avec l'échantillon et on obtient :

- soit des électrons secondaires qui sont émis de l'échantillon lors de l'impact du faisceau d'électrons, et qui donne un contraste topographique et donc une information sur la surface de l'échantillon,

- soit des électrons rétro-diffusés, qui sont les électrons du faisceau primaire réfléchis par l'échantillon et qui donne un contraste de numéro atomique et donc une information sur la nature des éléments,

- soit des rayons X qui permettent d'identifier et de doser les éléments présents dans l'échantillon.

Ces signaux sont récupérés par des détecteurs spécifiques et l'image est reconstituée par balayage sur un écran cathodique à la manière des images de télévision.

Dans un microscope à balayage conventionnel, dans la chambre où est placé l'échantillon il règne un vide de l'ordre de 10^{-5} Torrs, ce qui exclut l'observation des échantillons hydratés, huileux ou isolants dans leur état naturel. Les échantillons hydratés doivent être déshydratés et séchés. Tous les échantillons isolants ou peu conducteurs sont recouverts d'une couche conductrice d'or, or/palladium ou carbone ; les dépôts de métaux lourds permettent l'observation de la répartition chimique avec les électrons rétro diffusés.

Actuellement et avec le microscope environnemental, grâce à un fonctionnement à des pressions quasi atmosphériques au niveau de la chambre objet, la métallisation n'est plus nécessaire et on peut même observer des sujets vivants.

On maintient des pressions suffisamment hautes pour pouvoir garder les échantillons hydratés dans la chambre d'observation.

2.1.3.2 Faciès

Sur la figure 2.7 est présentée une vue globale des cristaux initiaux.

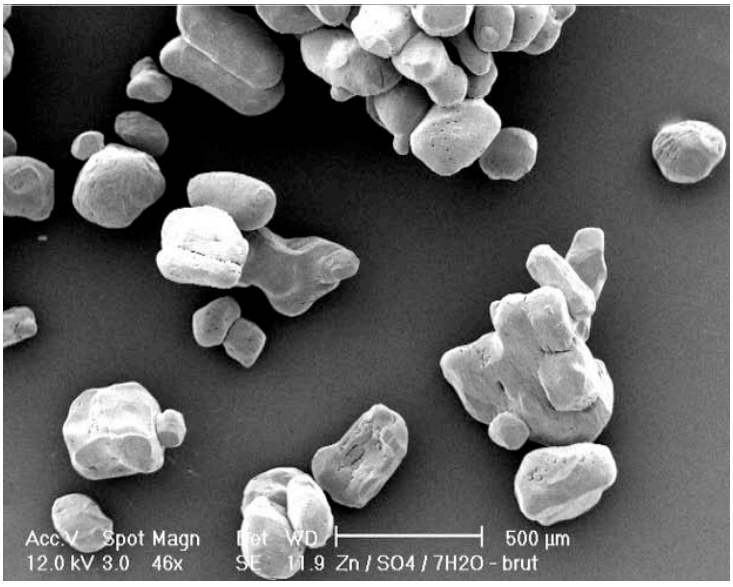

FIGURE 2.7 : Cristaux initiaux

Les figures 2.8 et 2.9 montrent les cristaux obtenus avec et sans ultrasons. les cristaux sans ultrasons ont un diamètre plus grand. Les cristaux présentent le même faciès. Il n'est pas intéressant de regarder la taille car les cristaux ont grossi.

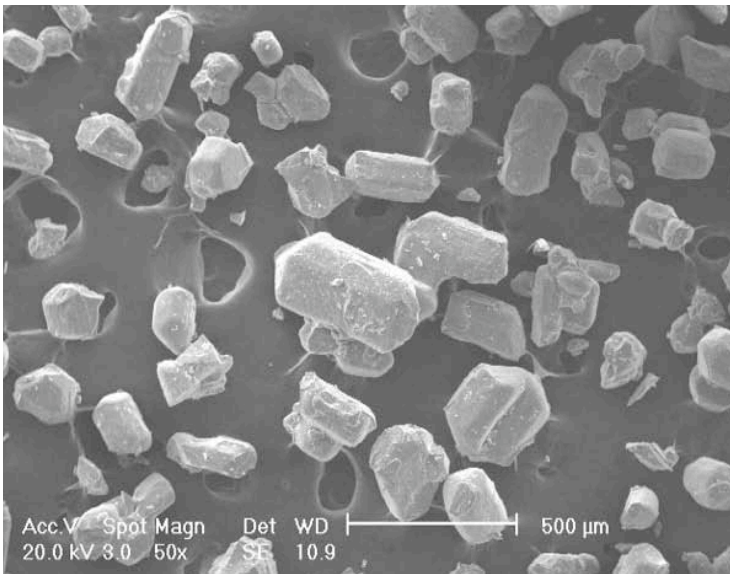

FIGURE 2.8 : Cristaux obtenus sans ultrasons pour un $\Delta\omega$ égal à 0,0305 g/g de solution, temps de prélèvement = 20660 s après l'apparition des cristaux

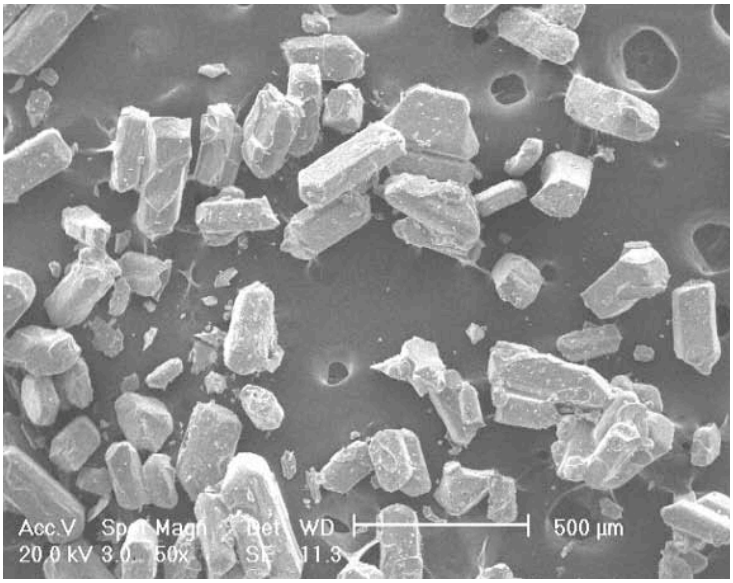

FIGURE 2.9 : Cristaux obtenus avec ultrasons (P_{US} = 16 W) pour un $\Delta\omega$ égal à 0,0317 g/g de solution, temps de prélèvement = 2360 s après l'apparition des cristaux

2.1.3.3 Cristallographie

La figure 2.10 représente les diffractogrammes de poudre obtenus par DRX pour le $ZnSO_4$,$7H_2O$ initial, recristallisé sans ultrasons et avec ultrasons (16 et 30 W). Sur cette figure, on observe des pics d'intensités différentes mais de mêmes abscisses (2θ). Dans notre cas, l'intensité des pics n'est pas un critère de distinction, car elle dépend de l'orientation des cristaux par rapport au rayonnement. En revanche le fait d'observer les mêmes pics nous permet de conclure que les ultrasons ne semblent pas avoir modifié la structure cristalline du sel obtenu et qu'il s'agit bien de la même phase de sulfate de zinc. D'après cette figure, on constate que les ultrasons ne semblent pas avoir modifié la structure du sel obtenu et qu'il s'agit bien de la même phase de sulfate de zinc.

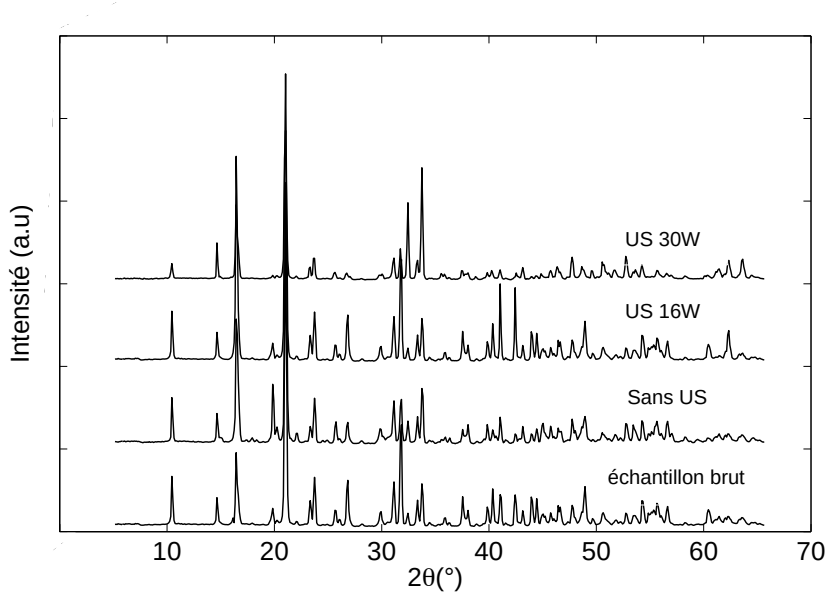

FIGURE 2.10 : Diffractogramme de cristaux (λ_{Cu}) de $ZnSO_4$,$7H_2O$.

2.1.4 Calcul de la sursaturation

Dans le cas d'un sel hydraté comme le $ZnSO_4, 7H_2O$, qui se dissocie selon :

$$ZnSO_4, 7H_2O \rightleftharpoons Zn^{2+} + SO_4^{2-} + 7H_2O$$

le rapport de la sursaturation s'écrit en fonction des activités ioniques selon :

$$S = \frac{a_{Zn^{2+}}\, a_{SO_4^{2-}}\, a_{H_2O}^7}{a_{Zn^{2+},eq}\, a_{SO_4^{2-},eq}\, a_{H_2O,eq}^7} \tag{2.2}$$

En utilisant l'équation (1.27), l'équation (2.2) devient :

$$S = \frac{m_{Zn^{2+}}\,\gamma_{Zn^{2+}}\,m_{SO_4^{2-}}\,\gamma_{SO_4^{2-}}\,a_{H_2O}^7}{m_{Zn^{2+},eq}\,\gamma_{Zn^{2+},eq}\,m_{SO_4^{2-},eq}\,\gamma_{SO_4^{2-},eq}\,a_{H_2O,eq}^7}. \tag{2.3}$$

Classiquement, pour décrire des solutions ioniques (solutions aqueuses d'électrolytes), on préfère introduire le coefficient d'activité moyen $\gamma_\pm$.

$\gamma_\pm$ s'exprime à partir des coefficients d'activité des ions issus de la dissolution de l'électrolyte selon :

$$\gamma_\pm^{\nu_M+\nu_X} = \gamma_{M^{z+}}^{\nu_M} \times \gamma_{X^{z-}}^{\nu_X}, \tag{2.4}$$

Où ν_M et ν_X sont les coefficients stoechiométriques du cation et de l'anion respectivement.

En utilisant le coefficient d'activité moyen, l'équation (2.3) devient :

$$S = \frac{m_{ZnSO_4}^2\,\gamma_\pm^2\,a_{H_2O}^7}{m_{ZnSO_4,eq}^2\,\gamma_{\pm,eq}^2\,a_{H_2O,eq}^7}. \tag{2.5}$$

La molalité peut être calculée en utilisant la fraction massique selon la relation :

$$m_{ZnSO_4} = \frac{1000\omega/M_{ZnSO_4,7H_2O}}{1-\omega M_{ZnSO_4}/M_{ZnSO_4,7H_2O}}, \tag{2.6}$$

Où $M_{ZnSO_4,7H_2O}$ et M_{ZnSO_4} sont les masses molaires de $ZnSO_4,7H_2O$ et $ZnSO_4$ respectivement.

En remplaçant l'équation (2.6) dans l'équation (2.5), le rapport de sursaturation S s'exprime ainsi :

$$\begin{aligned} S &= \left(\frac{\omega}{\omega_{eq}}\right)^2 \left(\frac{1-\omega_{eq}M_{ZnSO_4}/M_{ZnSO_4,7H_2O}}{1-\omega M_{ZnSO_4}/M_{ZnSO_4,7H_2O}}\right)^2 \\ &\quad \times \left(\frac{\gamma_\pm}{\gamma_{\pm,eq}}\right)^2 \left(\frac{a_{H_2O}(\omega)}{a_{H_2O}(\omega_{eq})}\right)^7. \end{aligned} \tag{2.7}$$

De nombreux modèles, dits modèles de $G^{Excès}$, peuvent être proposés pour évaluer les

coefficients d'activité. Pour des solutions sursaturées, le formalisme de PITZER est le mieux adapté.

Le modèle de PITZER est une méthode très répandue pour le calcul des coefficients d'activité des électrolytes en solutions (Pitzer, 1991; Koh *et al.* , 1985; Yang & Pitzer, 1989). Pour calculer le rapport de sursaturation S, donné par l'équation (2.5), le modèle de BROMLEY peut être utilisé, moyennant des paramètres issus des tables publiées.

Nous avons opter pour le modèle de PITZER, qui est une extension de la loi de Debye-Hückel, rendant compte de l'effet de la force ionique et des interactions à courte distance entre les espèces ioniques en solution.

Dans ce qui suit, nous détaillons l'équation donnant le coefficient d'activité moyen $\gamma_{\pm}$ d'un sel $M_{\nu_M}X_{\nu_X}$.

$$\begin{aligned}\log\gamma_{\pm} = &-4A^{\phi}[(I/m^0)^{1/2}/\{1+b(I/m^0))^{1/2}\} + (2/b)\log\{1+b(I/m^0)^{1/2}\}] \\ &+ (m/m^0)[2\beta^{(0)}_{ZnSO_4} + 2\beta^{(1)}_{ZnSO_4}/\{\alpha_1^2(I/m^0)\}[1-\exp\{-\alpha_1(I/m^0)^{1/2}\} \\ &\times\{1+\alpha_1(I/m^0)^{1/2}) - 0.5\alpha_1^2(I/m^0)\}] + 2\beta^{(2)}_{ZnSO_4}/\{\alpha_2^2(I/m^0)\} \\ &\times(1-exp\{-\alpha_2(I/m^0)^{1/2}\}\{1+\alpha_2(I/m^0)^{1/2}) - 0.5\alpha_2^2(I/m^0)\}]] \\ &+ (m/m^0)^2(3/2)C^{\phi}_{ZnSO_4},\end{aligned} \tag{2.8}$$

Avec :

- $I = 4m$
- A^{ϕ} est un coefficient de Debye-Hückel pour le coefficient osmotique
- $b = 1,2$
- $\alpha_1 = 1,4$, $\alpha_2 = 12,0$ pour les électrolytes contenant un ion monovalent de la forme 1-1 à 1-5.
- m^0 est la molalité standard qui est égale à 1 mol.Kg^{-1}.
- $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$, $\beta^{(2)}$ sont les paramètres de PITZER, obtenus par ajustement sur les données expérimentales de coefficients d'activité dans des solutions mono électrolytiques. Les β_i décrivent les interactions à courte distance entre les ions.
- C^{ϕ} représente les interactions entre trois ions différents. β_2 est habituellement nul pour les électrolytes contenant un ion monovalent. S'il n'est pas nul, le coefficient d'activité moyen du sel est inférieur à celui prédit par la loi limite de Debye-HückelL, signe d'une association entre les ions (Harvie *et al.* , 1984). Les paramètres relatifs au système $ZnSO_4$-H_2O sont données par (Miladinović *et al.* , 2002). Nous regroupons les valeurs

de ces paramètres dans le tableau 2.2 :

Table 2.2 : Paramètres de PITZER.

Cation-anion	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	$\beta^{(2)}$	$C^{\phi}_{ZnSO_4}$
Zn^{2+} - SO_4^{2-}	0,14096	3,99526	117,06460	0,04402

L'activité de l'eau a_{H_2O} peut être reliée au coefficient osmotique ϕ, la molalité m_{ZnSO_4}, et le nombre de moles des ions $\nu = \nu_{Zn^{2+}} + \nu_{SO_4^{2-}}$ $(= 4)$ formés à partir d'une mole de sel :

$$\ln a_{H_2O} = -\frac{\nu \times m \times M_{H_2O}}{1000}\phi. \tag{2.9}$$

Le coefficient osmotique de $ZnSO_4, 7H_2O$ est calculé selon le modèle suivant (Miladinović *et al.* , 2002) :

$$\begin{aligned}\phi - 1 = -4A^{\phi}[(I/m^0)^{1/2}/\{1 + b(I/m^0))^{1/2}\} + (m/m^0)[\beta^{(0)}_{ZnSO_4} + \beta^{(1)}_{ZnSO_4} \\ \times exp\{-\alpha_1(I/m^0)^{1/2}\} + \beta^{(2)}_{ZnSO_4}] + (m/m^0)^2 C^{\phi}_{ZnSO_4},\end{aligned} \tag{2.10}$$

les valeurs des paramètres sont ceux données dans le tableau 2.2. Le domaine de validité de ces paramètres est donné pour m allant de 0,1 à 4,3.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 2.3. Nous regroupons dans ce tableau que les points expérimentaux sans ultrasons.

Les molalités de nos expériences sont comprises entre 3,6838 et 3,7282 mol/Kg. C'est pour cette raison que nous avons utilisé le modèle de PITZER. Les sursaturations obtenues varient de 1,162 à 1,207. Ces valeurs seront utilisées pour déterminer γ à partir des modèles classiques de description du temps d'induction.

2.2 Modèles classiques du temps d'induction

L'exploitation de ces résultats expérimentaux a été faite à partir des différents modèles proposés dans le premier chapitre (section 1.2.3) et relatif au temps d'induction t_{ind}. Nous

Table 2.3 : Calcul du rapport de sursaturation S pour les points sans ultrasons.

ω	ω_{eq}	$m_{Zn^{2+}}$	$m_{Zn^{2+},eq}$	$\gamma_{\pm}$	$\gamma_{\pm,eq}$	$a_{H_2O}(\omega)$	$a_{H_2O}(\omega_{eq})$	S
0,6649	0,6411	3,6917	3,4851	0,05029	0,04614	0,8561	0,8877	1,170
0,6649	0,6410	3,6917	3,4845	0,05029	0,04612	0,8561	0,8877	1,171
0,6649	0,6409	3,6917	3,4839	0,05029	0,04611	0,8561	0,8878	1,171
0,6651	0,6407	3,6870	3,4821	0,05033	0,04608	0,8560	0,8879	1,174
0,6651	0,6409	3,6870	3,4859	0,05033	0,04611	0,8560	0,8878	1,173
0,6651	0,6409	3,6870	3,4833	0,05033	0,04610	0,8560	0,8878	1,173
0,6664	0,6403	3,6933	3,4790	0,05040	0,04602	0,8558	0,8882	1,180
0,6665	0,6409	3,6933	3,4833	0,05061	0,04610	0,8550	0,8878	1,185
0,6645	0,6414	3,6933	3,4882	0,05022	0,04619	0,8563	0,8874	1,164
0,6645	0,6411	3,6959	3,4851	0,05022	0,04614	0,8563	0,8877	1,167
0,6645	0,6412	3,6959	3,4864	0,05022	0,04616	0,8563	0,8876	1,166
0,6640	0,6411	3,6838	3,4858	0,05012	0,04615	0,8563	0,8876	1,162
0,6640	0,6411	3,6838	3,4851	0,05012	0,04614	0,8567	0,8877	1,163
0,6640	0,6409	3,6838	3,4839	0,05012	0,04611	0,8568	0,8878	1,164
0,6643	0,6413	3,6870	3,4870	0,05019	0,04617	0,8567	0,8875	1,164
0,6690	0,6407	3,7282	3,4821	0,05111	0,04608	0,8565	0,8879	1,207
0,6683	0,6412	3,7218	3,4864	0,05097	0,04616	0,8532	0,8876	1,197
0,6683	0,6411	3,7218	3,4851	0,05097	0,04614	0,8537	0,8876	1,198
0,6683	0,6411	3,7218	3,4851	0,05097	0,04614	0,8537	0,8877	1,198

avons étudié les trois cas possibles en fonction de la valeur du temps nécessaire pour la formation de nucléi stables t_n, par rapport à celle du temps requis pour que les nucléi grossissent jusqu'à une taille détectable t_g.

En première approximation, nous avons considéré que le temps nécessaire pour la formation de nucléi stables est faible devant le temps requis pour que les nucléi grossissent jusqu'à une taille détectable. Le temps d'induction peut être représenté par :

$$t_{ind} = t_n + t_g \tag{2.11}$$

La vitesse de la nucléation est donnée par l'équation (3.39) où K_J est supposé indépendant de la sursaturation.

Au vu des photos des cristaux faites au microscope électronique à balayage (figure 2.8), nous avons considéré, dans notre cas, que nous avions une croissance tridimensionnelle contrôlée par l'étape d'intégration. Les équations démontrées dans le premier chapitre sont utilisées dans cette partie. Examinons les trois cas :

– Premier cas : t_n très grand devant t_g

Dans ce cas, la vitesse de nucléation est inversement proportionnelle au temps d'induction selon l'équation (2.12) :

$$\ln(t_{ind}) = -\ln K_J + \frac{B}{\ln^2 S} \tag{2.12}$$

Nous pouvons donc tracer le logarithme du temps d'induction en fonction du logarithme du rapport de sursaturation au carré. Nous avons pris en compte que les points sans ultrasons.

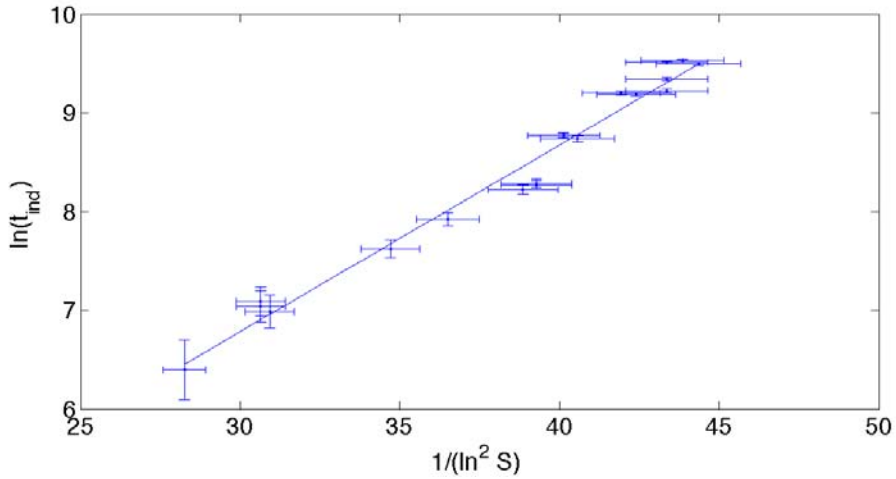

FIGURE 2.11 : Variation du temps d'induction en fonction du rapport de sursaturation S ($t_n \gg t_g$).

Le calcul d'erreur sur S, en négligeant l'erreur sur $\left(\frac{\gamma_\pm}{\gamma_{\pm,\mathrm{eq}}}\right)$ et l'erreur sur $\left(\frac{a_{\mathrm{H_2O}}(\omega)}{a_{\mathrm{H_2O}}(\omega_{\mathrm{eq}})}\right)$, est donnée par l'équation suivante :

$$\begin{aligned}\frac{\Delta S}{S} = 2\left(\frac{\Delta\omega}{\omega} + \frac{\Delta\omega_{\mathrm{eq}}}{\omega_{\mathrm{eq}}} + \frac{M_{\mathrm{ZnSO_4}}}{M_{\mathrm{ZnSO_4,7H_2O}}}\right) \\ +2\left(\frac{\Delta\omega}{1-\omega M_{\mathrm{ZnSO_4}}/M_{\mathrm{ZnSO_4,7H_2O}}}\right) \\ +2\left(\frac{\Delta\omega_{\mathrm{eq}}}{1-\omega_{\mathrm{eq}} M_{\mathrm{ZnSO_4}}/M_{\mathrm{ZnSO_4,7H_2O}}} + \frac{M_{\mathrm{ZnSO_4}}}{M_{\mathrm{ZnSO_4,7H_2O}}}\right)\end{aligned} \tag{2.13}$$

Nous pouvons remarquer que les points expérimentaux sur la figure 2.11 peuvent être représentés par une droite. Le coefficient de corrélation obtenu est de 0,977.

– Deuxième cas : t_n égal à t_g

Les résultats sont présentés ci-dessous, pour :

a) La croissance bidimensionnelle

Le temps d'induction peut se mettre sous la forme :

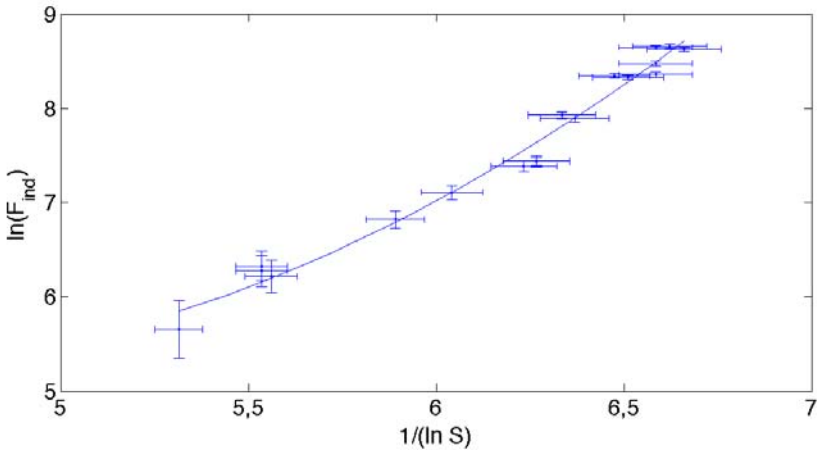

FIGURE 2.12 : $\ln(F_{ind})$ en fonction du 1/lnS (croissance bidimensionnelle) ; $t_n = t_g$

$$\ln(F_{ind}) = \ln\left(t_{ind}(S-1)^{1/2}S^{1/4}\right) = \ln\left[\frac{\alpha}{a_4 k_J k_G^3}\right]^{\frac{1}{4}} + \frac{B_{2D}}{4\ln S} + \frac{B}{4\ln^2 S} \tag{2.14}$$

Nous avons calculé l'erreur sur l'ordonnée comme suit :

$$\frac{\Delta y}{y} = \frac{\Delta t_{ind}}{t_{ind}} + \Delta S\left(\frac{1}{2(S-1)} + \frac{1}{4S}\right) \tag{2.15}$$

b) La croissance en spirale

L'expression du temps d'induction s'écrira comme suit :

$$\ln(F_{ind}) = \ln\left(t_{ind}(S-1)^{-3/2}\right) = \ln\left[\frac{\alpha}{a_4 k_J k_G^3}\right]^{\frac{1}{4}} + \frac{B}{4\ln^2 S} \tag{2.16}$$

De même, l'erreur sur l'ordonnée est calculée comme suit :

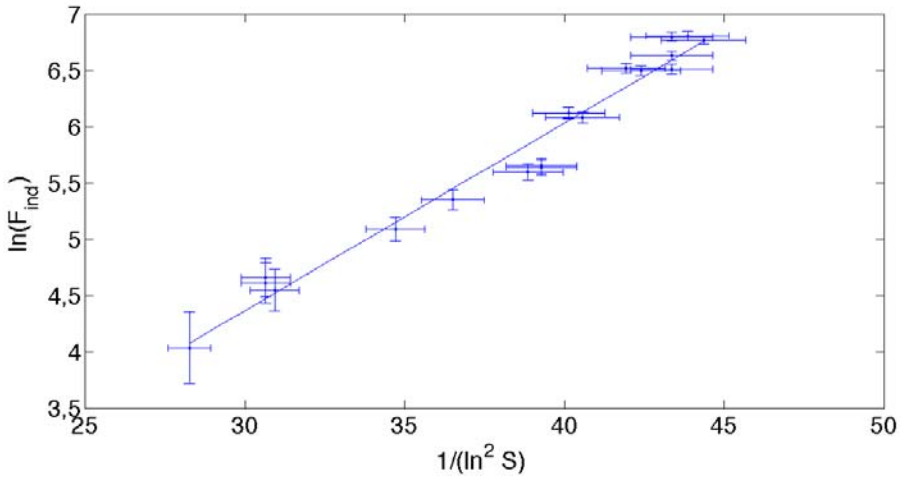

FIGURE 2.13 : $\ln(F_{ind})$ en fonction du $1/\ln^2 S$ (croissance en spirale), $t_n = t_g$.

$$\frac{\Delta y}{y} = \frac{\Delta t_{ind}}{t_{ind}} + \frac{3\Delta S}{2(S-1)} \tag{2.17}$$

c) La croissance normale ou limitée par la diffusion

Une équation analogue à la précédente peut être utilisée pour représenter le temps d'induction :

$$\ln(F_{ind}) = \ln\left(t_{ind}(S-1)^{3/4}\right) = \ln\left[\frac{\alpha}{a_4 k_J k_G^3}\right]^{\frac{1}{4}} + \frac{B}{4\ln^2 S} \tag{2.18}$$

L'erreur sur l'ordonnée est donnée par la formule suivante :

$$\frac{\Delta y}{y} = \frac{\Delta t_{ind}}{t_{ind}} + \frac{3\Delta S}{4(S-1)} \tag{2.19}$$

Sur les figures 2.13, 2.14 et 2.15 sont présentés les résultats du tracé de la fonction $\ln(F_{ind})$.

Pour les trois droites qui représentent les trois types de croissance, les coefficients de corrélation des points sans ultrasons sont les suivants : 0,983, 0,972 et 0,975 respectivement pour la croissance bidimensionnelle, pour la croissance en spirale et pour la croissance normale ou limitée par la diffusion.

– Troisième cas : t_n très petits devant t_g

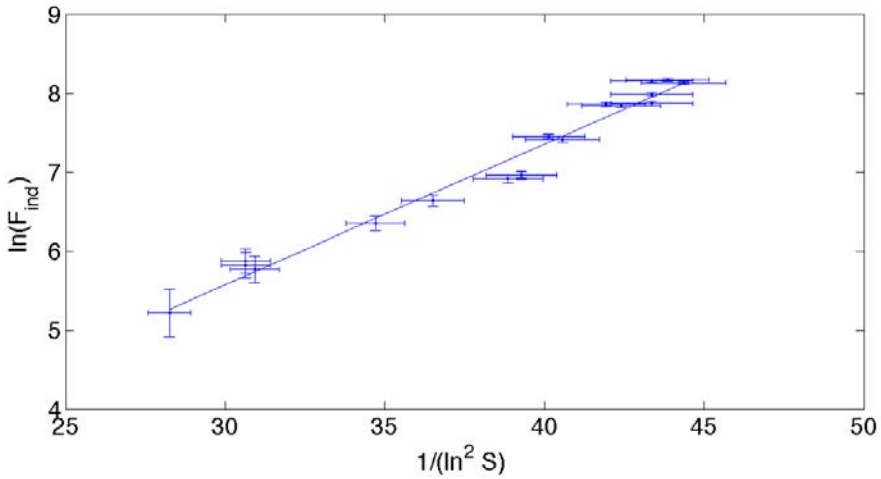

FIGURE 2.14 : $\ln(F_{ind})$ en fonction du $1/\ln^2 S$ (croissance normale ou limitée par la diffusion), $t_n = t_g$.

Le mécanisme de croissance du nucleus jusqu'à une taille détectable est alors déterminant pour la mesure du temps d'induction (équation 1.65).

a) Pour la croissance bidimensionnelle :

$$\ln\left(t_{ind}(S-1)^{(2/3)}S^{(1/3)}\right) = \ln(r_{vis}K_G^{-1}) + \frac{B_{2D}}{3\ln S} \tag{2.20}$$

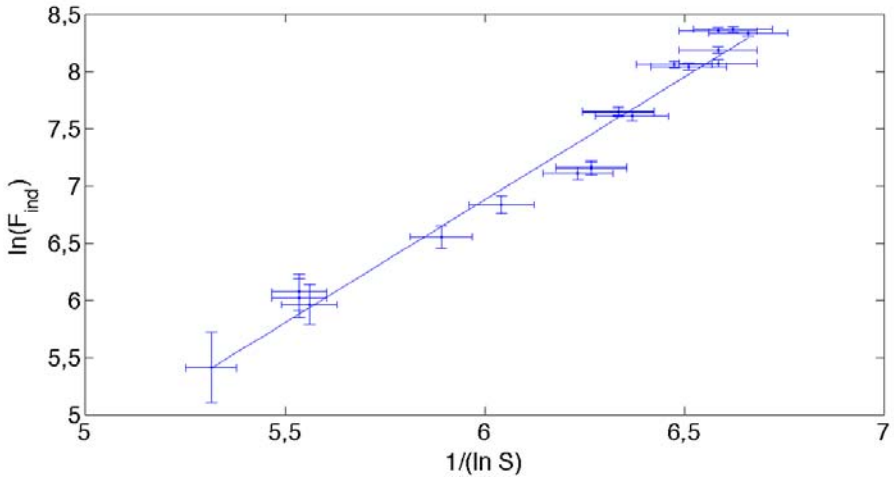

FIGURE 2.15 : $\ln(F_{ind})$ en fonction du $1/\ln S$ (croissance bidimensionnelle), $t_n \ll t_g$.

L'erreur sur l'ordonnée est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{\Delta y}{y} = \frac{\Delta t_{ind}}{t_{ind}} + \Delta S \left(\frac{2}{3(S-1)} + \frac{1}{3S} \right) \tag{2.21}$$

Le coefficient de corrélation de la droite représentée dans la figure 2.15 est de 0,971.

b) Autres types de croissance (la croissance en spirale ou la croissance normale limitée par la diffusion)

Pour prédire le temps d'induction, nous avons utilisé l'équation suivante :

$$\ln(t_{ind}) = \ln(r_{vis} K_G^{-1}) - \ln(S-1) \tag{2.22}$$

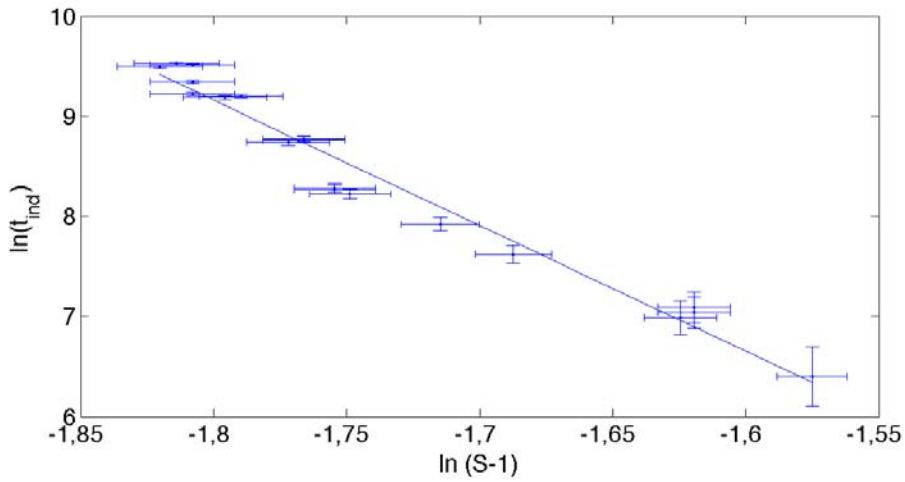

FIGURE 2.16 : $\ln(t_{ind})$ en fonction du $\ln(S-1)$ (la croissance en spirale ou la croissance normale limitée par la diffusion), $t_n \ll t_g$.

L'erreur sur le temps d'induction est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{\Delta y}{y} = \frac{\Delta t_{ind}}{t_{ind}} \tag{2.23}$$

Sur la figure 2.16 sont présentés les résultats du tracé de la fonction $\ln(t_{ind})$ en fonction du $\ln(S-1)$. Le coefficient de corrélation de la droite est de 0,969.

Nous regroupons, dans le tableau suivant, les différents résultats.

Table 2.4 : Résultats des différents modèles

Cas	Abscisse	Ordonnée	R^2 sans ultrasons
$t_n >> t_g$	1 / $\ln^2$S	$\ln(t_{ind})$	0,979
$t_n \simeq t_g$ (2D)	1 / lnS	$\ln(t_{ind}(S-1)^{1/2}S^{1/4})$	0,9815
$t_n \simeq t_g$	1 / $\ln^2$S	$\ln(t_{ind}(S-1)^{3/2})$	0,9720
$t_n \simeq t_g$	1 / $\ln^2$S	$\ln(t_{ind}(S-1)^{3/4})$	0,9758
$t_n >> t_g$	1 / lnS	$\ln(t_{ind}(S-1)^{1/2}S^{1/4})$	0,9713
$t_n << t_g$	ln(S - 1)	$\ln(t_{ind})$	0,9790

Les résultats obtenus par ces différents modèles nous permettent de dire que, pour les expériences sans ultrasons, trois cas semblent possibles. Le premier correspond à t_n très grand devant t_g, le second à t_n du même ordre de grandeur que t_g avec un mécanisme de croissance du type bidimensionnel et le troisième à t_n petit devant t_g. Cependant, dans le deuxième modèle, le paramètre B_{2D} se trouve négatif ce qui est physiquement impossible. Gerbaud *et al.* (1996), ont obtenu aussi une valeur négative pour B_{2D} lors de l'étude de la nucléation de l'hydrogénotartrate de potassium dans le mélange eau-éthanol.

Nous avons choisi d'exploiter le cas t_n très grand devant t_g en vue d'identifier la tension interfaciale.

2.3 Identification de la tension interfaciale

Rappelons que γ traduit la tension interfaciale cristal/solution qui est la tension qui existe à la surface de séparation de deux milieux.. La détermination de la tension interfaciale est nécessaire pour calculer la taille du nucleus critique. Il est possible d'évaluer γ selon

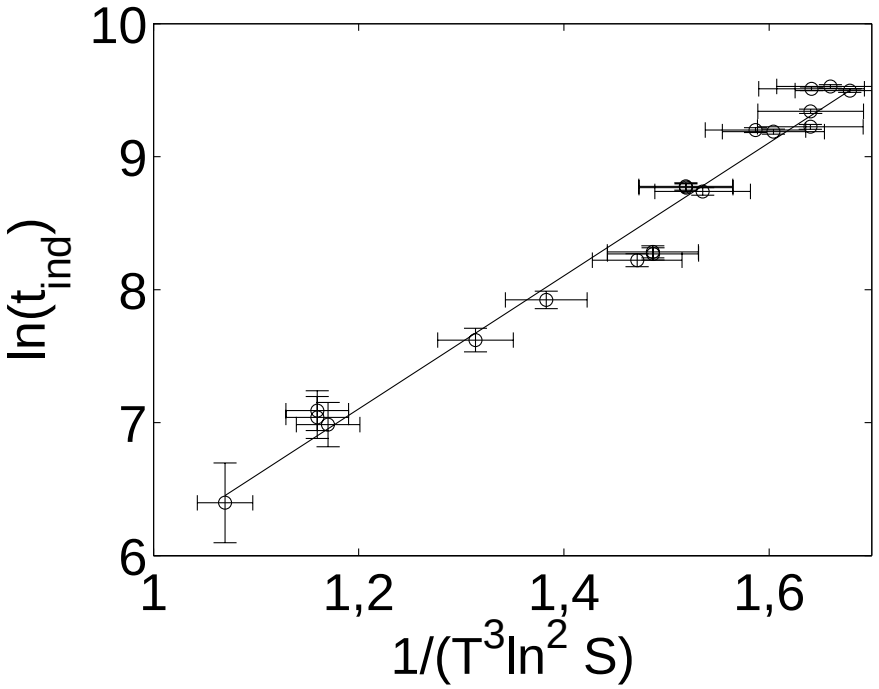

FIGURE 2.17 : Variation du temps d'induction en fonction de $1/(T^3 \ln^2 S)$.

l'équation (1.48). on va se baser sur le tracé de la variation du temps d'induction en fonction de $1/(\ln^2 S)$ (voir figure 2.17) pour déterminer le terme B qui n'est autre que la pente de la droite. Pour une pente de valeur 1,24 10^7 et une température moyenne de 24,7 °C, nous obtenons une tension interfaciale γ de $2,36 \pm 0,03$ mJ/m^2. Afin de vérifier la justesse de notre valeur γ déterminée expérimentalement, nous avons comparé cette dernière à celle donnée par la relation semi-empirique de Mersmann (2001) et de Kashchiev & Rosmalen (2003). Cette relation est de la forme :

$$\gamma \frac{v_S^{2/3}}{k_B T} = K \ln \frac{C_S}{C_{\text{eq}}}, \tag{2.24}$$

où C_S est la concentration molaire de la phase solide, C_{eq} est la concentration molaire du soluté à l'équilibre, et K un facteur multiplicatif, dont la valeur est comprise entre 0,3 et 0,5. Notre valeur expérimentale de γ injectée dans l'équation (2.24), nous permet de calculer un facteur $K = 0,310 \pm 0,004$, qui est bien dans l'intervalle donnée et qui correspond à cristal de forme cubique.

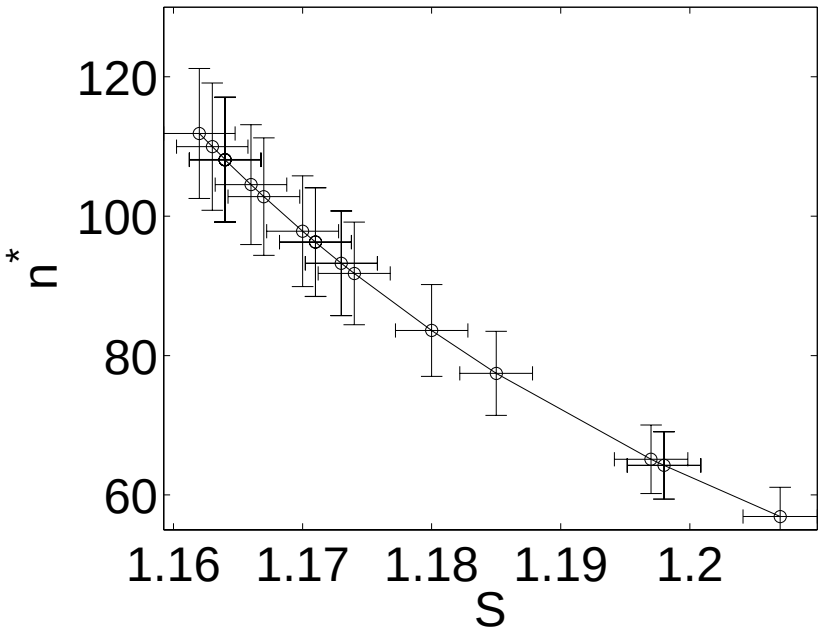

FIGURE 2.18 : La taille du nucleus critique n^* en fonction de la sursaturation S, calculé d'après l'équation (1.42). Les cercles correspondent aux points expérimentaux.

2.4 Calcul du nucleus critique

Rappelons que le paramètre n^* traduit la taille du nucleus critique. Connaissant la valeur de γ, il est possible d'évaluer n^* selon l'équation (1.42).

Pour chaque valeur de la sursaturation, nous donnons la variation de n^* en fonction de S sur la figure 2.18. Dans notre cas les valeurs de n^* sont comprises entre 74 et 117.

2.5 Conclusion du chapitre

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté les résultats expérimentaux obtenus dans une cuve de 500 cm^3.

Dans une première partie, nous avons présenté les mesures du temps d'induction en fonction de la sursaturation, pour la cristallisation du sulfate de zinc heptahydraté. Nous avons montré que les ultrasons permettent également de diminuer le temps d'induction et plus particulièrement pour de faibles sursaturations absolues. Ce résultat met l'hypothèse de l'effet du pression en défaut, car la solubilité du sulfate de zinc heptahydraté ne dépend

pas de la pression.

Dans un autre volet, nous avons présenté les modèles classiques du temps d'induction sans ultrasons. Ces résultats ont montré que nous sommes dans le cas où le temps de nucléation est grand devant le temps de croissance jusqu'à une taille détectable. La valeur de la tension interfaciale cristal/solution a pu être déterminée.

Des clusters de taille critique se forment au voisinage de la bulle de cavitation dont la connaissance de leur concentration demeure importante. En se basant sur la théorie de la ségrégation et de la nucléation peut-on proposer un scénario mécanistique à l'interface de la bulle ?

Chapitre 3

Théorie de la ségrégation et de la nucléation

Ce chapitre comporte quatre parties. Dans une première partie, une étude du mécanisme de ségrégation montre l'effet de la forte accélération à l'entourage de la bulle de cavitation sur les espèces en solution. Dans une deuxième partie, nous donnons une approche qualitative de l'application de la théorie de la ségrégation sur le $ZnSO_4.7H_2O$ afin d'estimer la sur-concentration et l'agglomération des clusters de ce sel sous l'effet de l'expansion et l'implosion de la bulle. La troisième partie propose l'approche cinétique de la nucléation afin de calculer la concentration de clusters à l'état stationnaire. Pour finir, nous étudions le couplage entre la théorie de la ségrégation et la théorie de la nucléation pour montrer comment la sur-concentration peut modifier le mécanisme d'agrégation des agrégats moléculaires au voisinage de la bulle et comment elle peut permettre d'augmenter la vitesse de nucléation. Grâce à cette théorie en fonction de la pression acoustique, nous pouvons finalement présenter le calcul de la concentration en clusters de $ZnSO_4.7H_2O$, de taille n au voisinage de la bulle à la fin de l'implosion.

3.1 Ségrégation des espèces en solution

Dans les expérimentations de cristallisation, le liquide est un mélange de différents composés chimiques : le solvant, et les espèces dissoutes. Celles-ci peuvent présenter de grandes disparités en termes, par exemple, de taille ou de masse, allant de la molécule au polymère, ou du précurseur cristallin à la nanoparticule. Toutes ces espèces sont suffisamment petites

pour être soumises au mouvement Brownien, avec l'implication macroscopique suivante : toute apparition d'un gradient de concentration est contrée par la diffusion massique, tendant à rétablir l'équilibre. Sauf dans le cas d'espèces volatiles ou tensioactives, créant ainsi un déséquilibre à l'interface, un mélange de deux espèces autour d'une bulle n'a a priori aucune raison de se voir ségrégé. L'affirmation précédente est vraie si on néglige les processus de diffusion secondaires comme la diffusion de pression qui est un processus de diffusion de masse forcée par gradient de pression, qui tend à amener les espèces les plus légères vers les zones de faible pression (Bird *et al.* , 1960). Si celui-ci est négligé, c'est parce qu'il nécessite soit d'énormes gradients de pression, soit de grandes échelles de temps pour influer notablement sur le système considéré. Cependant, cette diffusion de pression est à l'origine de la ségrégation lente de gaz en atmosphère calme, et communément utilisée en ultracentrifugation pour la séparation de molécules ou nanoparticules en suspension dans un liquide. En fait, ce processus intervient dans tout écoulement présentant de forts gradients de pression, donc de grandes accélérations. C'est un effet purement mécanique, qui peut aisément être illustré : considérons pour cela un écoulement fluide, ensemencé de particules sphériques, plus lourdes que le fluide. Si le fluide se déplace à vitesse constante, les particules vont rapidement acquérir une vitesse relative nulle, à cause des forces visqueuses. Supposons maintenant que le fluide ralentisse à un taux constant, ce qui revient à y faire apparaître un gradient de pression, alors les particules les plus lourdes garderont leur vitesse initiale par inertie, acquérant ainsi une vitesse relativement au fluide : un flux relatif apparaît alors. Pour le cas de particules plus légères que le fluide, la force d'Archimède généralisée (« force de Chen » en hydrodynamique) impose l'effet inverse. Le flux de diffusion de pression résulte donc de la compétition entre l'inertie et la force d'Archimède généralisée, et est donc proportionnel à la différence de densité des espèces en présence (Louisnard *et al.* , 2007).

Les oscillations radiales d'une bulle de cavitation inertielle sont suffisamment violentes pour que l'on puisse raisonnablement penser que la diffusion de pression y produise des effets notables.

Sur les figures 3.1, et 3.2, des molécules ou nanoparticules dans un fluide sont schématisées par des cercles. Elles sont supposées plus lourdes que le fluide. Au repos (Figure 3.1), ces molécules ou nanoparticules vont sédimenter sous l'effet de la pesanteur. Cet effet pourra être contre balancé par la diffusion due au gradient de concentration créé. Dans ce cas, l'accélération est de l'ordre de la force de pesanteur. La sédimentation est l'un des procédés de séparation des mélanges. Il consiste à laisser se sédimenter les particules en suspension dans le liquide pour pouvoir les séparer. C'est un principe utilisé par cer-

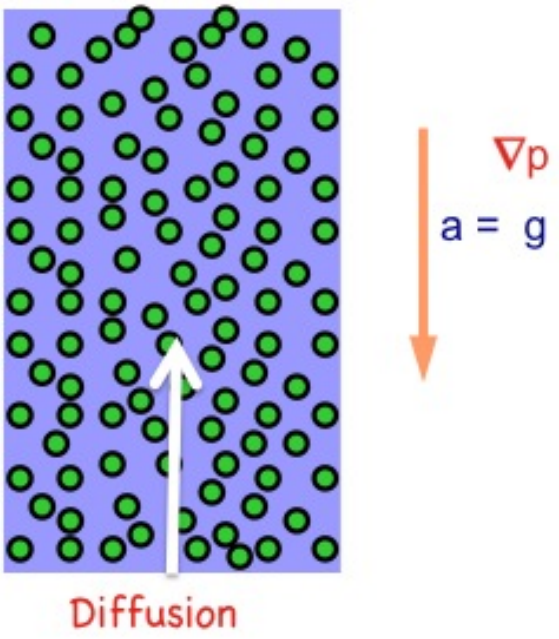

FIGURE 3.1 : La sédimentation

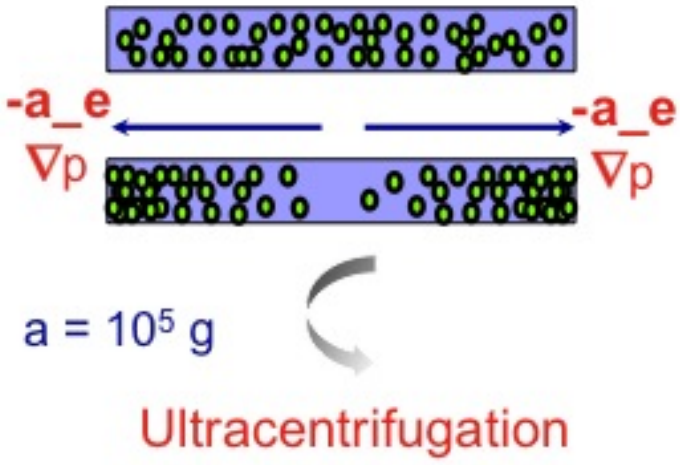

FIGURE 3.2 : L'ultracentrifugation

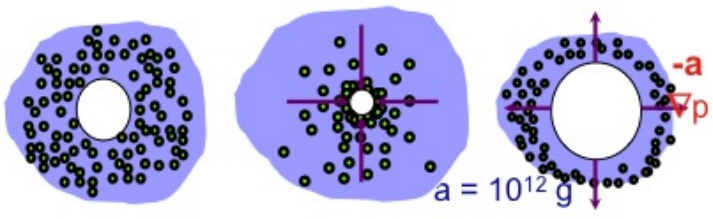

FIGURE 3.3 : La diffusion de la pression à l'entourage de la bulle

taines stations d'épuration de l'eau (bassins de décantation). Dans le cas où les particules sont très fines (de l'ordre du micromètre ou inférieure), on utilise la centrifugation ou l'ultracentrifugation. Dans cette dernière technique, l'accélération est de l'ordre de 10^5 g (figure 3.2). Il est alors possible de séparer des macromolécules biologiques (protéines, acides nucléiques) et de mesurer par exemple leurs masses moléculaires.

La figure 3.4 est issue de la simulation d'une bulle de cavitation inertielle : le graphique du haut y présente la dynamique de bulle, celui du milieu, la pression à l'interface, et enfin, celui du bas, la température à l'interface. L'accélération peut atteindre des valeurs supérieures à 10^{12} g, comme mentionné par Barber *et al.* (1997). L'influence de telles accélérations, induisant un phénomène de diffusion de pression, a déjà été prise en compte afin d'étudier la ségrégation des gaz à l'intérieur de la bulle. Nous présenterons ici les effets de la diffusion de pression menant à la ségrégation d'un mélange binaire autour d'une bulle de cavitation inertielle en oscillations radiales. Ce problème de transport a été résolu analytiquement (Grossier *et al.* , 2007), et nous n'en présenterons ici que les bases. Nous nous attacherons ensuite à relier cet effet au processus de cristallisation sous ultrasons par le biais d'un mécanisme simple, qualitatif, à l'échelle de la bulle (Louisnard *et al.* , 2007).

La forte accélération de 10^{12} g à l'entourage de la bulle permet de séparer des espèces qui n'ont a priori aucune raison d'être ségrégé (figure 3.3).

On considère ici une bulle, en oscillations radiales au sein d'un mélange binaire. Les deux espèces sont considérées non-volatiles et non-tensioactives : il n'y a donc pas de gradients de concentration induits de par leurs propriétés physico-chimiques. L'équation de transport, afférente à l'évolution d'une espèce notée « A » autour de la bulle, prenant en compte les effets de diffusion classique, de convection et de diffusion de pression, s'écrit :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -\mathbf{v}.\boldsymbol{\nabla} C_A + D_A \boldsymbol{\nabla}.[\boldsymbol{\nabla} C_A + \beta C_A \boldsymbol{\nabla} p] \tag{3.1}$$

Avec : C_A : Champ de concentration de l'espèce A [$\mathrm{mol.m^{-3}}$]
$\mathbf{v}$: Champ de vitesse [$\mathrm{m.s^{-1}}$]
p : Champ de pression [Pa]
D_A : Coefficient de diffusion de l'espèce A [$\mathrm{m^2.s^{-1}}$]
β : Paramètre de ségrégation [$\mathrm{Pa^{-1}}$]

On reconnaît, dans le membre de droite de l'équation, en partant de la gauche, le terme

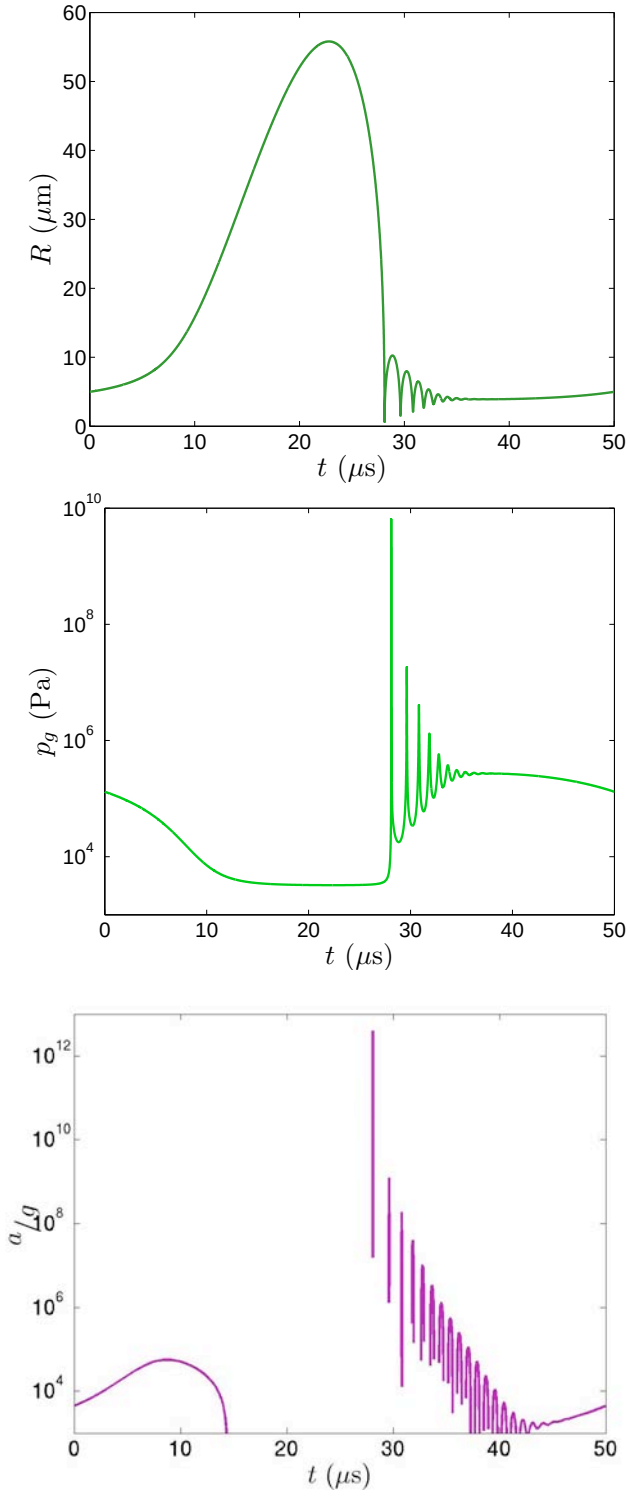

FIGURE 3.4 : Simulation de la cavitation inertielle d'une bulle d'air. En haut : variation du rayon de la bulle sur une période acoustique, pour une amplitude de champ ou Pression acoustique de 130 kPa, R_0 =4 μm et de fréquence de 20 kHz. Au milieu : évolution de la pression dans le liquide à l'interface de la bulle. En bas : l'accélération à l'interface de la bulle.

de flux convectif, puis la classique loi de diffusion de Fick, et enfin le flux de diffusion de pression. Comme l'interface de la bulle est considérée imperméable à l'espèce A, le terme entre crochets doit s'y annuler. Par ailleurs, à t = 0, le mélange est homogène, et, infiniment loin de la bulle, n'est pas perturbé. De cette manière on a $C_A(1,t) = C_A(r,0) = C_{A0}$, avec r la distance au centre de la bulle.

Ce jeu d'équations a été résolu analytiquement par une méthode de perturbations (Grossier *et al.* , 2007), dont nous rappelons ici les principaux résultats. Le champ de concentration résultant est la somme de deux contributions : l'une dite « moyenne » et notée dans la suite du texte C^{sm}, et l'autre « oscillatoire » et notée dans la suite du texte. À l'interface de bulle, le ratio de ségrégation $C_A(0,t) \neq C_{A0}$ s'exprime comme suit :

$$\frac{C_A(r,t)}{C_{A0}} = C^{\mathrm{sm}}(r) + C^{*}_{\mathrm{osc}}(r,t) \tag{3.2}$$

$$= C^{\mathrm{sm}}(r) + \frac{1}{\mathrm{Pe}^{1/2}}\mathcal{C}(r,t) \tag{3.3}$$

ou “sm” signifie “moyenne” et “osc” signifie “oscillatoire”.

Le champ “sm” évolue sur une échelle spatiale de l'ordre du rayon de la bulle. Le champ “osc” évolue sur une période de temps de l'ordre de la période acoustique T. Le phénomène “osc” concerne une zone près de la bulle très fine devant le rayon de cette dernière.

La solution pour le champ moyen est donnée par :

$$C^{\mathrm{sm}}(r) = e^{\beta I(\sigma)} \qquad \text{avec} \qquad I(\sigma) = \int_0^{\infty} \left\langle \frac{4}{9}\frac{\dot{V}_b^2}{(3\sigma + V_b)} \right\rangle \frac{d\sigma}{\langle (3\sigma + V_b)^{4/3} \rangle}, \tag{3.4}$$

où V_b représente le volume de la bulle adimensionnalisé par le volume initial, et $\dot{V}_b$ sa dérivée par rapport à la variable temporelle adimensionnelle $\tau = \omega_f t$. le terme I est une intégrale dépendante de la dynamique de bulle. La variable spatiale σ s'exprime sous la forme :

$$\sigma = \frac{r^3 - R^3}{3R_0^3} \tag{3.5}$$

le paramètre adimensionnel β étant donné par :

$$\beta = \frac{1}{2}\rho R_0^2 {\omega_f}^2 \, \frac{m_A}{k_B T}\left(\bar{v}_A - \frac{1}{\rho}\right). \tag{3.6}$$

où ρ densité de la solution, R_0 rayon ambiant de la bulle, $\omega_f = 2\pi f$ fréquence angulaire

de l'excitation, m_A masse de la molécule ou particule qui est ségrégée, $\bar{v}_A$ le volume molal spécifique de l'espèce A (donc $= 1/\rho_S$ s'il s'agit d'un solide). On voit que si la particule est plus dense que le liquide, ce qui nous intéresse en général, on a $\beta < 0$. Il conviendra de s'en souvenir lorsqu'on examinera les formules dans la suite du document. De plus, en général, sauf pour des particules très grosses, βI est suffisamment petit en valeur absolue pour que le terme $e^{\beta I}$ puisse être confondu avec 1 de telle sorte que la dépopulation moyenne à l'interface est négligeable.

Le nombre de Péclet (Pe) est définie par :

$$\mathrm{Pe} = \frac{R_0^2 \omega_f}{D} \tag{3.7}$$

où D est le coefficient de diffusion de la molécule ou de la particule ségrégée. Sous certaines réserves à définir, ce coefficient peut être estimé par la formule de Stokes-Einstein (A.9) :

$$r = \frac{k_B T}{6\pi\eta^o D}$$

Avant de présenter la solution pour C^*_{osc} il paraît intéressant de noter que la partie oscillatoire (à moyenne temporelle nulle) du champ de concentration obéit en fait simplement à une équation de diffusion avec une condition frontière oscillatoire, dépendante de la dynamique radiale de la bulle.

$$\frac{\partial \mathcal{C}}{\partial \hat{\tau}} = \frac{\partial^2 \mathcal{C}}{\partial s^2} \tag{3.8}$$

$$\frac{\partial \mathcal{C}}{\partial s}(s = 0, \hat{\tau}) = \beta e^{\beta I} h(\hat{\tau}) \tag{3.9}$$

$$\mathcal{C}(s = \infty, \hat{\tau}) = 0 \tag{3.10}$$

L'équation de diffusion représente l'action de la loi de Fick en présence d'un gradient de concentration, alors que la première condition frontière indique la manière dont l'espèce A est projetée (si $\beta < 0$) contre la paroi de la bulle par l'accélération du liquide.

La forme simple des équations ci-dessus est obtenue au prix de changements de variable sur le temps et l'espace :

$$\hat{\tau} = \int_0^{\omega t} R^4(\tau')\, d\tau' \qquad \text{et} \qquad s = \frac{r^3 - R^3}{3R_0^3}\mathrm{Pe}^{1/2} \tag{3.11}$$

La fonction h est la partie oscillatoire (calculée par rapport au temps non-linéaire $\hat{\tau}$) de $\ddot{R}/R^2$ (adimensionnelles). Si on veut l'exprimer correctement, celà donne

$$h\left(\hat{\tau}\right) = 2\frac{\ddot{R}}{R^2} - 2\left\langle \frac{\ddot{R}}{R^2} \right\rangle_{\hat{\tau}} \tag{3.12}$$

On retrouve donc mathématiquement que c'est bien l'accélération du fluide autour de la bulle qui est responsable de l'effet. La grandeur $\ddot{R}$ prend des valeurs positives énormes quand le collapse est freiné brutalement par la compression du gaz incondensable dans la bulle.

où

$$\hat{\tau} = \int_0^{\omega t} R^4(\tau')\, d\tau' \tag{3.13}$$

Il est intéressant d'exprimer les paramètres intervenant dans l'expression de C^*_{osc} dans le cas d'un cluster de taille n, notamment pour voir la loi d'échelle en fonction de n. Commençons par évaluer β. Pour un cluster de taille n, la masse m_A vaut $n\rho_S v_s$, où ρ_S est la masse volumique du solide et le volume massique spécifique est simplement l'inverse de la densité du solide $1/\rho_S$ d'où :

$$\beta = \frac{1}{2}\rho R_0^2 \omega_f^2 \frac{\rho_S v_s}{k_B T}\left(\frac{1}{\rho_S} - \frac{1}{\rho}\right) n \tag{3.14}$$

$$= \frac{1}{2} R_0^2 \omega_f^2 \frac{v_s}{k_B T}\left(\rho - \rho_S\right) n \tag{3.15}$$

Le paramètre β varie donc linéairement avec la taille du cluster n. Voyons maintenant le nombre de Peclet :

$$\text{Pe}_n = \frac{R_0^2 \omega}{D_n} \tag{3.16}$$

où le coefficient de diffusion D_n du cluster peut être évalué par Stokes-Einstein :

$$D_n = \frac{k_B T}{6\pi c_R (n v_s)^{1/3} \eta} \tag{3.17}$$

où c_R est le facteur de forme égal à $\pm\,[3/(4\pi)]^{1/3}$ pour des clusters sphériques et η est la viscosité du liquide. On voit donc que le nombre

$$\frac{1}{\text{Pe}_n^{1/2}} = \left(\frac{1}{R_0^2 \omega_f} \frac{k_B T}{6\pi c_R v_s^{1/3} \eta}\right)^{1/2} n^{-1/6} \tag{3.18}$$

est très peu dépendant de n. Par ailleurs, on a en général $e^{\beta I} \simeq 1$, donc au final on voit

que C^*_{osc} varie en $n^{5/6}$ c'est-à-dire en gros en n. Nous regroupons dans le tableau 3.1 les données nécessaires pour le traçage des figures 3.5, 3.6 et 3.7.

Table 3.1 : Données utilisées.

Paramètres	Valeurs
ρ_s	1960 kg.m^{-3}
ρ_{H_2O}	1000 kg.m^{-3}
ρ	$1/(\omega/\rho_s + (1-\omega)/\rho_{H_2O})$
v_s	2,435 10^{-28}.m^3.mol^{-1}
R_0	4 μm
f	20 kHz
c	4,834
η	10^{-3} Pa.s

Les paramètres du modèle sont le rayon initial de la bulle R_0, la pression acoustique, et la taille des clusters n. Dans ce travail, nous avons choisi de faire varier :

-la pression acoustique pour mettre en évidence les changement drastiques au-delà du seuil de Blake et démontrer ainsi l'effet de la cavitation inertielle,

-la taille des clusters.

En ce qui concerne le rayon de la bulle, il varie dans un intervalle assez étroit (1-5 μm) car la taille des bulles de cavitation inertielles à 20 kHz est limitée par les instabilités des surfaces. Nous l'avons choisi constant et égal à 4 μm.

3.2 Approche qualitative

Comme approche qualitative, nous proposons de simplifier la lecture de l'équation (3.2), dans ce qui suit, cette dernière devient

$$\frac{C_A(r,t)}{C_{A0}} = \bar{c} + \Delta c \tag{3.19}$$

Il s'agit ici de voir, pour différents cas, les implications pratiques du membre de droite de l'équation (3.19). Nous nous restreindrons au cas où $\beta < 0$, c'est-à-dire que l'espèce A est plus lourde que le liquide dans lequel elle est en suspension. Ainsi, d'après l'équation (3.18), nous obtenons pour la partie moyennée : $\bar{c} < 1$, ce qui exprime une dépopulation, en moyenne, de l'interface de la bulle en espèce A. Inversement, on en déduit que Δc doit aussi présenter une variation proche du Dirac, amenant ainsi le comportement suivant : l'espèce A est périodiquement surconcentrée pendant un temps très court à l'interface de la bulle. La compétition entre les effets moyens et instantanés peut être prédite en examinant le comportement du préfacteur $-\beta \exp \beta \mathrm{I} > 0$ de l'équation (3.9), qui commence par croître lorsque $|\beta|$ augmente, mais décroît à nouveau pour de fortes valeurs de $|\beta|$.

β augmente avec le rayon de particule, l'effet de ségrégation augmente avec la taille de particule. Ainsi, à l'interface de la bulle on trouve que :

- les petits agrégats ne sont pas ségrégés, leur champ de concentration reste homogène.
- les agrégats de taille moyenne sont en moyenne peu ségrégés, mais très fortement surconcentrés à chaque implosion de bulle.
- les agrégats les plus gros sont expulsés loin de l'interface.

Ce comportement est représenté sur la figure (3.5), pour différentes tailles de clusters de $ZnSO_4.7H_2O$ (10, 100 et 1000), dans le cas d'une bulle d'argon de 4 μm de rayon ambiant, dans un champ acoustique de 20 kHz. La figure de gauche représente l'effet moyen, celle de droite les pics transitoires de surconcentration (en échelle log), exprimés en fonction de la pression acoustique du champ imposé à la bulle. La figure (3.5) de gauche montre la décroissance du peuplement moyen à l'interface en fonction à la fois du rayon des clusters et de la pression acoustique. Le dépeuplement est de l'ordre de 4 pour cent pour les agrégats de taille 1000 et une pression supérieure à 1 bar, c'est-à-dire pour une bulle ayant tout juste franchi son seuil de Blake, en régime de cavitation inertielle. Sur la figure de droite, il y a une sur-concentration des clusters à deux ordres de grandeur qui augmente la probabilité de contact des clusters, mais durant un temps très court.

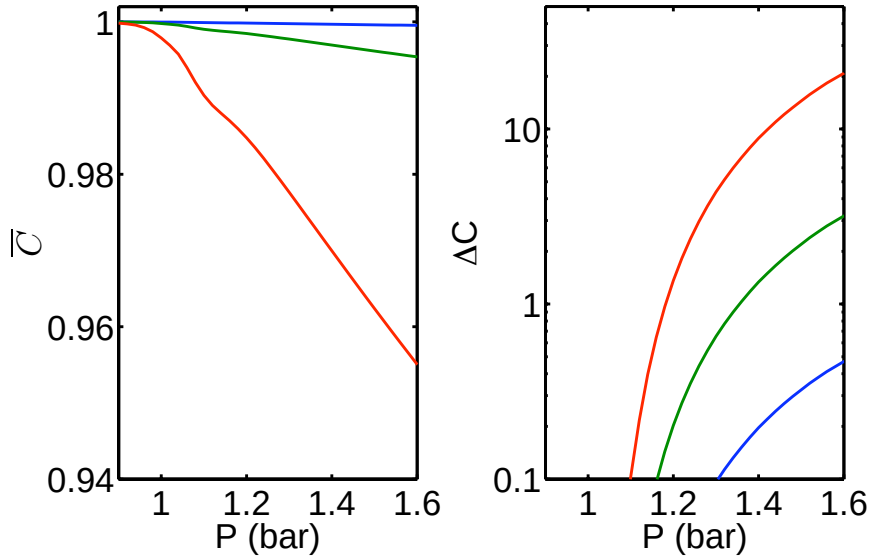

FIGURE 3.5 : Prédiction du modèle : • Concentration moyenne réduite (figure de gauche) (courbe du haut) n = 10 ; (courbe du milieu) n = 100 ; (courbe du bas) n = 1000.
• Concentration oscillatoire réduite (figure de droite) (courbe du bas) n = 10 ; (coube du milieu) n = 100 ; (courbe du haut) n = 1000.

3.3 Approche cinétique de la nucléation

3.3.1 Concentration à l'équilibre

Pour une solution sous-saturée, la notion d'équilibre a un sens : des clusters se font et se défont par l'intermédiaire de fluctuations. On peut très bien définir une concentration à l'équilibre pour chaque taille de cluster n, comme si chaque cluster était une espèce chimique en équilibre avec les autres. Pour une solution sur-saturée, la notion d'équilibre n'a pas de sens, mais elle en a un tant que la solution est dans l'état métastable, ou exprimé d'une autre façon, tant que la nucléation n'a pas encore commencé, un peu à la manière d'une réaction chimique qui ne démarrerait pas à cause d'une forte énergie d'activation. Quoiqu'il en soit, la notion de concentration à l'équilibre a un intérêt dans la formulation de la cinétique de nucléation.

Pour calculer la concentration d'équilibre C_n, on considère la production de clusters de taille n comme le produit de la réaction équilibrée suivante :

$$nC_1 \longleftrightarrow C_n \qquad n\mu_{\text{old}} = \mu_n \tag{3.20}$$

À l'équilibre il y a égalité des potentiels chimiques $n\mu_1 = \mu_n$ soit $n\mu_{\text{old}} = \mu_n$.

Pour calculer μ_n, il faut considérer les clusters de taille n comme étant en équilibre avec les monomères et des clusters d'autres tailles. Si les clusters de taille n étaient seuls, leur potentiel chimique serait égal à l'enthalpie libre d'un cluster de taille n, $G(n)$. Ici ils sont mélangés avec d'autres clusters, et leur potentiel chimique est donc :

$$\mu_n = G(n) + k_B T \ln x(n)$$

où $x(n)$ est la fraction molaire de clusters de taille n, et k_B la constante de Bolzmann. Le nombre de molécules totales par unité de volume est C_0, nombre de monomères par unités de volume initialement présents, et donc $x(n) = C(n)/C_0$, d'où :

$$\mu_n = G(n) + k_B T \ln \left[\frac{C(n)}{C_0}\right] \tag{3.21}$$

soit

$$\begin{aligned} \left[\frac{\mu_n - G(n)}{k_B T}\right] = \ln \left[\frac{C(n)}{C_0}\right] = \frac{[n\mu_1 - G(n)]}{k_B T} \\ = \left[\frac{\mu_{\text{old}} - n\mu_{new} - G_{ex}(n)}{k_B T}\right] = \left[\frac{-n\Delta\mu - G_{ex}(n)}{k_B T}\right] = -\frac{W(n)}{k_B T} \end{aligned} \tag{3.22}$$

L'équation d'équilibre (3.20) s'écrit donc, en prenant en compte l'expression de $G(n)$ dans (1.35) :

$$C(n) = C_0 \exp\left[-\frac{W(n)}{k_B T}\right] \tag{3.23}$$

On pourra remarquer que :

– cette équation est conforme à la loi d'action de masse associée à l'équation (3.20)

– la loi (3.23) est du type Bolzmann : la probabilité $C(n)/C_0$ de trouver un cluster de taille n varie comme l'exponentielle opposé du travail nécessaire à le former : plus $W(n)$ est grand, plus la probabilité est petite. Comme $W(n)$ présente un maximum en n^*, les nuclei critiques seraient en fait les moins concentrés à l'équilibre.

3.3.2 Équations générales

On peut repartir de la cinétique chimique, en considérant que tous les clusters peuvent s'assembler et se dissocier selon des processus du type :

$$(n) + (m-n) \underset{l_{nm}}{\overset{k_{nm}}{\rightleftarrows}} (m) \tag{3.24}$$

On note k_{nm} la constante d'agrégation et l_{nm} la constante de désagrégation. Pour un système fermé, en supposant une cinétique du premier ordre par rapport à tous les termes, la production d'agrégats de taille n par cette réaction s'écrit :

$$\left(\frac{dZ_n}{dt}\right)^+ = \sum_{m=n+1}^{M} \left(-k_{nm} Z_{m-n} Z_n + l_{nm} Z_m\right), \tag{3.25}$$

Z_n étant la concentration d'agrégats de taille n. Le premier terme représente la disparition de (n) par la réaction d'agrégation et le deuxième l'apparition par la réaction de désagrégation, M est la taille du plus gros cluster pouvant être formé et qui contiendrait toutes les molécules de l'ancienne phase (section 1.2.2.1).

Le cluster de taille (n) peut aussi apparaître par aggrégation de deux clusters plus petits que lui, et disparaître par la réaction inverse, du type :

$$(n-p) + (p) \underset{l_{pn}}{\overset{k_{pn}}{\rightleftarrows}} (n) \tag{3.26}$$

La production de (n) correspondante s'écrit en prenant toutes les valeurs de p possibles et en multipliant par un facteur 1/2 pour ne pas compter deux fois le processus $(p)+(n-p)$ et $(n-p)+(p)$:

$$\left(\frac{dZ_n}{dt}\right)^- = \frac{1}{2} \sum_{p=1}^{n-1} \left(k_{pn} Z_{n-p} Z_p - l_{pn} Z_n\right). \tag{3.27}$$

En mettant les deux morceaux bout-à-bout et en prenant le même indice muet pour les deux sommes, on obtient :

$$\frac{dZ_n}{dt} = \sum_{m=1}^{n-1} \left(\underbrace{\frac{1}{2} k_{mn} Z_{n-m} Z_m}_{f_{mn} Z_m} - \underbrace{\frac{1}{2} l_{mn} Z_n}_{f_{nm} Z_n} \right) + \sum_{m=n+1}^{M} \left(\underbrace{-k_{nm} Z_{m-n} Z_n}_{f_{nm} Z_n} + \underbrace{l_{nm} Z_m}_{f_{mn} Z_m} \right), \tag{3.28}$$

On peut définir des fréquences d'attachement par :

$$\begin{aligned} f_{mn} &= \frac{1}{2} k_{mn} Z_{n-m} \qquad \text{si} \qquad m < n \\ f_{nm} &= \frac{1}{2} l_{mn} \qquad \text{si} \qquad m < n \\ f_{nm} &= k_{nm} Z_{m-n} \qquad \text{si} \qquad m > n \\ f_{mn} &= l_{nm} \qquad \text{si} \qquad m > n \end{aligned}$$

On repart de la somme (3.28), dans laquelle on va éliminer les constantes inverses l_{mn} en utilisant les concentrations à l'équilibre C_m. En effet lorsque la réaction (3.24) est à l'équilibre, on peut écrire :

$$k_{nm} C_{m-n} C_n = l_{nm} C_m \tag{3.29}$$

En procédant de même pour l'équilibre (3.26), et en remplaçant les l_{mn} par les expressions obtenues dans les sommes (3.28), on obtient :

$$\begin{aligned} \frac{dZ_n}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{m=1}^{n-1} k_{mn} \left(Z_{n-m} Z_m - C_{n-m} C_m \frac{Z_n}{C_n} \right) \\ - \sum_{m=n+1}^{M} k_{nm} \left(Z_{m-n} Z_n - C_{m-n} C_n \frac{Z_m}{C_m} \right), \end{aligned} \tag{3.30}$$

Il est intéressant de poser :

$$Y_n = \frac{Z_n}{C_n} \tag{3.31}$$

et l'équation (3.30) se réécrit :

$$\begin{aligned} \frac{d\left(C_n Y_n\right)}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{m=1}^{n-1} k_{mn} C_{n-m} C_m \left(Y_{n-m} Y_m - Y_n \right) \\ - \sum_{m=n+1}^{M} k_{nm} C_{m-n} C_n \left(Y_{m-n} Y_n - Y_m \right). \end{aligned} \tag{3.32}$$

Pour les besoins de la simulation, on peut couper cette expression en quatre somme différentes, en sortant Y_n et C_n chaque fois que cela est possible :

$$\begin{aligned} \frac{d\left(C_n Y_n\right)}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{m=1}^{n-1} k_{mn} C_{n-m} C_m Y_{n-m} Y_m - \frac{1}{2} Y_n \sum_{m=1}^{n-1} k_{mn} C_{n-m} C_m \\ - Y_n C_n \sum_{m=n+1}^{M} k_{nm} C_{m-n} Y_{m-n} + C_n \sum_{m=n+1}^{M} k_{nm} C_{m-n} Y_m. \end{aligned} \tag{3.33}$$

3.3.3 Modèle de Szilard

On se limite ici au modèle de Szilard, la formation d'un cluster de taille n ne peut se produire que par attachement entre un cluster de taille (n - 1) et un monomère ou détachement d'un monomère depuis un $(n+1)$-cluster.

L'équation (3.30) se réécrit alors, m pouvant prendre les valeurs 1 et $n-1$ dans la première somme et la valeur $n+1$ dans la deuxième somme, et en notant que par définition, $k_{1n} = k_{n-1,n}$:

$$\frac{dZ_n}{dt} = \underbrace{-k_{n,n+1}\left(Z_1 Z_n - C_1 C_n \frac{Z_{n+1}}{C_{n+1}}\right)}_{(n)+1 \rightleftarrows (n+1)} + \underbrace{k_{n-1,n}\left(Z_1 Z_{n-1} - C_1 C_{n-1}\frac{Z_n}{C_n}\right)}_{(n-1)+1 \rightleftarrows (n)} \tag{3.34}$$

et la constante cinétique $k_{n,n+1}$ est reliée à la fréquence d'attachement $f_{n,n+1}$ par :

$$f_{n,n+1} = k_{n,n+1} Z_1 \quad \text{qu'on note } f_n \tag{3.35}$$

et on obtient en supposant que $Z_1 = C_1$:

$$\frac{dZ_n}{dt} = \underbrace{-f_n C_n \left(\frac{Z_n}{C_n} - \frac{Z_{n+1}}{C_{n+1}}\right)}_{(n)+1 \rightleftarrows (n+1)} + \underbrace{f_{n-1} C_{n-1}\left(\frac{Z_{n-1}}{C_{n-1}} - \frac{Z_n}{C_n}\right)}_{(n-1)+1 \rightleftarrows (n)} \tag{3.36}$$

On voit que la variation du nombre de (n)-clusters peut s'écrire simplement :

$$\frac{dZ_n}{dt} = J_{n-1} - J_n \qquad \text{avec} \quad J_n = -f_n C_n \left(\frac{Z_{n+1}}{C_{n+1}} - \frac{Z_n}{C_n}\right)$$

J_n représentant le flux de cluster à la taille n à la taille $n+1$. Il est facile de voir que cette équation discrète peut être transformée en équation aux dérivées partielles, en supposant que n est une variable continue. On obtient alors l'équation suivante, en notant $Z(n,t)$ la concentration en (n)-cluster :

$$\frac{\partial Z(n,t)}{\partial t} = -\frac{\partial j(n,t)}{\partial n} \tag{3.37}$$

où $j(n,t)$ est la densité de flux le long de l'axe des n. Cette approche continue a été proposée par Zeldovich, elle est sous la forme :

$$j(n,t) = -f(n,t)C(n,t)\frac{\partial}{\partial n}\left[\frac{Z(n,t)}{C(n,t)}\right] \tag{3.38}$$

$f(n,t)$ étant la fréquence d'attachement entre un cluster de taille n et un monomère. Elle est dépendante du mécanisme spécifique d'attachement à l'échelle microscopique. On notera que la concentration à l'équilibre C, et que les fréquences d'attachement f, dépendent a priori du temps car cette équation reste valable à sursaturation variable.

En soit $Z(n,t)$ est une grandeur peu intéressante. On cherche plutôt une vitesse de nucléation. Comme le point limitant est le nucleus critique n^*, on cherche par exemple l'augmentation au cours du temps de la somme de tous les clusters plus gros que n^*, et on définit :

$$J(t) = \frac{d\zeta}{dt}, \quad \text{où} \quad \zeta(t) = \int_{n^*(t)}^{M} Z(n,t)\, dn \tag{3.39}$$

On montre que :

$$J(t) = j^*(t) - Z^*(t)\frac{dn^*(t)}{dt}, \tag{3.40}$$

où $j^* = j(n^*(t),t)$. Cette formule est remarquable, car elle relie la vitesse de nucleation a des grandeurs exprimées au nucleus critique. Son sens est simple :

– le premier terme est le flux de cluster dont la taille dépassent la taille du nucleus critique
– le second est la variation de la position de ce dernier sur l'axe des n. Il n'existe que lorsque la sursaturation varie au cours du temps.

Autrement dit, on nuclée d'autant plus vite que ce flux est grand, et que la taille de ce dernier diminue au cours du temps (on l'atteint donc plus rapidement).

À sursaturation constante, on aura donc :

$$J = j^* = -f(n^*,t)C(n^*,t)\frac{\partial}{\partial n}\left[\frac{Z(n^*,t)}{C(n^*,t)}\right]_{n=n^*} \tag{3.41}$$

Pour calculer la vitesse de nucléation, il est donc nécessaire de calculer la fréquence d'attachement du nucleus critique.

3.3.4 Fréquences d'attachement

La fréquence d'attachement est dépendante du mécanisme par lequel ces entités entrent en collision. Deux mécanismes principaux peuvent être identifiés :

– un attachement par collision directe entre le monomère et le cluster de taille n.
– un attachement par diffusion moléculaire du monomère vers la surface du cluster de

taille n.

a) Attachement par collision directe

Dans le cas d'un attachement par collision directe, cela ressemble à un problème classique de mécanique statistique. Le nombre de collisions entre un monomère et un cluster de taille n par seconde et par unité de volume est :

$$\chi_n = 4\pi \left(R_n + R_0\right)^2 \left[\frac{k_B T}{2\pi}\left(\frac{1}{m_n} + \frac{1}{m_0}\right)\right]^{1/2} Z_n Z_1 \tag{3.42}$$

où R_n et R_0 sont les rayons respectifs du cluster de taille n et du monomère.

On peut expliquer cette formule de la façon suivante : il y a choc entre 1 et n si le monomère passe à une distance inférieure ou égale à $R_n + R_0$ du cluster. Le nombre de monomères entrant en collision avec un cluster n par unité de temps est donc la densité de monomères à travers un disque de rayon $R_n + R_0$, soit de section $S_{n0} = \pi(R_n + R_0)^2$ et vaut donc $v_{n0} S_{N0} Z_1$ (un flux convectif), où v_{n0} est la vitesse relative moyenne du cluster et du monomère. Le nombre de collisions par unité de temps et par unité de volume entre un monomère et un cluster de taille n est donc $v_{n0} S_{n0} Z_1 Z_n$. Il reste à voir que la vitesse relative de collision se déduit de la théorie cinétique des gaz et vaut $(8k_B T/\pi m_{n0})^{1/2}$, où $m_{n0} = (1/m_n + 1/m_0)^{-1}$ est la masse réduite.

En considérant $\gamma_n \in [0, 1]$ le taux de collisions réellement efficaces, on obtient donc la fréquence d'attachement $f_n = \gamma_n \chi_n / Z_n$, et en écrivant $R = R_0 n^{1/3}$ et $m_n = n m_0$, on obtient :

$$\begin{aligned} f_n(t) &= \gamma_n c v_s^{2/3} \left(\frac{k_B T}{2\pi m_0}\right)^{1/2} \left(\frac{n+1}{n}\right)^{1/2} \left(n^{1/3} + 1\right)^2 Z_1 && (3.43) \\ &\simeq \gamma_n c v_s^{2/3} \left(\frac{k_B T}{2\pi m_0}\right)^{1/2} n^{2/3} Z_1 \quad \text{pour} \quad n \gg 1 && (3.44) \end{aligned}$$

avec $c = (36\pi)^{1/3}$ pour une sphère.

b) Attachement par diffusion

Dans le cas d'attachement par diffusion, il s'agit d'un problème classique de transport diffusif autour d'une sphère et on obtient :

$$f_n = \gamma_n (4\pi c)^{1/2} v_s^{1/3} D n^{1/3} Z_1 \tag{3.45}$$

c) Synthèse

Dans tous les cas, on obtient une expression de la forme :

$$f(n,t) = \alpha(n) Z_1(t) \tag{3.46}$$

où $Z_1(t)$ est la concentration en monomères, qui n'est autre que la concentration en soluté $C(t)$. Comme cette dernière, par définition de la sursaturation, peut être écrite $C(t) = C_e(t) \exp[\Delta\mu / k_B T]$, on obtient :

$$f(n,t) = f_e(n,t) \exp\left(\frac{\Delta\mu(t)}{k_B T(t)}\right) = f_e(n,t) S(t) \tag{3.47}$$

où $f_e(n,t)$ a le sens d'une fréquence d'attachement juste à la saturation (l'indice e signifie "équilibre"). Elle vaut par exemple, dans le cas de l'attachement par diffusion :

$$f_e(n,t) = \gamma_n (4\pi c)^{1/2} v_s^{1/3} D n^{1/3} C_e \tag{3.48}$$

3.3.5 Nucléation stationnaire

En régime stationnaire, $\partial Z / \partial t = 0$, on note $Z(n,t) = X(n)$, et on cherche donc à résoudre une EDP portant seulement sur la variable n, avec les conditions aux limites $X(1) = C_1$, où C_1 concentration en monomères à l'équilibre, et $X(M) = 0$ (on ne peut pas faire un cluster contenant toutes les molécules de soluté disponibles). La résolution est fournie de façon générale par :

$$\frac{X(n)}{C(n)} = \frac{\displaystyle\int_n^M \frac{dn}{f(n)C(n)}}{\displaystyle\int_1^M \frac{dn}{f(n)C(n)}} \tag{3.49}$$

On peut simplifier cette équation en considérant la forme de la fonction $C(n)$ à l'équilibre (3.23), qui présente un minimum en n^* (ce qui physiquement indique que le nucleus critique est un goulot d'étranglement, ou encore que c'est le cluster qui demande le plus d'énergie pour être formé). Dans ces conditions, on peut remplacer $W(n)$ par son approximation

(1.45) dans (3.23), $f(n)$ par f^*, et faire $M = \infty$ dans (3.49). L'intégration fournit alors :

$$X(n) = C(n)\frac{1 - \text{erf}\left[\beta_z(n - n^*)\right]}{1 - \text{erf}\left[\beta_z(1 - n^*)\right]} \tag{3.50}$$

qu'on peut simplifier encore, sachant qu'en général $\beta_z(n^* - 1) \gg 1$, et $\text{erf}(-\infty) = -1$ en :

$$X(n) = \frac{1}{2}C(n)\left\{1 - \text{erf}\left[\beta_z(n - n^*)\right]\right\} \tag{3.51}$$

La figure 3.6 donnée pour $\Delta\omega = 0,0305$, représente la variation de $X(n)/C(n)$ en fonction de n. La verticale en pointillée représente la taille du nucleus critique n^* qui dépend en elle même de la fréquence d'attachement.

Sur ce graphique, on distingue deux zones :

- en dessous de n^*, les processus de détachements sont dominants, de sorte que les clusters ne peuvent pas s'associer. On est alors à l'état d'équilibre.

- en dessus de n^*, les processus d'attachements sont dominants, et les gros clusters croissent rapidement, de sorte que leur concentration devient faible. On est donc hors-équilibre.

Le nucleus critique apparaît comme un goulot d'étranglement sur le processus de nucléation, à cause de la barrière énergétique qui s'y présente.

La formule (équation 3.51) appelle le commentaire suivant : pour les clusters plus petits que n^*, $X(n)$ est pratiquement égal à $C(n)$: les clusters peinent à s'attacher pour approcher la zone critique. Plus on s'en approche, plus les détachements sont intenses. En revanche, pour les clusters au-delà de la zone critique, on a $X(n) \simeq 0$: les clusters s'attachent de plus en plus facilement et disparaissent au profit des plus gros, qui eux-même disparaissent et ainsi de suite. On est donc presque à l'équilibre sous la zone critique, et fortement hors-équilibre au-dessus. Ceci permet également de comprendre, comme décrit ci-dessous, que la vitesse de nucléation est essentiellement contrôlée par la fréquence d'attachement au nucleus critique.

On peut maintenant exprimer la vitesse de nucléation stationnaire J_s par (3.41), et d'après la définition (3.38) de j :

$$J_S = -f^*C^*\left\{\frac{d}{dn}\left[\frac{X(n)}{C(n)}\right]\right\}_{n=n^*} \tag{3.52}$$

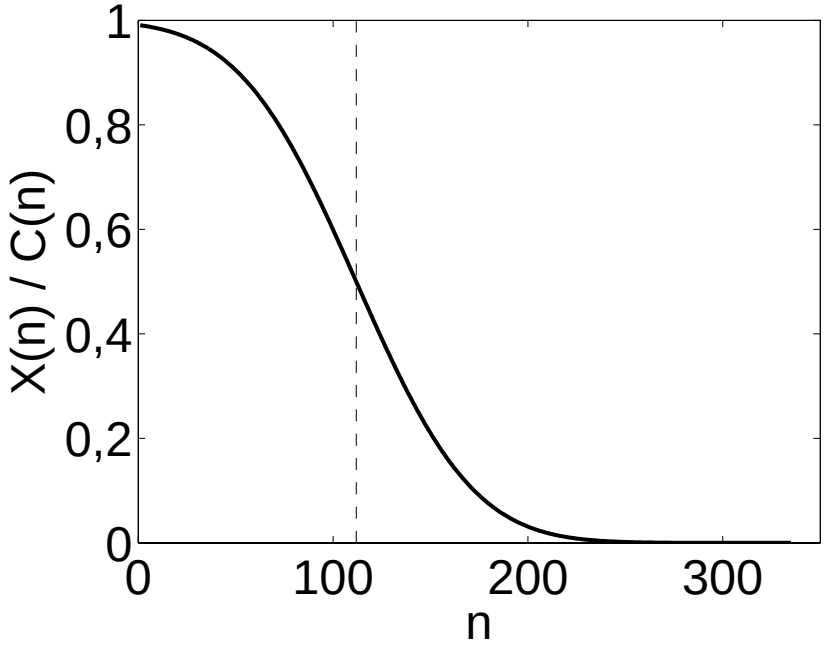

FIGURE 3.6 : La Concentration des clusters d'une nucléation stationnaire. $\Delta\omega = 0,0305$, $S = 1,222$, $n^* = 117$.

En utilisant (3.51), et en supposant à nouveau $\beta_z(n^* - 1) \gg 1$, on obtient l'expression de la vitesse de nucléation stationnaire :

$$J_S = z f^* C^*, \quad \text{où} \quad z = \beta_z / \pi^{1/2}. \tag{3.53}$$

z est appelé facteur de Zeldovich et vaut, d'après Kaschiev (2000) :

$$z = \frac{3}{4\sqrt{\pi}} \left(\frac{k_B T}{c v_S^{2/3} \gamma} \right)^{3/2} \ln^2 S$$

Il est d'autant plus grand que la convexité de $W(n)$ au voisinage de n^* est grande (ce qui est d'autant plus vrai à sursaturation élevée). On voit donc que la vitesse de nucléation est d'autant plus grande :

– que la zone critique est étroite,
– que la fréquence d'attachement au nucleus critique est grande,
– que la concentration à l'équilibre au point critique est grande.

Il reste à utiliser l'expression concrète de la fréquence d'attachement f^* au nuclei critique, et de remplacer C^* par $C_0 \exp(-W^*/k_B T)$ (pour obtenir une expression applicable de la vitesse stationnaire J_S).

3.4 Couplage de la théorie de la ségrégation et de la nucléation

Dans les mêmes conditions expérimentales de cristallisation (chapitre 2), et pour mieux quantifier l'hypothèse de ségrégation, nous évaluons les concentrations des clusters à mesure qu'ils seront séparés du liquide par le mouvement de la bulle.

Nous considérons le même rapport de sursaturation de 1,222 comme dans la figure 3.6, qui donne une taille du nucleus critique $n^* = 117$. Grâce au modèle nous pouvons quantifier la concentration des clusters ayant une taille qui varie entre 1 et $3n^*$, au voisinage de la bulle à la fin de l'implosion. Nous supposons une bulle d'air ambiant de rayon $R_0 = 4\mu$m dans l'eau, entraînée par un champ $p_\infty(t) = p_0[1 - P\sin(2\pi ft)]]$, où p_0 est la pression ambiante statique, la fréquence $f = 20$ kHz, et P l'amplitude sans dimension du champ. L'inertie de cavitation, impliquant une croissance explosive et l'effondrement de la bulle, se produit légèrement au-dessus de $P = 1$ (Hilgenfeldt *et al.* , 1998; Louisnard & Gomez, 2003), et l'état d'équilibre dynamique est calculée en utilisant le modèle de Toegel *et al.* (2000).

Comme déjà présenté dans la partie précédente, la théorie de la ségrégation développée par Louisnard *et al.* (2007) est représentée par l'équation (3.2).

Nous supposons que, loin de la bulle, la nucléation stationnaire a eu lieu de telle sorte que leur concentration $C_\infty(n)$ est X(n) donnée par l'équation (3.51). Nous calculons la concentration de n clusters à l'interface de la bulle $X_{\text{seg}}(n) = X(n) \times \max_t C^*_{\text{osc}}(n,t)$ par le résultat de ($C^*_{\text{osc}}(r,t)$ - D_n) en prenant r = $(3\ v_S\ \text{n}/(4\pi))^{1/3}$, pour chaque taille n. Le résultat est donné dans la figure 3.7 pour divers flux de pression acoustique. La ligne verticale en pointillés indique la taille du nucleus critique. On voit qu'il y a une sur-concentration des clusters, allant jusqu'à 25 fois plus, en particulier dans les régions proches de la taille critique, pour une pression acoustique de 1,5 bar (courbe supérieure). La concentration des clusters loin de la bulle pour une nucléation stationnaire [l'équation (3.51) et la figure 3.6] est représentée par la ligne en pointillés pour la comparaison.

Nous pensons que cette sur-concentration transitoire peut améliorer considérablement le processus de croissance des clusters, non seulement par agrégation des monomères, mais peut également favoriser une agrégation directe des multimères, généralement négligeable pour une nucléation sans ultrasons (sans cavitation). En regardant la figure 3.7, on voit par exemple que près d'une bulle de cavitation entraînée à 1,5 bar, la concentration des

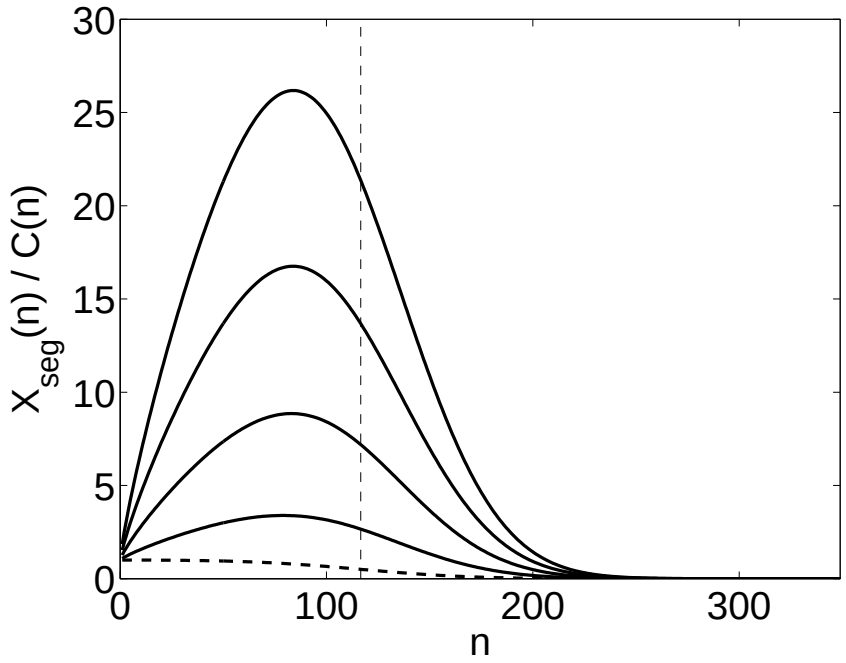

FIGURE 3.7 : Les lignes continues : concentration des clusters près de la bulle à la fin de l'implosion ; de bas en haut : P = 1,2 ; 1,3 ; 1,4 ; 1,5. La ligne pointillée représente la concentration pour une nucléation stationnaire loin de la bulle (même courbe que la figure 3.6). La ligne verticale en pointillée représente la taille du nucleus critique. S = 1,222, n^*= 117.

80-Mères (cluster) est multipliée par environ 25, ce qui multiplie la probabilité de contact par 625. Le processus d'agrégation directe devient plus probable avec la ségrégation, ce qui peut conduire à une amélioration globale des processus de nucléation.

La théorie de la ségrégation repose en fait sur l'hypothèse que la phase solide est plus dense que la solution, et s'applique aussi bien qu'au sulfate de zinc heptahydraté qu'au sulfate de potassium, qu'au sulfate d'ammonium et qu'à la glycine. La théorie actuelle présente donc l'avantage d'être compatible avec tous les résultats expérimentaux mentionnés dans la bibliographie. Il convient de noter qu'il n'y a pas encore une validation ou invalidation expérimentale de la ségrégation.

3.5 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons présenté une application de la théorie de ségrégation sur le sulfate de zinc heptahydraté et nous avons présenté l'approche cinétique de la nucléation.

Nous avons présenté la théorie de ségrégation des espèces. Nous avons montré qu'il y a une sur-concentration des clusters à deux ordres de grandeur qui augmente la probabilité de contact des clusters, mais durant un temps très court.

Nous avons montré que le processus d'agrégation directe devient plus probable avec la ségrégation, ce qui peut conduire à une amélioration globale du processus de nucléation.

L'étude des effets de la puissance dissipée et de la hauteur du liquide dans la cuve de cristallisation de $ZnSO_4{,}7H_2O$ sera développée dans le chapitre suivant. Les résultats de la simulation numérique avec le logiciel COMSOL seront confrontés aux données expérimentales.

Chapitre 4

Étude expérimentale sur la cristallisation de $ZnSO_4$,7H_2O : influence de la hauteur et du gaz dissous

Ce chapitre concerne l'étude de la cristallisation du sulfate de zinc pentahydraté par refroidissement, dans un cristallisoir de 1500 cm^3 dans lequel la hauteur de solution peut varier. Les ultrasons sont appliqués à la base du cristallisoir. La position de la sonde ultrasonore a été modifiée afin d'avoir une gamme de hauteurs suffisamment importante pour cette étude.

Dans un premier temps, les puissances dissipées pour une puissance électrique fournie ont été mesurées en fonction de la hauteur de liquide. Dans un second temps, des mesures de temps d'induction ont été effectuées à différentes hauteurs et sursaturations, afin de vérifier l'existence d'une corrélation entre les puissances dissipées et le temps d'induction. Des expériences préliminaires de mesure de temps d'induction en présence de deux gaz rares à une hauteur, sursaturation et puissance données sont aussi présentées. Ces mesures expérimentales composent la première partie de ce chapitre.

Dans une seconde partie, nous présentons une étude sur la modélisation et la simulation (avec COMSOL) de l'acoustique dans notre cristallisoir, afin de déterminer les résonances de notre système et de les confronter à nos mesures de puissance expérimentales.

4.1 Influence de la hauteur de liquide sur le temps d'induction

Dans cette partie, nous allons décrire le dispositif expérimental utilisé pour la mesure de la puissance dissipée et le temps d'induction. Ensuite, nous développerons la méthode de détermination de la puissance ultrasonore dissipée dans la solution. Dans une dernière partie, nous présenterons nos résultats expérimentaux.

4.1.1 Protocole expérimental

Les expériences ont été réalisées dans un cristallisoir en verre d'une capacité de 1500 cm^3. La vitesse d'agitation (hélice Mixed TT de 60 mm de diamètre) est de 180 tr/min. Les ultrasons sont appliqués à la base du cristallisoir (sonde en acier inoxydable immergée de 39 mm de diamètre). Cette sonde permet d'irradier la solution par le bas du réacteur et son diamètre est généralement plus grand que celui des sondes plongeantes.). Un générateur de type Bioblock scientific a été utilisé. Ce cristallisoir comprend trois chicanes inox, afin d'obtenir une meilleure homogénéisation de la solution.

Le cristallisoir comporte une double enveloppe remplie d'eau permettant le contrôle de la température du milieu réactionnel. La température de la solution est contrôlée et mesurée par une sonde Pt 100 à $\pm$0,01°C. Le montage experimental est représenté sur la figure 4.1.

Lors des mesures de la puissance dissipée, la double enveloppe est remplie d'eau. Lors des mesures du temps d'induction, la double enveloppe du cristallisoir est alimentée par deux bains, l'un permettant de chauffer la solution afin de dissoudre totalement le solide, et le second permettant de refroidir le plus rapidement possible cette solution.

4.1.2 Mesure de la puissance dissipée en fonction de la hauteur

Lors d'une propagation en milieu clos, la totalité de l'énergie acoustique est transformée en chaleur. En considérant la cuve comme adiabatique, la mesure de l'élévation de température du milieu en fonction du temps nous renseigne sur la puissance acoustique transmise au milieu. Pour réaliser cette mesure, nous relevons l'élévation de température en fonction du temps. La puissance nécessaire pour élever la température du volume du liquide est considérée comme égale à la puissance acoustique transmise au milieu. La mesure de

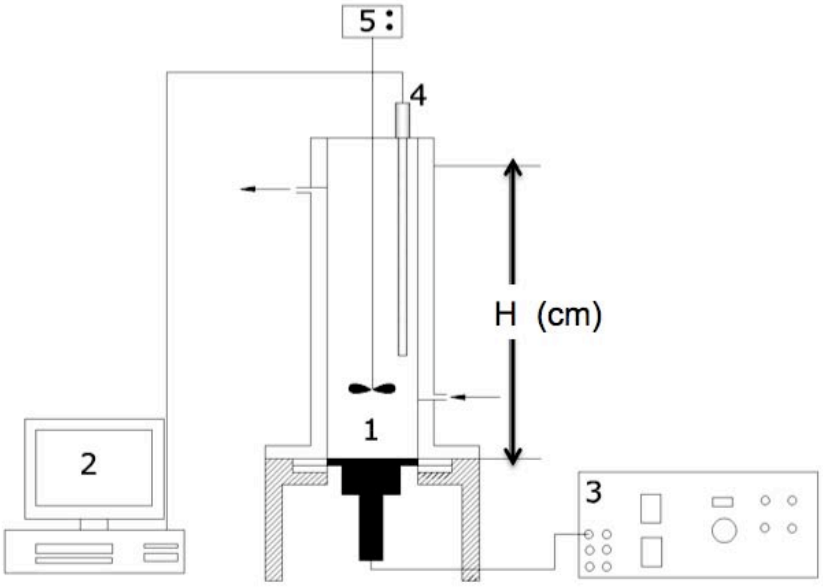

FIGURE 4.1 : Montage expérimental. 1 : Cristallisoir ; 2 : Ordinateur ; 3 : Générateur d'ultrasons ; 4 : Sonde de température ; 5 : agitateur.

la pente à l'origine d'un relevé de température T=f(t) obtenu sous ultrasons, permet de déduire la puissance thermique dans le réacteur pour un liquide homogène.

On détermine donc la puissance acoustique par calorimétrie selon l'équation suivante :

$$P_{diss} = m_{eau} C_{p,eau} \left[\frac{dT}{dt}\right]_{t=0} \tag{4.1}$$

avec P_{diss} puissance acoustique (en W), m_{eau} : la masse d'eau dans la cuve (en kg), $C_{p,eau}$: la chaleur spécifique à pression constante de l'eau (4,18 kJ.kg^{-1}.K^{-1}), T la température du milieu (en K) et t le temps de sonication (en s). Cette méthode de quantification de la puissance acoustique est très largement utilisée en sonochimie, mais il faut rester prudent quant à son interprétation.

Cette méthode a l'avantage d'être rapide et facile à mettre en oeuvre. Elle permet de comparer différents types de cuves et elle est devenue standard (Romdhane *et al.* , 1994; Ratoarinoro *et al.* , 1995). Pourtant, il est abusif de considérer que la puissance thermique mesurée correspond à toute la puissance ultrasonore transmise au milieu réactionnel (Loning *et al.* , 2002). La chaleur dissipée dans le liquide a plusieurs origines comme la propagation de l'onde dans le milieu, les dissipations visqueuses, la cavitation ou l'échauffement de la céramique.

Bien que la mesure de puissance transmise par calorimétrie ne soit pas normalisée, elle est systématiquement utilisée pour faire une première évaluation de l'activité ultrasonore produite au sein d'un sonoréacteur, car sa très grande diffusion permet une large base de comparaison. Avec cette mesure, il est possible d'étudier l'influence de la puissance électrique, de la fréquence de l'onde, de la géométrie du réacteur ou des paramètres physiques du milieu sonifié sur l'énergie transmise au milieu. Dans notre cas, elle nous permet de déterminer l'influence de la puissance électrique et de la hauteur du liquide.

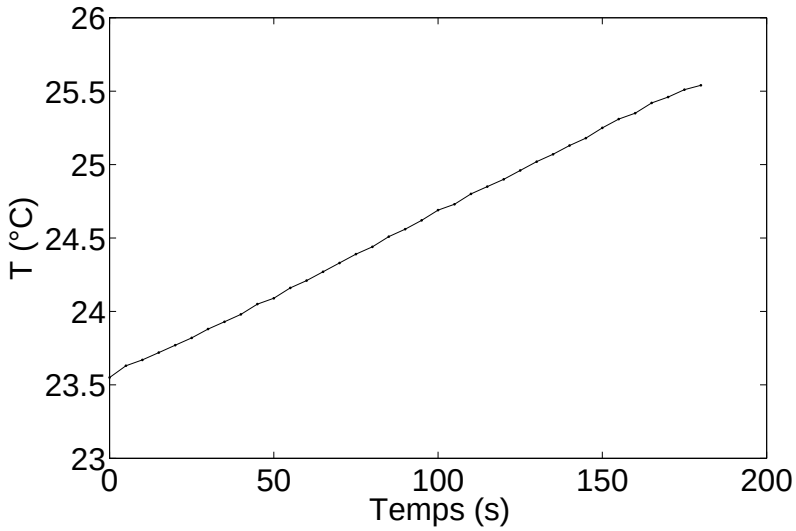

FIGURE 4.2 : Exemple de mesure de la puissance.

La figure 4.2 montre une expérience réelle de la mesure de puissance pour une hauteur de 10 cm avec une graduation 7 du générateur.

Les mesures de la puissance ont été effectuées pour des hauteurs d'eau entre 8 cm et 20 cm et deux puissances électriques délivrées par le générateur (grad 7 et grad 3 du générateur). Les résultats expérimentaux sont représentés sur la figure 4.3 et consignés dans le tableau 4.1. La puissance transmise croit avec la hauteur de liquide jusqu'à une hauteur maximale puis elle diminue, nous pouvons dire qu'elle passe par deux maximums vers 12 et 15 cm (voir la figure 4.3). Mandroyan *et al.* (2009) ont observée la même chose avec le générateur Vibracell de 20 kHz, les mesures ont été effectuées pour six hauteurs de liquide. La variation de la puissance transmise par rapport à la puissance électrique est croissante et semble linéaire. Elle est également dépendante de la hauteur de liquide, même si cette dépendance n'est pas proportionnelle à la masse de liquide introduite dans le réacteur.

La puissance causée par l'agitation est calculée par l'utilisation du nombre de Reynolds et

le nombre de la puissance $N_P = 0,7$ donné par Baldyga & Bourne (1999) dans le cas d'une hélice mixell. Dans nos conditions expérimentales, la puissance dissipée par l'agitation est de 0,027 W avec une erreur de 8×10^{-4} W. Dans la suite, nous avons négligé l'effet de l'agitation devant celui des ultrasons.

Table 4.1 : Résultats de la mesure de la puissance en fonction de la hauteur de liquide.

Hauteurs	$P_{diss}(W)$ Grad 7	Hauteurs	$P_{diss}(W)$ Grad 3
8,8	28,78	8,8	11,46
9,3	26,43	9,3	14,02
9,8	31,31	10	17,13
10	33,96	10,8	19,22
10,4	36,68	11,7	20,16
10,8	42,99	12,1	20,14
11,2	39,64	12,3	21,07
11,7	44,49	12,5	22,75
11,9	44,99	12,7	23,14
12,1	43,89	13	22,00
12,3	45,36	13,4	26,07
12,5	46,24	13,7	26,90
12,7	44,76	13,9	26,83
13	43,04	14,1	27,07
13,4	43,56	14,7	27,33
13,6	44,51	14,8	27,50
13,9	47,06	15	27,70
14,4	47,36	15,2	29,99
14,6	48,28	15,5	29,22
14,7	52,01	15,7	29,22
14,8	50,30	16,4	28,00
15	50,85	17,2	27,59
15,2	52,49	18	23,36
15,5	49,07	18,5	25,70
15,7	48,47	19,5	26,21
16,4	49,00	-	24,19
17,2	48,34	-	-
17,2	48,43	-	-
18	49,00	-	-
18,5	48,05	-	-
19,5	47,13	-	-
20	46,50	-	-

4.1.3 Mesure du temps d'induction sans ultrasons en fonction de la hauteur de liquide

Dans cette partie, nous présentons les expériences réalisées dans le cristallisoir de 15000 cm^3. Dans un premier temps, le montage utilisé et le protocole expérimental sont décrits. Enfin, les résultats de la mesure du temps d'induction pour les expériences réalisées avec et sans ultrasons sont donnés.

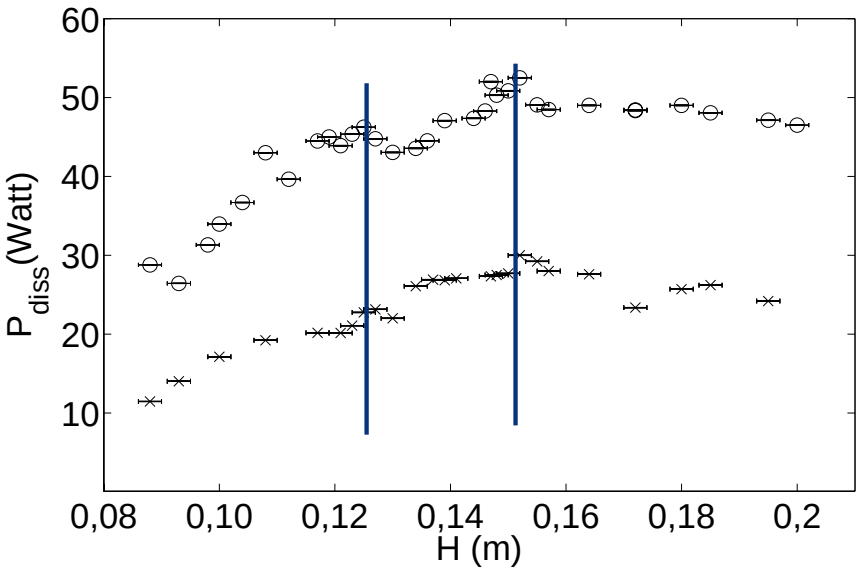

FIGURE 4.3 : P_{diss} en fonction de la hauteur d'eau. Cercle : grad 7 ; Croix : grad 3. Les deux lignes verticales montrent les deux maximums de la puissance.

Les expériences de mesure du temps d'induction ont été réalisées dans le montage décrit par la figure 4.1. Des expériences ont été réalisées sans ultrasons et avec ultrasons en variant la hauteur de la solution, c'est-à-dire à différents puissances dissipées comme indiqué dans la section 4.1.2. Le protocole expérimental de la mesure du temps d'induction est le même que celui décrit dans la section 2.1.2.

Deux exemples d'expériences sans et avec ultrasons, sont représentés par la figure 4.4 et la figure 4.5. Sans ultrasons, l'apparition des premiers cristaux est détectée par l'augmentation de température - comme c'était le cas pour les expériences menées dans la cuve de 500 cm^3. Cependant pour les expériences menées avec ultrasons, l'augmentation de la température n'est pas toujours très nette. Nous avons choisi de détecter l'apparition des premiers cristaux visuellement. Selon Wohlgemutha *et al.* (2009), les deux mesures sont en accord

Sur la figure 4.6 sont présentés les résultats expérimentaux de la variation du temps d'induction sans ultrasons en fonction de la sursaturation absolue $\Delta\omega = \omega - \omega_{eq}(T)$ pour une hauteur de 0,135 m.

Sur la figure 4.6 sont présentés les résultats expérimentaux de la variation du temps d'induction sans ultrasons en fonction de la sursaturation absolue. Nous trouvons la même allure que sur la figure 2.5, le temps d'induction diminue quand les ultrasons sont appliquées.

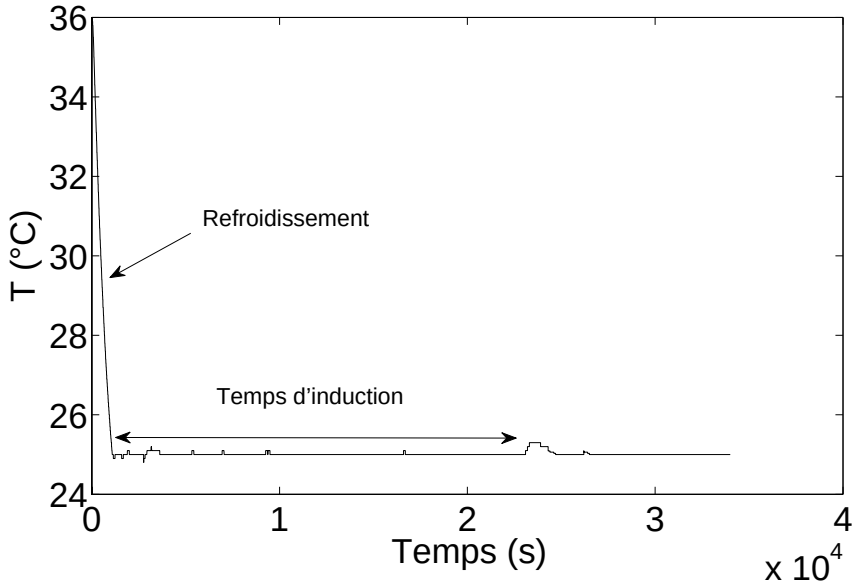

FIGURE 4.4 : Éxpérience sans ultrasons, $\Delta\omega = \omega - \omega_{eq}$ = 0,012 g/g, H=18,5 cm, température de dissolution = 35,7°C, temps de refroidissement = 1190 s, t_{ind} = 22000 s, température de cristallisation = 25°C.

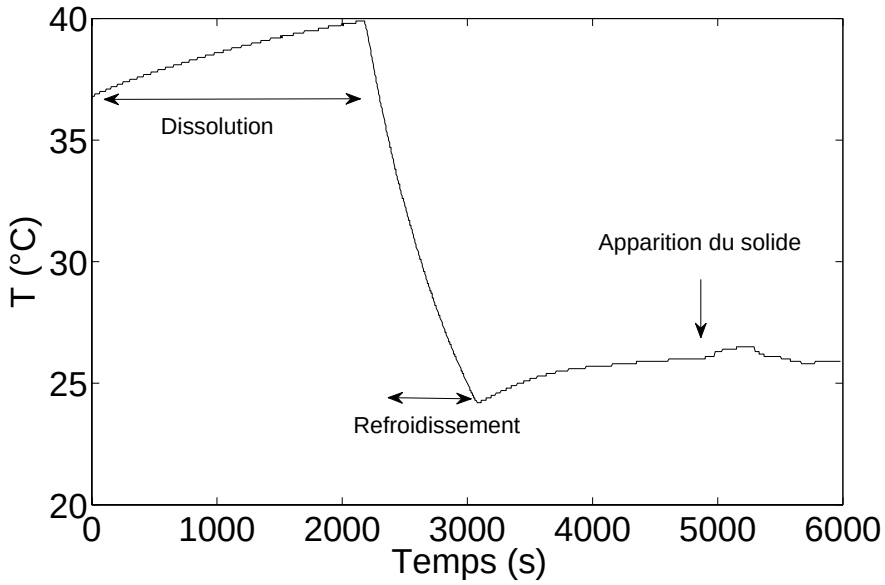

FIGURE 4.5 : Expérience avec ultrasons, grad 7, $\Delta\omega$ = 0,012 g/g, température de dissolution = 39 °C, temps de refroidissement = 900 s, H=18,5 cm, t_{ind} = 1860 s, température de cristallisation = 25°C.

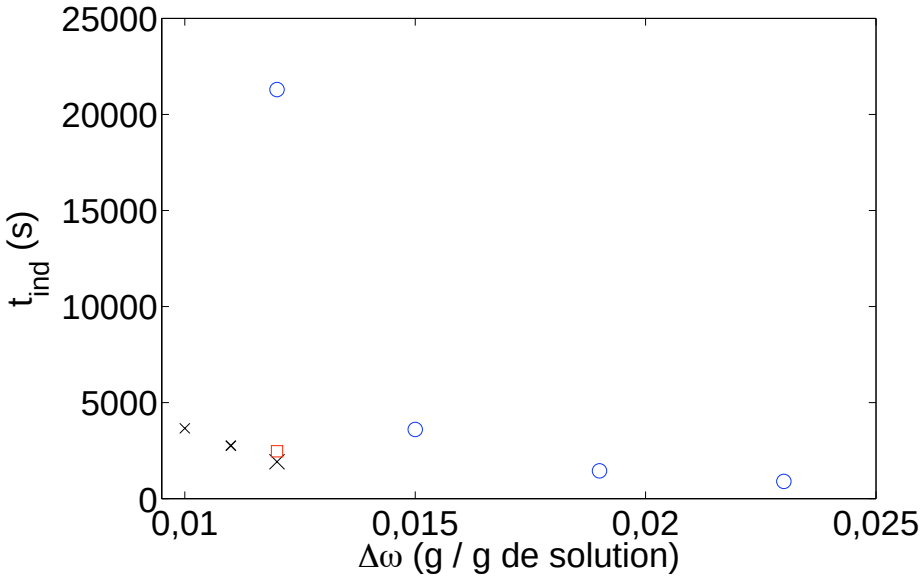

FIGURE 4.6 : Temps d'induction de $ZnSO_4$,$7H_2O$ en fonction de la sursaturation absolue sans ultrasons (cercles) ; P_{diss} = 48,05 W (croix) ; P_{diss} = 26,21 W (carré).

À température fixée à 25 °C, nous préparons la solution pour la hauteur la plus élevée puis nous commençons à diminuer la hauteur afin de conserver la même sursaturation.

Sur la figure 4.7 sont présentés les résultats expérimentaux de la variation du temps d'induction sans ultrasons en fonction de la hauteur pour une sursaturation absolue $\Delta\omega$ de 0,012 g $ZnSO_4$,$7H_2O$ / g de solution.

Ce graphique montre une augmentation du temps d'induction en fonction de la hauteur.

4.1.4 Mesure du temps d'induction avec ultrasons et avec variation de la hauteur

Sur la figure 4.8 sont présentés les résultats expérimentaux de la variation du temps d'induction avec ultrasons pour différentes hauteurs de la solution.

La figure 4.8 montre bien un minimum pour le temps d'induction vers à peu près 15 cm, ce qui correspond bien à un maximum de puissance dissipée (4.3). Le temps d'induction diminue lorsque la puissance dissipée augmente. Cette conclusion est identique à celle donnée par Lyczko *et al.* (2002).

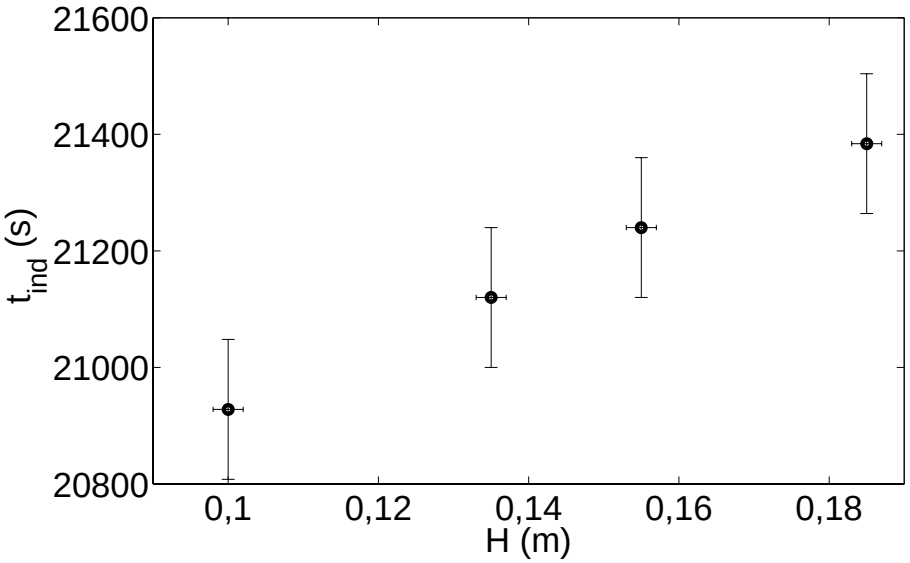

FIGURE 4.7 : Le temps d'induction en fonction de la hauteur de la solution.

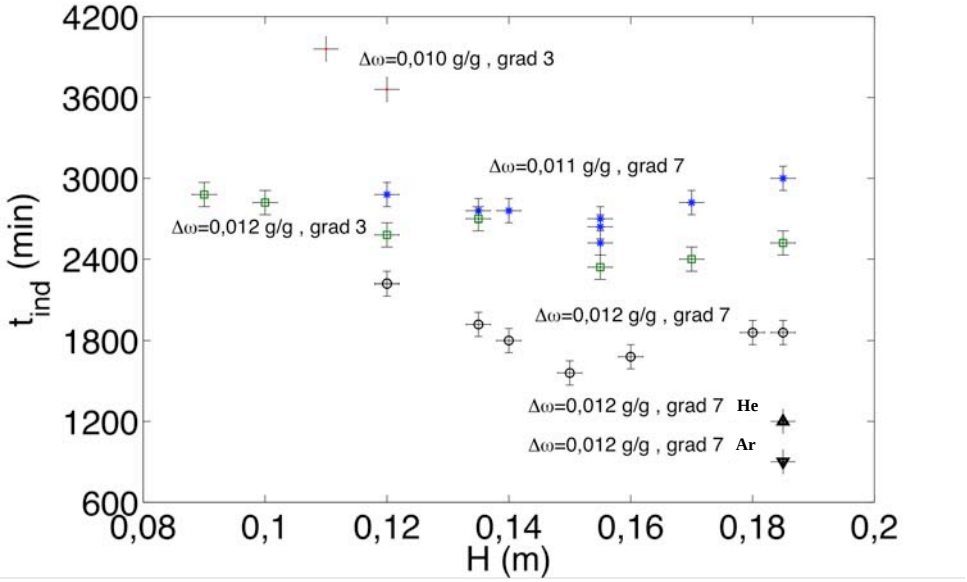

FIGURE 4.8 : Le temps d'induction de $ZnSO_4$,$7H_2O$ en fonction de la hauteur. $\Delta\omega$ = 0,011 g de $ZnSO_4$,$7H_2O$ / g de solution ; grad 7 (étoiles), $\Delta\omega$ = 0,010 g de $ZnSO_4$,$7H_2O$ / g de solution ; grad 3 (points) ; $\Delta\omega$ = 0,012 g de $ZnSO_4$,$7H_2O$ / g de solution ; grad 7 (cercles), $\Delta\omega$ = 0,012 g de $ZnSO_4$,$7H_2O$ / g de solution ; grad 3 (carrés) ; avec Ar ; P_{diss} = 48,05 W (triangle vers le bas) ; avec He, P_{diss} = 48,05 W (triangle vers le haut).

4.1.5 Mesure du temps d'induction avec ultrasons et en présence de deux gaz rares

Si le refroidissement du gaz dans la bulle reste très modéré lors de son expansion principale, en raison de la dynamique assez lente de cette dernière, les simulations indiquent que le premier rebond après l'implosion est quasiment adiabatique et engendre un refroidissement drastique du gaz dans la bulle comme le montre la figure 3.4 (figure du bas). Il est donc possible que ce refroidissement du gaz dans la bulle engendre un sous-refroidissement notable du liquide au voisinage de l'interface. Expérimentalement, ce sous-refroidissement peut être modifié en changeant la nature du gaz dissous. En effet, les variations thermiques de l'intérieur de la bulle varient en fonction du caractère polyatomique du gaz présent. De plus, au sein des gaz mono-atomiques, l'amplitude des effets thermiques est inversement proportionnelle à conductivité de ces derniers et augmente donc dans le sens He, Ne, Ar, Kr, Xe. Des expériences préliminaires de mesures de temps d'induction ont été menées avec de l'Argon et de l'Hélium pour une sursaturation et une hauteur données dans la cuve de 1500 cm^3.

Deux expériences préliminaires de mesures de temps d'induction ont été menées en présence d'Argon ou d'Hélium pour une sursaturation, une hauteur et une puissance données ($\Delta\omega$ = 0,012 g/g, H = 18,5 cm, P_{diss} = 48 W), dans la cuve de 1500 cm^3.

Après la dissolution complète du sulfate de zinc dans l'eau à chaud, et avant le refroidissement, nous faisons buller le gaz rare pendant une heure afin de saturer la solution. Ensuite, la solution est refroidie et les ultrasons sont appliqués dès que la température atteint 25 °C.

On observe une diminution du temps d'induction avec ces deux gaz comme le montre la figure 4.8, pour une sursaturation absolue de 0,012 g/g et une hauteur de 18,5 cm. Nous observons donc que le temps d'induction pour une sursaturation, une puissance et une hauteur données dépend du gaz dissous. Le temps d'induction augmente quand on passe de l'argon à l'hélium, puis à l'air dissous. L'effet du gaz dissous diminue le temps d'induction dans le sens Air-Hélium-Argon. Cette observation semble plaider pour un effet thermique sur la nucléation.

4.2 Modélisation de l'acoustique et simulation numérique

4.2.1 Généralités

Le logiciel Comsol, anciennement appelé FEMLab, est avant tout un outil de résolution d'équations aux dérivées partielles par éléments finis. Sa particularité est de disposer d'une base de données d'équations permettant de modéliser différents phénomènes physiques, comme l'électrostatique, l'écoulement de fluides ou encore la déformation des matériaux. Développé initialement comme une toolbox de Matlab, il dispose aujourd'hui de son propre environnement graphique permettant à la fois le dessin des géométries et l'affichage de résultats en post-traitement. Sa spécificité est également de permettre de coupler différentes EDP, de manière à décrire des phénomènes multiphysiques. Il est ainsi possible d'obtenir la déformation d'une membrane due à la pression dans un liquide par exemple. Des fonctions avancées permettent d'entrer manuellement des EDP spécifiques. De plus, les données du logiciel sont accessibles depuis Matlab, ce qui permet la réalisation de scripts.

Comsol Multiphysics constitue un ensemble complet de simulation : applications prédéfinies ou non, géométrie, maillage automatique, solveur et post-traitement. L'utilisateur ajoute si nécessaire des modules spécialisés : ensemble complet d'équations et de conditions aux limites spécifiques, modèles standards résolus entièrement documentés et répondant à la mécanique des structures, au génie chimique, ou encore au transfert de chaleur, ainsi que ses modules d'import CAO (Catia ou SolidWorks par exemple). Notons que l'éditeur dispose d'une bibliothèque d'environ un millier de modélisations spécifiques pouvant être utilisées par les clients selon leurs applications. Comsol propose également le logiciel Script qui permet de programmer ses propres modèles complexes et notamment des routines d'optimisation, d'automatisation du traitement des données ou encore gérer la variation des paramètres multiples. Le programmeur a accès à tous les modèles de Comsol Multiphysics et peut concevoir l'interface graphique exactement selon ses souhaits.

La description d'un phénomène par une seule physique signifie, qu'une seule variable, et son équation associée, suffisent pour prédire le comportement du système : température pour l'équation de la chaleur, champ de vitesse pour les écoulements sont des exemples. Il s'agit d'une simplification : la température d'un système est rarement à l'équilibre, les échanges des matières profitent des écoulements de fluide, la déformation d'un composant

mécanique prend en compte les propriétés du matériau. Lorsque la modélisation saisit au moins deux physiques pour décrire totalement ou partiellement une problématique, on pénètre de plein pied dans le multiphysique. L'évolution de chaque variable est décrite par son équation associée. Si ces variables interagissent les unes avec les autres, comme l'évolution des propriétés mécaniques avec la température par exemple, elles interviennent dans les différentes équations par des termes supplémentaires, dits termes de couplage. Pratiquement, il est également important de savoir si l'on résout tout d'abord le champ de température, puis on calcule la thermo-dilatation correspondante (couplage faible), ou si l'on doit résoudre simultanément toutes les équations (couplage fort).

4.2.2 Mise en équations

4.2.2.1 L'acoustique linéaire dans le liquide

D'après Louisnard *et al.* (2009), la propagation linéaire d'une onde acoustique est décrit par la linéarisation des équations d'Euler :

$$\frac{1}{\rho_l c_l^2}\frac{\partial p}{\partial t} + \boldsymbol{\nabla}.\mathbf{v} = 0, \tag{4.2}$$

$$\rho_l \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} = -\boldsymbol{\nabla} p, \tag{4.3}$$

où $\mathbf{v}(\mathbf{x}, t)$ est le champ de vitesse du liquide associé à l'onde acoustique, $p(\mathbf{x}, t)$ la pression acoustique locale, et ρ_l, c_l sont respectivement la masse volumique et la vitesse du son dans le liquide.

Dans ce qui suit, nous utiliserons la notation complexe pour les ondes mono-harmoniques à la pulsation ω_p.

$$p(x,y,z,t) = \tfrac{1}{2}\left[P_a(x,y,z)e^{i\omega_p t} + {P_a}^*(x,y,z)e^{-i\omega_p t}\right], \tag{4.4}$$

$$\mathbf{v}(x,y,z,t) = \tfrac{1}{2}\left[\mathbf{V}(x,y,z)e^{i\omega_p t} + \mathbf{V}^*(x,y,z)e^{-i\omega_p t}\right]. \tag{4.5}$$

Les équations (4.2), (4.3) se transforment en

$$i\omega_p P_a + \rho_l c_l^2 \boldsymbol{\nabla}.\mathbf{V} = 0, \tag{4.6}$$

$$i\omega_p \rho_l \mathbf{V} = -\boldsymbol{\nabla} P_a, \tag{4.7}$$

et en éliminant $\mathbf{V}$ entre les deux équations nous obtenons l'équation bien connue de Helmholtz

$$\nabla^2 P_a + k_l^2 P_a = 0, \tag{4.8}$$

or $k_l = \omega_p / c_l$ est le nombre d'onde.

4.2.2.2 Conditions limites du liquide

La surface libre dans le réacteur est généralement représentée par une frontière infiniment fine, $p_a = 0$, où $P_a = 0$ dans le cas des ondes mono-harmoniques. Sur la surface de la membrane du capteur, on suppose généralement que le déplacement normal est connu. Il s'agit d'une simplification excessive, et une représentation correcte serait d'associer la modélisation de toutes les parties du transducteur, y compris l'élément piézo-céramique, et un couplage approprié avec le fluide. Ici, dans une première approche, nous allons toutefois utiliser cette simplification. Notant U_0 l'amplitude complexe du capteur de déplacement, et en utilisant l'équation (4.7), la condition limite du fluide donne :

$$\boldsymbol{\nabla} P_a.\mathbf{n} = \rho_l \omega_p^2 U_0, \tag{4.9}$$

où $\mathbf{n}$ est la normale pointant vers l'extérieur du liquide.

Dans les études antérieures, les parois de la cuve renfermant le liquide ont été également considérées comme infiniment douces ($P_a = 0$), ou infiniment rigides. Cette dernière condition s'impose pour les ondes mono-harmoniques, en utilisant l'équation (4.7), $\boldsymbol{\nabla} P_a.\mathbf{n} = 0$. La vibration des parties solides doivent être correctement prise en compte (Louisnard *et al.* , 2009).

4.2.2.3 Vibrations du solide

En négligeant les forces volumiques, les vibrations d'un solide élastique sont données par

$$\rho_s \frac{\partial^2 \mathbf{u_s}}{\partial t^2} = \boldsymbol{\nabla}.\overline{\overline{\boldsymbol{\sigma}}}, \tag{4.10}$$

où ρ_s est la densité du solide. $\mathbf{u_s}(x, y, z, t)$ est le champ de déplacement et $\overline{\overline{\boldsymbol{\sigma}}}(x, y, z, t)$ le tenseur des contraintes élastiques donné par

$$\overline{\overline{\boldsymbol{\sigma}}} = \frac{E\nu}{(1-2\nu)(1+\nu)}(\mathrm{Tr}\overline{\overline{\boldsymbol{\epsilon}}})\,\overline{\overline{\mathbf{I}}} + \frac{E}{1+\nu}\,\overline{\overline{\boldsymbol{\epsilon}}}, \tag{4.11}$$

où E est le module d'Young, ν le coefficient de Poisson, $\overline{\overline{\mathbf{I}}}$ le tenseur d'identité, Tr la trace opérateur, et $\overline{\overline{\boldsymbol{\epsilon}}}(x, y, z, t)$ le tenseur des déformations :

$$\overline{\overline{\boldsymbol{\epsilon}}} = \frac{1}{2}\left[\overline{\overline{\nabla}}\mathbf{u_s} +^T \overline{\overline{\nabla}}\mathbf{u_s}\right]. \tag{4.12}$$

Pour les vibrations mono-harmoniques, le champ de déplacement est défini par

$$\mathbf{u_s}(x, y, z, t) = \frac{1}{2}\left[\mathbf{U_s}(x, y, z)e^{i\omega_p t} + \mathbf{U_s}^*(x, y, z)e^{-i\omega_p t}\right], \tag{4.13}$$

L'équation (4.10) devient

$$-\rho_s\omega_p^2\mathbf{U_s} = \boldsymbol{\nabla}.\overline{\overline{\boldsymbol{\Sigma}}}, \tag{4.14}$$

où

$$\overline{\overline{\boldsymbol{\Sigma}}} = \frac{E\nu}{(1-2\nu)(1+\nu)}(\mathrm{Tr}\overline{\overline{\boldsymbol{\mathcal{E}}}})\,\overline{\overline{\mathbf{I}}} + \frac{E}{1+\nu}\,\overline{\overline{\boldsymbol{\mathcal{E}}}}, \tag{4.15}$$

$$\overline{\overline{\boldsymbol{\mathcal{E}}}} = \frac{1}{2}\left[\overline{\overline{\nabla}}\mathbf{U_s} +^T \overline{\overline{\nabla}}\mathbf{U_s}\right]. \tag{4.16}$$

4.2.2.4 Conditions d'interface liquide-solide

Le couplage entre les vibrations liquides et solides est obtenue par l'écriture des deux conditions d'interfaces sur les surfaces. La première est une condition cinématique de sorte que la condition

$$\mathbf{v}.\mathbf{n} = \frac{\partial \mathbf{u_s}}{\partial t}.\mathbf{n} \tag{4.17}$$

soit logique, $\mathbf{n}$ étant le vecteur unitaire normal pointant vers l'extérieur de liquide. Pour les ondes mono-harmoniques, en dérivant cette relation et en utilisant l'équation (4.7) on

aboutit à

$$\boldsymbol{\nabla} P_a.\mathbf{n} = \rho_l \omega_p^2 \mathbf{U_s}.\mathbf{n}, \tag{4.18}$$

qui est utilisée comme condition limite de l'acoustique linéaire dans le liquide.

La deuxième condition est un processus dynamique, affirmant que la force normale par unité de surface exercée sur la frontière solide en contact avec le liquide est simplement la pression du liquide, donnée par

$$\overline{\overline{\boldsymbol{\Sigma}}}.\mathbf{n} = -P_a \mathbf{n}. \tag{4.19}$$

Cette équation de continuité est utilisée comme condition limite pour l'équation (4.10) régissant la vibration du solide (Louisnard *et al.* , 2009).

4.2.2.5 Autres conditions limites de l'état solide

Sur les limites du solide en contact avec l'air (généralement pour les frontières extérieures du réacteur), les trois composantes de la contrainte sont attribuées à zéro (Louisnard *et al.* , 2009).

4.2.2.6 Conservation de l'énergie acoustique

Si l'atténuation due à l'absorption d'énergie est ignorée, l'équation de conservation de l'énergie acoustique peut être facilement déduite des équations (4.2), (4.3), ce qui donne

$$\frac{d}{dt} \iiint_{V_l} e_a \, dV_l = \iint_S -\mathbf{I}.\mathbf{n} \, dS_f, \tag{4.20}$$

où V_l est un volume arbitraire du fluide, S_f sa limite. La quantité

$$e_a = \frac{1}{2}\rho_l \mathbf{v}^2 + \frac{1}{2}\frac{p^2}{\rho_l c_l^2} \tag{4.21}$$

est la densité d'énergie acoustique (en $\mathrm{W/m^3}$), qui constitue la somme de l'énergie cinétique et l'énergie potentielle de compression du liquide, et

$$\mathbf{I} = p\mathbf{v} \tag{4.22}$$

est l'intensité acoustique (en W/m^2). $\mathbf{I}$ et e_a sont des grandeurs locales. L'équation (4.20) exprime simplement les variations de l'énergie acoustique dans un volume du fluide, les résultats de la différence entre l'énergie des flux entrant et des flux sortant de ce volume. Du point de vue mécanique, cette équation est juste la conséquence du théorème de l'énergie cinétique : l'intégrale de la surface est la puissance des forces de la pression extérieure sur S_f, et l'intégrale $\frac{1}{2}p^2/(\rho_l c_l^2)$ qu'est l'énergie cinétique totale dans V_l, et le volume entier $\frac{1}{2}p^2/(\rho_l c_l^2)$ est l'opposé de la puissance des forces de la pression interne (Louisnard *et al.* , 2009).

4.2.2.7 Puissance active, l'atténuation et la dissipation d'énergie

Nous considérons le cas d'un sono-réacteur contenant un volume V_l de liquide, excité par la surface vibrante $S_{\text{sonotrode}}$ d'une sonotrode à sa base, et fermée par les frontières $S_{\text{frontières}}$, qui peuvent être une surface liquide-air ou la limite intérieure des parois du réacteur. La période moyenne de conservation de l'énergie pour le liquide est :

$$P_{\text{active}} = P_{\text{diss}} + P_{front}, \tag{4.23}$$

où

$$P_{\text{active}} = \iint_{S_{\text{sonotrode}}} -\frac{1}{2}\Re(P_a\mathbf{V}^*).\mathbf{n}\ dS, \tag{4.24}$$

$$P_{front} = \iint_{S_{\text{frontières}}} \frac{1}{2}\Re(P_a\mathbf{V}^*).\mathbf{n}\ dS, \tag{4.25}$$

$$P_{\text{diss}} = \iiint_{V} \alpha\frac{|P_a|^2}{\rho_l c_l}\ dV. \tag{4.26}$$

- P_{active} est la puissance active entrant dans liquide à travers la sonotrode, nommée la puissance active,
- P_{front} est la puissance perdue par les autres limites du liquide (passive). Cette quantité s'annule pour les frontières infiniment douces, ou non-dissipatives sans contraintes élastiques des parois solides et qui sera le cas dans cette étude afin que $P_{front} = 0$,
- P_{diss} est la puissance dissipée dans le milieu, qui est liée au coefficient d'atténuation décrit ci-dessous.

L'équation (4.23) est une généralisation de l'équation (4.20), appliquée aux ondes mono-harmonique, lorsque les phénomènes de dissipation entrent en jeu au sein du liquide. En l'absence de dissipation, P_{diss} est égale à zéro, et l'équation (4.23) prédit une puissance active égale à zéro. Dans le cas contraire, l'intégrale de l'équation (4.26) est positive, et l'équation (4.23) indique que la puissance active entrant par la sonotrode est dissipée dans le milieu et cette puissance ne peut pas s'écouler à travers les autres frontières.

La dissipation des ondes acoustiques se produit pour diverses raisons : la viscosité du milieu, la diffusion de l'énergie thermique à un taux de compression finie, et le délai de relaxation dans le cas des gaz. Pour la vague mono-harmonique linéaire, ses effets peuvent être représentés par un nombre d'onde complexe (ou vitesse du son)

$$k = k_r - i\alpha, \tag{4.27}$$

où $\alpha > 0$ est le coefficient d'atténuation, et $k_r = \omega_p / c_l$.

Dans le cas de la cavitation, la dissipation se produit au niveau de chaque bulle, et provient du frottement visqueux, de la chaleur de diffusion dans la bulle, et du rayonnement acoustique. La vitesse du son correspondant et le facteur d'atténuation linéaire des ondes acoustiques dans un liquide à bulles peuvent être facilement exprimés, une fois la fonction de la taille des bulles de distribution connue. Cette dernière théorie a été utilisée par plusieurs auteurs. En outre, il est bien connu que, en raison des forces de Bjerknes, les bulles de cavitation ne sont pas réparties de manière homogène dans le liquide entier, mais plutôt organisées dans des structures complexes. De même l'absence de la théorie de prédiction de la bulle spatiale et de la distribution granulométrique permettant le calcul correct du facteur d'atténuation, nous a incité à traiter les dernières quantités en tant que variables spatialement uniforme. Les paramètres de simulations seront présentés dans la partie suivante (Louisnard *et al.* , 2009).

4.2.3 Stratégie de simulation

Le dispositif expérimental de simulation est représenté sur la figure 4.9. Par symétrie axiale, seulement une coupe d'une moitié de plan est représentée. La sonotrode de diamètre 39 mm est en bas de la cuve. Le sono-réacteur a également une double enveloppe pour maintenir la température constante tout au long d'une expérience. Le liquide dans la cuve et dans la double enveloppe est de l'eau, ayant les propriétés suivantes $\rho_l = 1000$ kg.m^{-3}

et $c_l = 1500$ m.s^{-1}. Les propriétés élastiques sont $E = 73$ GPa, $\nu = 0,17$ pour le verre.

Dans notre cas, on fait varier la hauteur de liquide mesurée à partir de la surface vibrante de la sonotrode. Cette derniere est supposée vibrante verticalement avec une amplitude de 10^{-6} m. La sonotrode est constituée d'un capteur interne excité par un générateur de fréquence à 20 kHz.

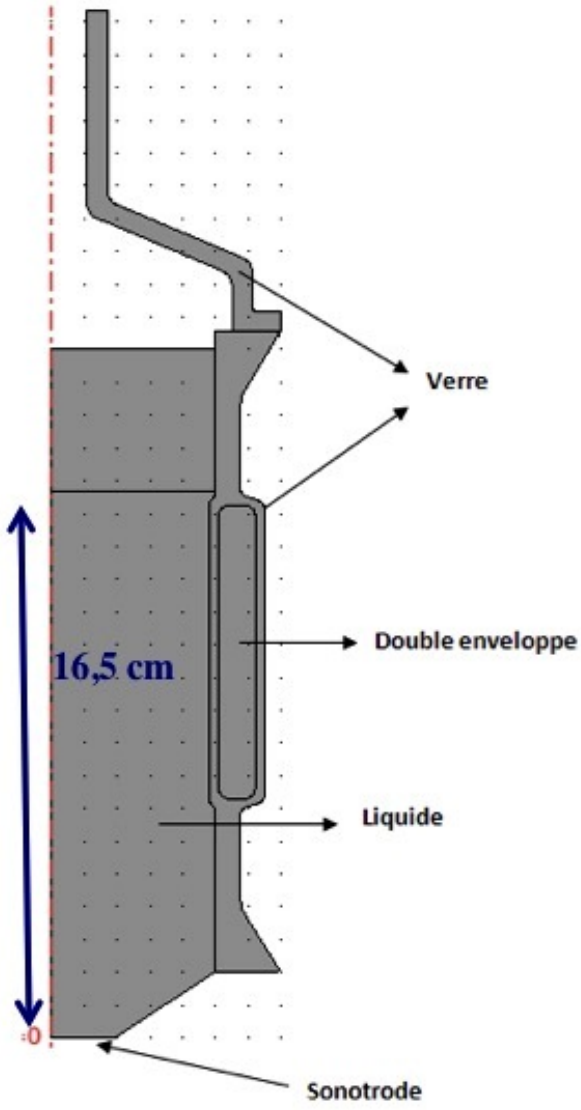

FIGURE 4.9 : La géométrie étudiée. Montage expérimental.

Nous utiliserons le logiciel COMSOL pour déterminer les résonances du système pour différentes hauteurs du liquide dans la cuve. Le but de cette simulation est de vérifier ce que nous avons obtenu lors de la mesure de la puissance dissipée en fonction de la hauteur de l'eau (section 4.1.2). Pour celà, les quantités scalaires représentatives des vibrations globales du système sont calculées et tracées en fonction de la hauteur, afin d'obtenir

une image claire des résonances du système pour chaque hauteur bien déterminée. Les quantités calculées peuvent être choisies parmi les quantités suivantes :

– l'énergie acoustique moyenne stockée dans le liquide :

$$E_{a,l} = \iiint_{V_l} \left(\frac{1}{4}\rho_l \mid \mathbf{V}_l \mid^2 + \frac{1}{4}\frac{|P_a|^2}{\rho_l c_l^2} \right) \mathrm{d}V_l, \tag{4.28}$$

– l'énergie acoustique moyenne stockée dans les parois solides, le teflon et le verre :

$$E_{a,s} = \iiint_{V_{\text{walls}}} \left[\frac{1}{4}\rho_s \omega_p^2 \mid \mathbf{U_s} \mid^2 + \frac{1}{2}\Re(\overline{\overline{\mathbf{\Sigma}}} : \overline{\overline{\boldsymbol{\varepsilon}}}^{\,*}) \right] \mathrm{d}V_l, \tag{4.29}$$

où le premier terme représente la densité d'énergie cinétique, le second terme est la densité d'énergie de déformation du solide.

– la pression acoustique moyenne dans le liquide :

$$P_{\text{av}} = \frac{1}{V_l} \iiint_{V_l} |P_a| \, \mathrm{d}V_l, \tag{4.30}$$

– la puissance dissipée dans le liquide :

$$P_{\text{diss}} = \iiint_{V_l} \alpha \frac{|P_a|^2}{\rho_l c_l} \mathrm{d}V_l, \tag{4.31}$$

où V_l est le volume du liquide, le volume du liquide de refroidissement dans l'enveloppe, ou la somme des deux,

– impédance de la source
– la puissance active entrant dans le liquide à travers la sonotrode (4.24)

Il en découle, ainsi que de l'équation (4.23) avec $P_{front} = 0$, que les deux quantités P_{diss} et P_{active} doivent être égales, ce qui est vérifié pour chaque simulation, comme un test de convergence.

4.2.4 Résultats de simulation

La figure 4.10 affiche la pression acoustique moyenne dans la cuve en fonction de la hauteur, avec une atténuation nulle, dans le cas où la double enveloppe est remplie d'eau, avec un couvercle en haut du réacteur.

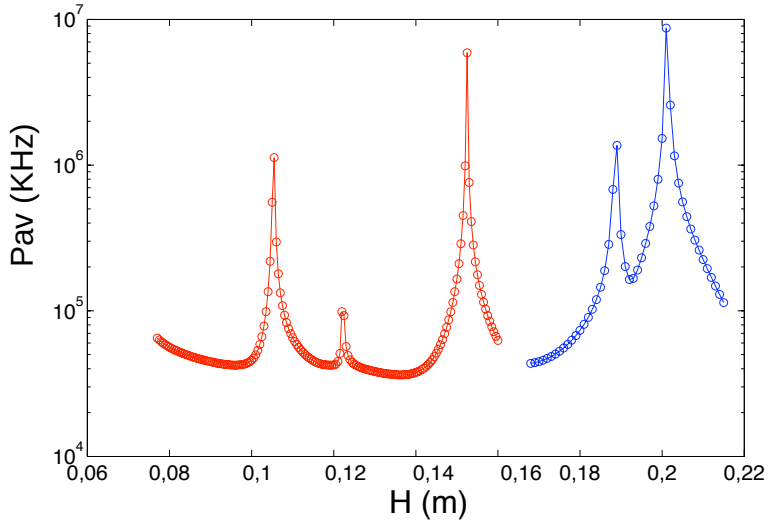

FIGURE 4.10 : Résultats de la simulation. Les pics de résonances résultants de la simulation du bas à la limite de la double enveloppe (7 < H < 16,5 cm) . Les pics de résonances résultants de la simulation de la partie au dessus de la double enveloppe (H > 16,5 cm).

Les pics observés dans la courbe de réponse correspondent aux résonances globales de tout le système mécanique formé par le liquide couplé avec les parois solides. En l'absence de dissipation, l'amplitude de ces pics doit être infinie, ce qui traduit une accumulation infinie de l'énergie acoustique dans le système.

Les figures (4.11, 4.12 et 4.13) montrent les zones de pression pour trois hauteurs qui correspondent aux trois résonances. La frontière déformée est également affichée, en vue d'illustrer le couplage entre les vibrations du fluide et des solides.

La présence d'un ventre de pression (P=0) à l'intérieur de la double enveloppe suggère que la cavitation peut apparaître dans un endroit isolé de la sonotrode. C'est souvent observé expérimentalement, et nous soulignons que cet effet démontre clairement le rôle des vibrations des parois, et la nécessité de leur bonne représentation dans les simulations fiables.

Un autre point important est que, à cette fréquence de résonance, le ventre de pression semble loin de la sonotrode.

Ce qui nous intéresse plus dans cette partie est de déterminer les résonances en fonction de la hauteur d'eau dans la cuve.

La figure (4.10) montre des pics de résonance pour les hauteurs de 10,5 – 12,3 – 15,2 – 18,7 et de 20,5 cm. D'un point de vue expérimental (chapitre II), nous avons déterminé

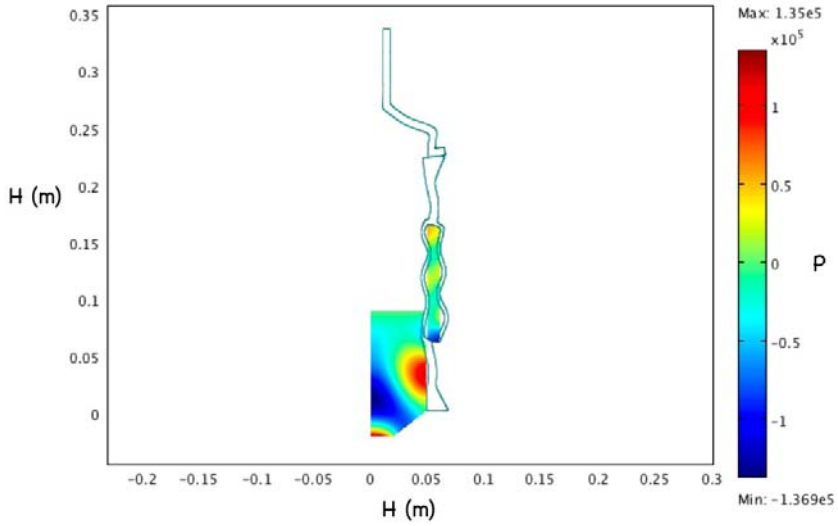

FIGURE 4.11 : Résultats de simulation pour la première résonance (H=10,5 cm)

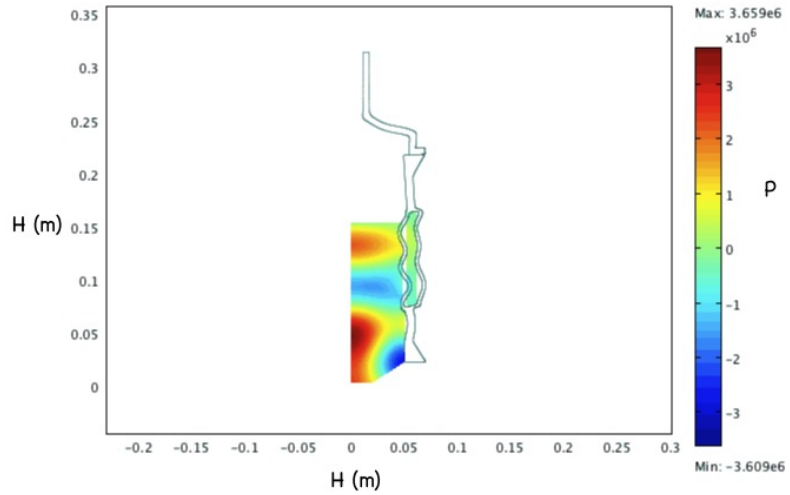

FIGURE 4.12 : Résultats de simulation pour la deuxième résonance (H=15,2 cm)

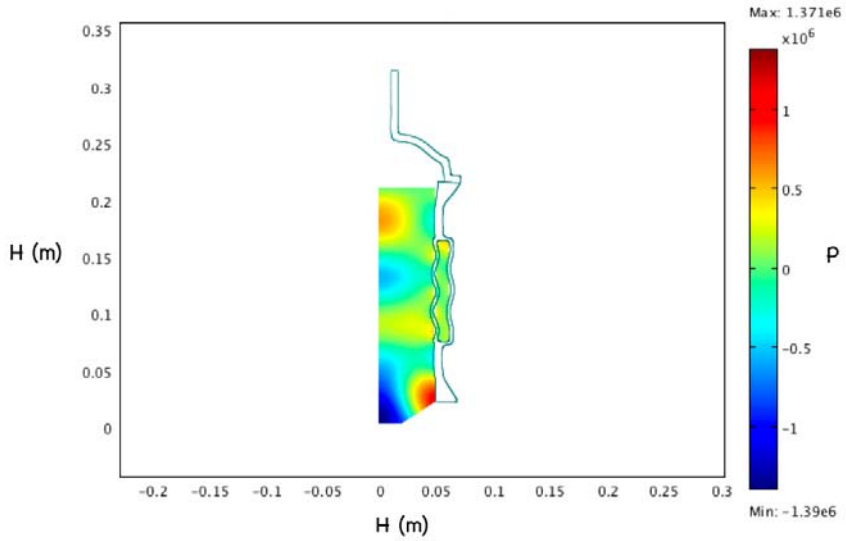

FIGURE 4.13 : Résultats de simulation pour la troisième résonance (H=20,2 cm)

un maximum de puissance dissipée dans la cuve pour des hauteurs voisines de 12 et 15 cm. Les résultats obtenus par simulation et par expériences sont donc en accord.

4.3 Conclusion du chapitre

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté les résultats expérimentaux obtenus dans une cuve de 1500 cm^3. Dans une première partie, nous avons présenté les résultats du temps d'induction du sulfate de zinc heptahydraté en fonction de la hauteur du liquide dans notre dispositif expérimental. Les mesures de puissance dissipée dans la cuve de 1500 cm^3 ont été effectuées pour deux graduations de générateur et pour différentes hauteurs. Les résultats obtenus montrent qu'il y a un maximum de puissance dissipée vers 12 et 15 cm. Les mesures du temps d'induction ont été effectuées. Nous avons observé un minimum du temps d'induction pour la hauteur du 15 cm. Le temps d'induction diminue avec l'augmentation de la puissance dissipée. Les expériences préliminaires effectuées en modifiant le gaz dissous sembleraient montrer que la température joue un rôle dans le mécanisme d'action des ultrasons sur la nucléation.

Dans un autre volet, nous avons présenté les résultats de simulation. Ces derniers ont montré qu'il y a théoriquement plusieurs résonances dans le réacteur à différentes hauteurs de liquide. Ce qui est important, c'est que nous sommes parvenus à trouver deux résonances qui correspondent effectivement à deux hauteurs ayant expérimentalement un maximum de puissance dissipée.

Conclusion

Au cours de cette étude, nous avons développé une approche systémique couplant l'expérience et la modélisation de la cristallisation sous ultrasons.

Bien que la technique de cristallisation assistée par ultrasons soit universellement reconnue très efficace, l'origine microscopique des ultrasons sur la nucléation reste à ce jour inexplorée. Quatre hypothèses sur le mécanisme mis en jeu sont proposées dans la littérature : refroidissement important au voisinage de la bulle lors de la phase d'expansion de la bulle, avec des vitesses de refroidissement extrêmement rapides, forte augmentation de la pression en fin d'implosion, évaporation ou diffusion rectifiée, ségrégation due aux fortes accélérations du liquide au voisinage de la bulle à la fin de l'implosion (10^{12} g). Dans ce manuscrit deux hypothèses ont été étudiées : l'augmentation de la pression et la ségrégation.

Afin d'examiner l'hypothèse de la modification de la sursaturation locale par la pression, le sulfate de zinc hepta-hydrate comme solide à cristalliser a été sélectionné, car sa solubilité est très peu sensible à une augmentation de pression dans la gamme 1-10 kbars. Des expériences de mesures de temps d'induction après refroidissement de solutions saturées dans des cuves agitées respectivement de 500 et 1500 cm^3 ont donc été menées avec et sans ultrasons. Nous avons mis en exergue l'effet de la sursaturation, de la puissance ultrasonore, et de la hauteur du liquide dans la cuve sur le temps d'induction. Le suivi de ce temps nous a permis de montrer que ce paramètre diminue particulièrement pour des sursaturations absolues faibles quand la puissance ultrasonore augmente. À partir des temps d'induction mesurés sans ultrasons, différentes hypothèses ont été testées afin d'identifier la valeur de la tension interfaciale cristal-solution (mécanisme mononucléaire, polynucléaire, croissance limitée par la diffusion, croissance par dislocation vis etc). L'hypothèse d'un mécanisme mononucléaire a été retenue et a permis de trouver une tension interfaciale cristal-solution de 2,36 mJ/m^2. Cette étude nous a permis de montrer que l'effet de l'augmentation de la pression au voisinage de la bulle ne peut pas être retenue

pour le sulfate de zinc heptahydrate comme phénomène prépondérant dans le mécanisme d'action des ultrasons sur la nucléation de ce solide.

Il a été observé que la courbe de la puissance dissipée en fonction de la hauteur présente deux maxima respectivement à 12 et 15 cm. La modélisation/simulation de l'acoustique de la cuve de 1500 cm^3 avec COMSOL a été réalisée en vue de déterminer les résonances de notre système (liquide + parois de la cuve). Les résonances calculées sont cohérentes avec les mesures de temps de puissance. En parallèle, la courbe du temps d'induction en fonction de la hauteur de la solution présente un minimum à 15 cm. Ce résultat permet de confirmer d'une part que le temps d'induction est lié à la puissance ultrasonore, et d'autre part que les effets de résonance acoustique dans les sono-réacteurs ont un effet direct sur des résultats macroscopiques. Cette conclusion est fondamentale quant au dimensionnement et à la modélisation des sono-réacteurs. Nous avons également abordé l'étude de l'hypothèse de la ségrégation des espèces. La concentration en clusters de taille n a été calculée au voisinage de la bulle à la fin de l'implosion grâce à la théorie de la ségrégation en fonction de la pression acoustique. Cette concentration a été comparée à la concentration de clusters à l'état stationnaire. Une surconcentration de clusters allant de 2 à 25 fois a été observée. Cette surconcentration peut modifier le mécanisme d'agrégation des agrégats moléculaires au voisinage de la bulle, rendant ainsi possibles des agrégations directes du type $n + m$, usuellement négligées dans la théorie classique de la nucléation, et permettant d'augmenter ainsi la vitesse de nucléation.

Afin d'évaluer quantitativement ce scénario, un modèle d'agrégation des molécules de soluté à l'interface d'une bulle cavitation doit être développé en tenant compte de la ségrégation. Pour prendre en compte la ségrégation l'interface d'une bulle cavitation, un terme source doit être ajouté aux équations cinétiques discrètes de nucléation. Dans ce modèle, toutes les agrégations du type du type $n + m$ seront prises en compte.

Afin de valider ou d'invalider expérimentalement l'hypothèse de la ségrégation, il serait intéressant d'étudier le comportement d'une bulle unique de cavitation dans une solution sursaturée et de visualiser in situ l'apparition du solide. Ces observations pourraient nous apporter des informations directes sur l'interaction bulle de cavitation-nucléation, en s'affranchissant de la complexité engendrée par les populations de bulles existant dans nos cristallisoirs.

Toutefois, le mécanisme thermique initialement écarté mérite une investigation complémentaire. Les premiers résultats de mesures de temps d'induction avec de l'Argon et de l'Hélium, pour une sursaturation et une hauteur données dans la cuve de 1500 cm^3, sem-

bleraient indiquer que le temps d'induction diminue dans le sens Air - Hélium - Argon. Ces résultats pourraient signifier que les effets thermiques constituent l'un des mécanismes d'action des ultrasons sur la nucléation. Ces expériences méritent donc d'être poursuivies et associées au calcul de la température de l'interface de la bulle, afin de confirmer cet effet.

Liste des symboles

Nomenclature

Lettres Latines

a	surface du cluster	m^2
$a_{H_2O}(\omega)$	activité de l'eau	adimensionnel
$a_{H_2O}(\omega_{eq})$	activité de l'eau à l'équilibre	adimensionnel
a_i	activité du constituant i dans la solution	adimensionnel
$a_{i,eq}$	activité du constituant i dans la solution à l'équilibre	adimensionnel
$a_A^{(L)}$	activité du constituant A dans la phase liquide	adimensionnel
a_p	facteur de forme ($= c_m/p$)	adimensionnel
A^ϕ	coefficient de Debye-Hückel pour le coefficient osmotique	adimensionnel
B_{2D}	constante de la vitesse de nucléation bidimensionnelle	adimensionnel
c	facteur de forme	adimensionnel
c_l	vitesse du son dans le liquide	$m.s^{-1}$
CN	nombre de coordination	adimensionnel
C_A	champ de concentration de l'espèce A	$mol.m^{-3}$
C_m	cluster formé de m monomères	adimensionnel
C_{eq}	concentration à l'équilibre	$mol.m^{-3}$
$C^*_{osc}(r,t)$	partie oscillatoire du champ de concentration	1
$C^{sm}(r)$	partie moyennée du champ de concentration	1
C_S	concentration molaire de la phase solide	$mol.m^{-3}$
C^ϕ	interactions entre trois ions différents	adimensionnel
C^*	concentration au nucleus critique	$particules.m^{-3}$
$C^*_{osc}(r,t)$	partie oscillatoire du champ de concentration	1
$C^{sm}(r)$	partie moyennée du champ de concentration	1
D	cœfficient de diffusion	$m^2.s^{-1}$
D_A	cœfficient de diffusion de l'espèce A	$m^2.s^{-1}$
D_n	cœfficient de diffusion de (n)-cluster	$m^2.s^{-1}$
D°	cœfficient de diffusion limite	$m^2.s^{-1}$
d	distance entre le cation et l'anion	$m^2.s^{-1}$
e	charge de l'électron ($= 1{,}60217.10^{-19}$)	C

e_a	densité d'énergie acoustique	$W.m^{-2}$
E	module d'Young	Pa
$E_{a,l}$	énergie acoustique moyenne stockée dans le liquide	J
$E_{a,s}$	énergie acoustique moyenne stockée dans les murs solides	J
f	fréquence	Hz
F	force d'attraction	N
$f*$	fréquence d'attachement au nucleus critique	$m^{-3}.s^{-1}$
f_{mn}	fréquence d'attachement	$m^{-3}.s^{-1}$
$G_{ex}(n)$	énergie supplémentaire du cluster	$J.mol^{-1}$
$G(n)$	enthalpie libre du (n)-cluster	$J.mol^{-1}$
G	vitesse linéaire de croissance	$m.s^{-1}$
h	partie oscillatoire	adimensionnel
i	densité de courant total	$A.m^{-2}$
I	intensité acoustique	$W.m^{-2}$
$\bar{\bar{\mathbf{I}}}$	tenseur d'identité	adimensionnel
J_{hom}	vitesse de nucléation primaire homogène	$s^{-1}.m^{-3}$
J	vitesse de nucléation primaire stationnaire	$s^{-1}.m^{-3}$
J_1	fonction de Bessel de premier type	adimensionnel
k	nombre d'onde complexe	adimensionnel
k_l	nombre d'onde	adimensionnel
k_B	constante de Boltzmann	$(J.molecule^{-1}.K^{-1})$
k_G	constante de la vitesse globale de croissance	$m.\ s^{-1}$
K	pré-facteur	adimensionnel
K_J	constante de la vitesse de nucléation	$s^{-1}.m^{-3}$
m	molalité	$mol.kg^{-1}$
m_A	masse molaire de l'espèce A	$kg.mol^{-1}$
m_{eau}	masse d'eau	kg
m_i	molalité du constituant i	$mol.kg^{-1}$ de solvant
m_s	molalité du sel	$mol.kg^{-1}$ de solvant
$M_{ZnSO_4.7H_2O}$	masse molaire de $ZnSO_4.7H_2O$	$g.mol^{-1}$
M_{ZnSO_4}	masse molaire de $ZnSO_4$	$g.mol^{-1}$
M_1	fonction de Struve	
n_c	nombre de constituants	adimensionnel
n	normale	n
$n*$	rayon critique du nucleus	m

$n*$	rayon critique du nucleus	m
$\mathcal{N}$	nombre d'Avogadro (= 6,023.10^{23})	molécule.mol^{-1}
p	champ de pression	Pa
$p(\mathbf{x}, t)$	pression acoustique local	Pa
P	amplitude sans dimension	adimensionnel
P	pression	Pa
P_a	amplitude sans dimension	adimensionnel
P_{US}	puissance ultrasonore	W
P_{av}	pression acoustique moyenne dans le liquide	W
P_{active}	pouvoir d'entrer du liquide à travers la zone sonotrode	W
P_{diss}	puissance dissipée dans le milieu	W
P_{front}	puissance passive	W
P_0	pression ambiante statique	Pa
Pe	nombre de Péclet	nbre
$p_\infty(t)$	flux	W
q	charge du cation	adimensionnel
q'	charge de l'anion	adimensionnel
r	rayon de la sphère	m
r_c	rayon cristallin	m
r_{crit}	rayon critique du nucleus	m
r_v	rayon du nucleus détectable	m
$\Re$	partie réelle	adimensionnel
R_n	rayon du cluster n	m
R_0	rayon d'équilibre de la bulle	m
S	rapport de sursaturation	adimensionnel
S_f	frontière limite	
$S_{\text{frontières}}$	surface de frontière	m^2
$S_{\text{sonotrode}}$	surface vibrante	
t	temps	s
t_{ind}	temps d'induction	s
t_g	temps nécessaire pour que le nucleus grossisse jusqu'à une taille détectable	s
t_n	temps nécessaire à la formation d'un nucleus stable	s
t_{tr}	temps nécessaire pour obtenir un état stable	s
T	température	K

Tr	trace opérateur	adimensionnel
$\mathbf{u_s}(x,y,z,t)$	champ de déplacement	
U_0	amplitude complexe	m
U	mobilité ionique	cm.S^{-1}.dyne^{-1}
U'	mobilité absolue	cm.S^{-1}.dyne^{-1}
$\bar{v}_L$	volume moléculaire de la phase liquide	(mol.m^{-3})
v_S	volume moléculaire de la phase solide	(mol.m^{-3})
$v_A^{(L)}$	volume molaire du constituant A pur liquide	m^3.mol^{-1}
$v_S^{(L)}$	volume molaire du constituant A pur solide	m^3.mol^{-1}
v_i	volume molaire	m^3.mol^{-1}
$\bar{v_A}^E$	volume molaire d'excès	m^3.mol^{-1}
v_{H_2O}	volume d'eau	m^3.mol^{-1}
$\mathbf{v}(\mathbf{x},t)$	champ de vitesse du liquide associé à l'onde acoustique	
V_l	volume arbitraire du liquide	m^3
V	volume de la solution	m^3
V_0	vitesse de la source complexe uniforme	
V_b	volume de la bulle	m^3
V_0	vitesse de la source complexe uniforme	
V_h	volume effectif des molécules d'eau dans la couche d'hydratation	$\mathring{A}^3$
V_s	volume de la couche d'hydratation	$\mathring{A}^3$
$W(n)$	travail pour former un cluster	J.mol^{-1}
W'	travail libre pour une nucléation hétérogène	J.mol^{-1}
$W*$	travail critique	J.mol^{-1}
x_A	composition de phase A	adimensionnel
x_B	composition de phase B	adimensionnel
$x_{A,\mathrm{eq}}$	solubilité du constituant A dans le solvant B	adimensionnel
$X_{\mathrm{seg}}(n)$	concentration de n clusters à l'interface de la bulle	particules.m^{-3}
$X(n)$	concentration de (n)-cluster	particules.m^{-3}
z	facteur de Zeldovich	adimensionnel
Z	impédance de la source	adimensionnel
Z_{ap}	charge apparente	adimensionnel
Z_c	nombre de charge de la particule	adimensionnel
Z_n	concentration de (n)-cluster	particules.m^{-3}
$Z(n,t)$	concentration en (n)-cluster	particules.m^{-3}
Z_{m-n}	concentration de (m-n)-cluster	particules.m^{-3}

z_+	valence du cation	adimensionnel
z_-	valence de l'anion	adimensionnel

Lettres grecques

α	cœfficient d'atténuation	adimensionnel
β_z	cœfficient de Zeldovich	adimensionnel
$\chi(n)$	nombre de collision	adimensionnel
δ	constante diélectrique	$A.s.V^{-1}.m^{-1}$
ΔC	sursaturation absolue	g solide. g^{-1} de solution
$\Delta_{hyd}H^\circ$	enthalpie d'hydratation	J. mol^{-1}
$\Delta_{sol}H^\circ$	enthalpie de solvatation	J. mol^{-1}
$\Delta\omega$	sursaturation	g/g
$\Delta\mu$	variation de potentiels chimiques	$J.mol^{-1}$
ε	constante diélectrique du solvant	adimensionnel
Φ	cœfficient osmotique	adimensionnel
γ	énergie de surface	$J.m^{-2}$
γ_A	cœfficient d'activité de l'espèce A	adimensionnel
γ_i	cœfficient d'activité de l'ion	adimensionnel
γ_n	taux de collision	adimensionnel
$\gamma_\pm$	cœfficient d'activité ionique moyen	adimensionnel
$\gamma_{\pm,eq}$	cœfficient d'activité ionique moyen à l'équilibre	adimensionnel
η	viscosité	$N.s.m^{-2}$
φ	phases	adimensionnel
κ	énergie de lisière cristal-solution	$J.m^{-1}$
λ_+^o	conductivité ionique du cation à dilution infinie	$S.cm^{-1}$
λ_-^o	conductivité ionique de l'anion à dilution infinie	$S.cm^{-1}$
Λ	conductivité équivalente	$S.cm^2.equiv^{-1}$
Λ^o	conductivité équivalente à dilution infinie	$S.cm^2.equiv^{-1}$
μ_i	potentiel chimique de la substance i	$J.mol^{-1}$
μ_i^*	potentiel chimique de la substance i à saturation	$J.mol^{-1}$
μ_i^L	potentiel chimique de la substance i dans la phase liquide	$J.mol^{-1}$

μ_i^S	potentiel chimique de la substance i dans la phase solide	J.mol^{-1}
μ_i^{std}	potentiel chimique de i à l'état standard	J.mol^{-1}
ω	fraction massique	g/g de solution
ω_p	pulsation	rad.s^{-1}
ω_{eq}	fraction massique à l'équilibre	g/g de solution
ω_f	fréquence angulaire	rad.s^{-1}
ρ	masse volumique du milieu	kg.m^{-3}
ρ_l	densité du liquide	kg.m^{-3}
ρ_s	densité du solide	kg.m^{-3}
$\hat{\tau}$	temps adimensionnel	1
σ	conductivité spécifique	$S.cm^{-1}$
σ_+	conductivité ionique du cation	$S.cm^{-1}$
σ_-	conductivité ionique de l'anion	$S.cm^{-1}$
$\overline{\overline{\boldsymbol{\sigma}}}(x,y,z,t)$	tenseur des contraintes élastiques	adimensionnel
ν	nombre d'ions	adimensionnel
ν_M	cœfficient stœchiométrique du cation	adimensionnel
ν_X	cœfficient stœchiométrique de l'anion	adimensionnel

Table des figures

1.1 Piézoélectricité (Megriche, 1999) 14

1.2 Représentation schématique de l'évolution d'une bulle de cavitation dans un champ ultrasonore par diffusion rectifiée (Hallez, 2009) 16

1.3 Solubilité relative de différents sels en fonction de la pression d'après Karapétianz (1975). 25

1.4 Mécanismes de nucléation (Lyczko, 2000) 28

1.5 (a) ancienne phase : $G_1 = M\mu_{\text{old}}$ (b) nouvelle phase : $G_2(n) = (M-n)\mu_{\text{old}} + G(n)$ avec $G(n) = n\mu_{\text{new}} + G_{ex}(n)$. 29

1.6 Détermination du nucleus critique. 31

1.7 Courbe de désursaturation en fonction du temps (Lyczko, 2000) 34

1.8 Courbe sursaturation / temps d'induction pour la cristallisation par refroidissement du sulfate de potassium K_2SO_4 pour différentes puissances ultrasonores (Lyczko, 2000). 41

1.9 Courbe sursaturation / temps d'induction pour la cristallisation par refroidissement du saccharose pour différentes puissances ultrasonores (Hassoun, 2003). 42

1.10 Effet du refroidissement. 43

1.11 Simulation de la cavitation inertielle d'une bulle d'air. En haut : variation du rayon de la bulle sur une période acoustique, pour une amplitude de champ ou Pression acoustique de 130 kPa, R_0 =4 μm et de fréquence de 20 kHz. Au milieu : évolution de la pression dans le liquide à l'interface de la bulle. En bas : évolution de la température dans le liquide à l'interface de la bulle. Le modèle utilisé pour le calcul de la pression dans le liquide ou dans la phase gaz est décrit par Toegel *et al.* (2000); Storey & Szeri (2000); Louisnard *et al.* (2007) et validé par des expériences de la sonoluminescence de bulle unique. 45

1.12 Effet de l'évaporation. 46

1.13 Ségrégation des espèces 47

1.14 Ségrégation de deux espèces de densités différentes 47

2.1 Solubilité de $ZnSO_4, 7H_2O$: carrés (Linke, 1965) ; triangle (Perry & Green, 1974) ; croix (Lide, 1996) ; plus (ce travail). 52

2.2 Montage expérimental. 1 : Réacteur ; 2 : Sonde ultrasonore ; 3 : Générateur d'ultrasons ; 4 : sonde conductimétrique ; 5 :conductimètre ; 6 : sonde de température ; 7 et 8 : deux bains ; 9 :agitateur magnétique ; 10 : ordinateur 52

2.3 Expérience sans ultrasons, $\Delta\omega = \omega - \omega_{eq}$ = 0,0305 g/g, température de dissolution = 33°C, temps de refroidissement = 1260 s, t_{ind} = 13740 s, température de cristallisation = 24,70°C. 54

2.4 Expérience avec ultrasons, puissance dissipée = 16W, $\Delta\omega$ = 0,0317 g/g, température de dissolution = 33 °C, temps de refroidissement = 390 s, t_{ind} = 960 s, température de cristallisation = 24,68 °C. 54

2.5 Le temps d'induction de $ZnSO_4$,$7H_2O$ en fonction de la sursaturation sans ultrasons (cercles), avec ultrasons P_{US} 16 W (triangles) et P_{US} 30 W (carrés). 56

2.6 Cristaux de $ZnSO_4.7H_2O$ séchés à 70 $\mathcal{C}$. 57

2.7 Cristaux initiaux 58

2.8 Cristaux obtenus sans ultrasons pour un $\Delta\omega$ égal à 0,0305 g/g de solution, temps de prélèvement = 20660 s après l'apparition des cristaux 59

2.9 Cristaux obtenus avec ultrasons (P_{US} = 16 W) pour un $\Delta\omega$ égal à 0,0317 g/g de solution, temps de prélèvement = 2360 s après l'apparition des cristaux 59

2.10 Diffractogramme de cristaux (λ_{Cu}) de $ZnSO_4$,$7H_2O$. 60

2.11 Variation du temps d'induction en fonction du rapport de sursaturation S (t_n » t_g). 65

2.12 ln(F_{ind}) en fonction du 1/lnS (croissance bidimensionnelle) ; $t_n = t_g$ 66

2.13 ln(F_{ind}) en fonction du $1/\ln^2$S (croissance en spirale), $t_n = t_g$. 67

2.14 ln(F_{ind}) en fonction du $1/\ln^2$S (croissance normale ou limitée par la diffusion), $t_n = t_g$. 68

2.15 ln(F_{ind}) en fonction du 1/lnS (croissance bidimensionnelle), t_n « t_g. 68

2.16 ln(t_{ind}) en fonction du ln($S-1$) (la croissance en spirale ou la croissance normale limitée par la diffusion), t_n « t_g. 69

2.17 Variation du temps d'induction en fonction de $1/(T^3 \ln^2 S)$. 71

2.18 La taille du nucleus critique n^* en fonction de la sursaturation S, calculé d'après l'équation (1.42). Les cercles correspondent aux points expérimentaux. 72

3.1 La sédimentation 77

3.2 L'ultracentrifugation 77

3.3 La diffusion de la pression à l'entourage de la bulle 77

3.4 Simulation de la cavitation inertielle d'une bulle d'air. En haut : variation du rayon de la bulle sur une période acoustique, pour une amplitude de champ ou Pression acoustique de 130 kPa, R_0 =4 μm et de fréquence de 20 kHz. Au milieu : évolution de la pression dans le liquide à l'interface de la bulle. En bas : l'accélération à l'interface de la bulle. 79

3.5 Prédiction du modèle : • Concentration moyenne réduite (figure de gauche) (courbe du haut) n = 10 ; (courbe du milieu) n = 100 ; (courbe du bas) n = 1000. • Concentration oscillatoire réduite (figure de droite) (courbe du bas) n = 10 ; (coube du milieu) n = 100 ; (courbe du haut) n = 1000. . . . 85

3.6 La Concentration des clusters d'une nucléation stationnaire. $\Delta\omega = 0,0305$, $S = 1,222$, $n^* = 117$. 94

3.7 Les lignes continues : concentration des clusters près de la bulle à la fin de l'implosion ; de bas en haut : P = 1,2 ; 1,3 ; 1,4 ; 1,5. La ligne pointillée représente la concentration pour une nucléation stationnaire loin de la bulle (même courbe que la figure 3.6). La ligne verticale en pointillée représente la taille du nucleus critique. S = 1,222, n^*= 117. 96

4.1 Montage expérimental. 1 : Cristallisoir ; 2 : Ordinateur ; 3 : Générateur d'ultrasons ; 4 : Sonde de température ; 5 : agitateur. 101

4.2 Exemple de mesure de la puissance. 102

4.3 P_{diss} en fonction de la hauteur d'eau. Cercle : grad 7 ; Croix : grad 3. Les deux lignes verticales montrent les deux maximums de la puissance. 104

4.4 Éxpérience sans ultrasons, $\Delta\omega = \omega - \omega_{eq}$ = 0,012 g/g, H=18,5 cm, température de dissolution = 35,7°C, temps de refroidissement = 1190 s, t_{ind} = 22000 s, température de cristallisation = 25°C. 105

4.5 Expérience avec ultrasons, grad 7, $\Delta\omega$ = 0,012 g/g, température de dissolution = 39 °C, temps de refroidissement = 900 s, H=18,5 cm, t_{ind} = 1860 s, température de cristallisation = 25°C. 105

4.6 Temps d'induction de $ZnSO_4$,$7H_2O$ en fonction de la sursaturation absolue sans ultrasons (cercles) ; P_{diss} = 48,05 W (croix) ; P_{diss} = 26,21 W (carré). 106

4.7 Le temps d'induction en fonction de la hauteur de la solution. 107

4.8 Le temps d'induction de $ZnSO_4$,$7H_2O$ en fonction de la hauteur. $\Delta\omega$ = 0,011 g de $ZnSO_4$,$7H_2O$ / g de solution ; grad 7 (étoiles), $\Delta\omega$ = 0,010 g de $ZnSO_4$,$7H_2O$ / g de solution ; grad 3 (points) ; $\Delta\omega$ = 0,012 g de $ZnSO_4$,$7H_2O$ / g de solution ; grad 7 (cercles), $\Delta\omega$ = 0,012 g de $ZnSO_4$,$7H_2O$ / g de solution ; grad 3 (carrés) ; avec Ar ; P_{diss} = 48,05 W (triangle vers le bas) ; avec He, P_{diss} = 48,05 W (triangle vers le haut). 107

4.9 La géométrie étudiée. Montage expérimental. 116

4.10 Résultats de la simulation. Les pics de résonances résultants de la simulation du bas à la limite de la double enveloppe (7 < H < 16,5 cm) . Les pics de résonances résultants de la simulation de la partie au dessus de la double enveloppe (H > 16,5 cm). 118

4.11 Résultats de simulation pour la première résonance (H=10,5 cm) 119

4.12 Résultats de simulation pour la deuxième résonance (H=15,2 cm) 119

4.13 Résultats de simulation pour la troisième résonance (H=20,2 cm) 120

A.1 La solvatation des ions dans un solvant polaire (Arnaud, 1993) 149

A.2 Les sphères d'hydratations dans le cas d'un petit ion et d'un grand ion (Tansel 2006) 154

A.3 La variation du rayon hydraté présentée par Conway (1981) 155

Liste des tableaux

2.1 Resultats de toutes les expériences : Le temps d'induction de $ZnSO_4,7H_2O$ en fonction de la sursaturation absolue $\Delta\omega$ sans et avec ultrasons. 55

2.2 Paramètres de PITZER. 63

2.3 Calcul du rapport de sursaturation S pour les points sans ultrasons. 64

2.4 Résultats des différents modèles 70

3.1 Données utilisées. 83

4.1 Résultats de la mesure de la puissance en fonction de la hauteur de liquide. 103

A.1 Comparaison entre rayons de Stokes et rayons hydratés (Conway, 1981) . . 157

Bibliographie

Amara, N. 2002. *Cristallisation de l'alum de potassium sous ultrasons de puissance*. Ph.D. thesis, INP de Toulouse.

Anand, A., A., U. S., Nisal, A., & Joseph, R. 2007. PET-SWNT nanocomposites through ultrasound assisted dissolution-evaporation. *European Polymer Journal*, **43**, 2279–2285.

Arnaud, P. 1993. *Cours de chimie physique*. 3 edn. DUNOD.

Baillon, F. 2002. *Procédé de synthse du dioxyde de titane : analyse et modlisation des solutions Titane-sulfate ; influence des ultrasons sur la prcipitation*. Ph.D. thesis, doctorat de l'cole des mines de Paris.

Baldyga, J., & Bourne, J. 1999. *Turbulent Mixing and chemical Reactions*. John Wiley and Sons.

Barber, B.P., Hiller, R.A., Lofstedt, R., Putterman, S.J., & Weninger, R. 1997. Defining the unknowns of sonoluminescence. *Physical Reports*, **281**, 65–143.

Bird, R. B., Stewart, W. E., & Lightfoot, E. N. 1960. Transport phenomena. *John Wiley and sons*.

Bockris, J. O'M., & Reddy, A. K. N. 1973. *Modern Electrochemistry*, **1**.

Boistelle, R., & Astier, J.P. 1988. Crystallization mechanisms in solution. *Journal of Crystal Growth*, **90**, 14–30.

Burgess, J. 1978. *Metal Ions in Solution*. John Wiley and sons.

Chapelon, J.Y., Cathignol, D., Cain, C., Ebbini, E., Kluiwstra, J.U., Sapozhnikov, O.A., Fleury, G., Berrier, R., Chupin, L., & Guey, J.L. 2000. New piezoelectric transducers for therapeutic ultrasound. *Ultrasound in Medecine and Biology*, **26**, 595–660.

Chen, J. H., & Adelman, S. A. 1980. *Journal of Chemical Physics*, **72**(4), 2819–2831.

Chong, J. 2006. pH value-dependant growth of $\alpha - Fe_2O_3$ hierchical nanostructures. *Journal of Crystal Growth*, **291**, 353–357.

Conway, B. E. 1981. *Ionic Hydration in Chemistry and Biophysics*. Elsevier Scientific Publishing Company.

Dodds, J., Espitalier, F., Louisnard, O., Grossier, R., David, R., Hassoun, M., Baillon, F., & Lyczko, N. 2007. Some Examples and a New Segregation Model, Particle and Particle Systems Characterization. *Particle and Particle Systems Characterization*, **24**, 18–28.

Dognon, A. 1953. Les ultrasons et leurs applications. *Collection La Science Vivante*.

English, A.C., & Dole, M. 1950. Diffusion of sucrose in supersaturated solutions. *Journal of the American Chemical Society*, **72**, 3261–3267.

Enomoto, N., Sung, T-H., & Nakagawa, Z-E. 1992. Effect of ultrasonic waves on crystallization from a supersaturated solution of alum. *Journal of materiels science*, **27**(19), 5239–5243.

Gatumel, C. 1997. *précipitation du sulfate de baryum sous ultrasons : effets sur le micromélange et sur la nucléation*. Ph.D. thesis, Institut National polytechnique de Toulouse.

Gerbaud, V., Gabas, N., Blouin, J., & Laguerie, C. 1996. Nucleation studies of potassium hydrogen tartrate in model solutions and wines. *Journal of Crystal Growth*, **166**, 172–178.

Gilbert, & Merie. 1961. *Thermodynamics*. 2 edn. Mc Graw-Hill Book company.

Green, D. W., & Perry, R. H. 2008. *Perry's Chemical Engineers' Handbook (8th Edition)*. 8 edn. McGraw-Hill.

Grossier, R. 2006. *Etude expérimentale de la ségrégation d'un liquide binaire par une bulle de cavitation acoustique*. Ph.D. thesis, doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse.

Grossier, R., Louisnard, O., & Vargas, Y. 2007. Mixture segregation by an inertial cavitation bubble. *Ultrasonics Sonochemistry*, **14**, 431–437.

Hallez, L. 2009. *Caractérisation de transducteurs ultrasonores focalisés (HIFU) dédiés à la sonochimie : application à l'irradiation de polymères*. Ph.D. thesis, Université de Franche-Comté.

Harvey, E.N., & Loomis, A.L. 1928. High frequency sound waves of small intensity and their biological effects. *Nature*, **59**, 306–325.

Harvie, C.E., Moller, N., & Weare, J.H. 1984. The prediction of mineral solubilities in natural waters : The Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO_4-HCO_3-CO_3-CO_2-H_2O system to high ionic strength at 25° C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48**, 723–751.

Hassoun, M. 2003. *Criblage de paramètres influant sur la cristallisation par refroidissement d'un produit organique assisstée par ultrasons en cristallisoirs discontinu et continu*. Ph.D. thesis, Institut national Polytechnique de Toulouse.

Hemptinne, J.C., & Béhar, E. 2000. Propriétés thermodynamiques de systèmes contenant des gaz acides. *Oil and Gas Science and Technology*, **55**(6), 617–637.

Hilgenfeldt, S., Brenner, M. P., Grossman, S., & Lohse, D. 1998. Analysis of Rayleigh-Plesset dynamics for sonoluminescing bubbles. *Journal of Fluid Mechanics*, **365**, 171–204.

Hook, W. Alexander Van. 1980. The pressure coefficient of solubility for some alkali halides and its solvent isotope effect. *Fluid Phase Equilibria*, **4**, 287–292.

Hubbard, J. B., & Onsager, L. 1977. Dielectric dispersion and dielectric friction in electrolytes solution. *Journal of Chemical Physics*, **67**(11), 4850–4855.

Karapétianz, M. 1975. *Thermodynamique chimique*. Mir 1978 edn. 2, Pervi Rijski pereoulok, Moscou, I-110 : MIR Moscou.

Kaschiev, D. 2000. *Nucleation : Basic theory with applications*. Butterworths-Heinemann.

Kashchiev, D., & Rosmalen, G.M. Van. 2003. Nucleation in solutions revisited. *Crystal Research and Technology*, **38**, 555–574.

Kashchiev, D., Verdos, D., & Rosmalen, G.M. Van. 1991. Induction time and metastability limit in new phase formation. *Journal of Crystal Growth*, **110**, 373–380.

Koh, D.S.P., Khoo, K.H., & Chan, C.Y. 1985. The application of the Pitzer equations to 1-1 electrolytes in mixed solvents. *Journal of Solid State Chemistry*, 635–651.

Kordylla, A., Koch, S., Tumakaka, F., & Schembecker, G. 2008. Towards an optimized crysallization with ultrasound : Effect of solvent properties and ultrasonic process parameters. *Journal of Crystal Growth*, **310**, 4177–4184.

L.A. Crum, T.J. Mason, J.L. Reisse K.S. Suslick (Eds.). 1997. Sonochemistry and Sonoluminescence. *In : Proceedings of the NATO Advanced Study Institute on Sonoluminescence and Sonoluminescence*.

Langevin, P. 1920. *British patent specifications*.

Leeden, M.C. Van Der, kashiev, D., & Rosmalen, G.M. Van. 1992. Precipitation of baryum sulfate : induction time and the effect of an additive on nucleation and growth. *Journal of Colloid and Interface Science*, **152**(2), 338–350.

Li, H., Wang, J., Bao, Y., Guo, Z., & Zhang, M. 2003. Rapid sonocrystallization in the salting out process. *Journal of crystal growth*, **247**, 192–128.

Li, H., Zhang, Z., Tang, S., Li, Y., & Zhang, Y. 2008. Ultrasonically assisted acid extraction of manganese from slag. *Ultrasonics Sonochemistry*, **15**, 339–343.

Lide, David R. 1996. *Propreties of organic Solvents*. Taylor and Francis Ltd.

Linke, W. F. 1965. *Solubilities : inorganic and metal-organic compounds. A compilation of solubility from the periodical literature*. Vol. 2. Washington D.C : American Chem. Soc.

Loning, J.-M., Horst, C., & Hoffmann, U. 2002. Investigations on the energy conversion in sonochemical processes. *Ultrasonics Sonochemestry*, **9**, 169–179.

Louhi-Kultanen, M., Karjalainen, M., Rantanen, J., Huhtaten, M., & Kallas, J. 2006. Crystallization of Glycine with ultrasound. *International Journal of Pharmaceutics*, **321**, 23–29.

Louisnard, O. 1998. *Contibution à l'étude de la propagation des ultrasons en milieu cavitant*. Ph.D. thesis, Ecole des Mines de Paris.

Louisnard, O., & Espitalier, F. 2007. Sono-crystallization : from experimental results to microscopical interpretations. *In : 19th international Congress on acoustics, Revista de Acustica, volume 38, 3-4 (special Issue), pages ULT-09-007,1-6,Madrid,Spain, 2-7 September 2007. [on CDROM, ISBN 84-87985-12-2].*

Louisnard, O., Gomez, F., & Grossier, R. 2007. Segregation of a liquid mixture by a radially oscillating bubble. *Journal of Fluid Mechanics*, **577**, 385–415.

Louisnard, O., González-García, J., Tudela, I., Klíma, J., Sáez, V., & Vargas-Hernández, Y. 2009. FEM simulation of a sonoreactor accounting for vibrations of the boundaries. *Ultrasonics Sonochemistry*, **16**, 250–259.

Louisnard, Olivier, & Gomez, Francisco. 2003. Growth by rectified diffusion of strongly acoustically forced gas bubbles in nearly saturated liquids. *Physical Review E*, **67**(3), 036610.

Lyczko, N. 2000. *Cristallisation du sulphate de potassium*. Ph.D. thesis, École des Mines de Paris.

Lyczko, N., Espitalier, F., Louisnard, O., & Schwartzentruber, J. 2002. Effect of ultrasound on the induction time and the metastable zone width of potassium sulphate. *Chemical Engineering Journal*, **86**, 233–241.

Mandroyan, A., Viennet, R., Bailly, Y., Doche, M.-L., & Hihn, J.-Y. 2009. Modification of the ultrasound induced activity by the presence of an electrode in a sonoreactor working at two low frequencies (20 and 40 kHz). Part I : Active zone visualization by laser tomography. *Ultrasonics Sonochemistry*, **16**, 88–96.

Matsuo, H., Koga, Y., & Sawamura, S. 2001. Solubility of cesium chloride in water under high pressures. *Fluid Phase Equilibria*, **189**, 1–11.

Megriche, A. 1999. *Elaboration et caractérisation de matériaux piézo-électriques pour capteurs haute température*. Ph.D. thesis, INSA Lyon.

Mersmann, Alfons. 1994. *Crystallisation Technology Handbook*. New York : Marcel Dekker.

Mersmann, Alfons. 2001. *Crystallisation Technology Handbook*. 2nd edn. New York : Marcel Dekker.

Miladinović, J., Todorović, M., & Ninković, R. 2002. Osmotic coefficient of the $ZnSO_4$ (aq). *Chemical Thermodynamics*, **34**, 1769–1776.

Mullin, J.W. 1991. *Crystallization*. 4 edn. Butterworth-Heinemann Ltd.

Mullin, J.W. 1993. *Crystallization*. 3 edn. Butterworth-Heinemann Ltd.

Nightingale, E. R. 1959. *Jouranl of Chemical Physics*, **63**, 1381–1387.

Ouerfelli, N. 1998. *Contribution a l'étude de la viscosité et de l'autodiffusion ionique des terres rares en solution aqueuse et hydroorganique et similarite de structure avec les transuraniens à 25°C*. Ph.D. thesis, Faculté des sciences de Tunis.

Perry, R.H., & Green, D.W. 1974. *Perry's. Chemical Engineers Handbook'*. New York : McGraw Hill.

Pitzer, K.S. 1991. Ion interaction approach : theory and data correlation. *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*, 279–434.

Price, C.J. 1997. Take some solid steps to improve crystallization. *Chemical Engineering Progress*, **93**(9), 34–43.

Ratoarinoro, F., Contamine, F., Wilhelm, A.-M., Berlan, J., & Delmas, H. 1995. Power measurement in sonochemistry. *Ultrasonics Sonochemestry*, **2**, 543–547.

Ratsimba, B., Biscans, B., & Delmas, H. 1999. Sonocrystallization : The end of empiricism. *KONA Powder and Particle Journal*, **17**, 38–47.

Richards, W.T., & Loomis, A.L. 1927. The chemical effects of high frequency sound waves. *Journal of the Acoustical Society of America*, **49**, 3086–3100.

Robinson, R. A., & Stokes, R. H. 1970. *Electrolyte Solutions*. 2 edn. New York : Butterworth and Co.

Roldan-Gutiérrez, J. M., Ruiz-Jiménez, J., & luque de Castro, M. D. 2008. Ultrasound-Assisted dynamic Extraction of valuable compounds from aromatic plants and flowers as compared with steam distillation and superheated liquid extraction. *Accepted manuscript*.

Romdhane, M., Gourdon, C., & Casamatta, G. 1994. ultrasonic intensity measurement. *Ultrasonics*, **33**, 139–146.

Ruecroft, G., hipkiss, D., T.Ly, N. Maxted, & Cains, P. 2005. Sonocrystallization : the use of ultrasound for improved industrial crystallization. *Organic Process Research and Development*, **9**(6), 923–932.

Sawamura, S., Ishigami, T., Egoshi, N., Tsuchiya, M., Taniguchi, Y., & k. Suzuki. 1994. Effect of pressure on the solubilities. *High Pressure Research*, **11**, 347–353.

Shoh, A. 1988. *Ultrasound, its chemical, physical, and biological effects*. K. s. suslick edn. VCH Publishers.

Sirinivasan, R., Shirgaonkar, I.Z., & Pandit, A.B. 1995. Effect of sonication on crystal properties. *Separation Science and Technology*, **10**, 2239–2243.

Sohnel, O., & Nyvlt, J. 1988. Interpretation of crystallisation induction periods. *Journal of Colloid and Interface Science*, **123**(1), 43–50.

Storey, B.D., & Szeri, A.J. 2000. Water vapour, sonoluminescence, and sonochemistry. *Proceedings of the Royal Society*, **456**, 1685–1709.

Tai-quin, Q. 1993. Nucleation of sucrose solution by sound field. *International Sugar Journal*, **95**, 513–519.

Toegel, R., Gompf, B., Pecha, R., & Lohse, D. 2000. Does water vapor prevent upscaling sonoluminescence. *Physical Review Letters*, **15**, 3165–3168.

Veesler, S., Puel, F., & Fevotte, G. 2002. Procédés et contrôle de cristallisation pour l'btention d'une forme determinée. *In : Colloque Polymorphisme et Morphologie*. Lyon.

Virone, C., Kramer, H.J., van Rosmalen, G.M., Stoop, A.H., & Bakker, T.W. 2006. Primary nucleation induced by ultrasonic cavitation. *Journal of crystal Growth*, **294**, 9–15.

Walton, A.J., & Reynolds, G.T. 1984. Sonoluminescence. *Advances in physics*, **33**, 595–660.

Wohlgemutha, K., Kordyllaa, A., Ruetherb, F., & Schembecker, G. 2009. Experimental study of the effect of bubbles on nucleationnext term during previous termbatch cooling crystallizationnext term. *Chemical Engineering Science*, **64**, 4155–4163.

Wolynes, P. G. 1978. *Journal of Chemical Physics*, **68**, 473–483.

Yang, J., & Pitzer, K.S. 1989. The application of the ion-interaction model to multicomponent 1-1 type electrolytes in mixed solvents. *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*, **18**, 201–210.

Zhang, Z., Keppens, V., Senkov, O. N., & B.Miracle, Daniel. 2007. Elastic properties of Ca-based bulk metallic glasses studied by resonant ultrasound spectroscopy. *Materials Science and Engineering*, **471**, 151–154.

Zwanzig, R. 1963. *Journal of Chemical Physics*, **38**(1), 1603–1604.

Annexe A

Les notions de base pour les électrolytes

La connaissance des propriétés des électrolytes et de la spéciation en solution est fondamentale pour décrire et prédire les processus de partage des espèces chimiques dans les systèmes chimiques, biochimiques et géochimiques. À cela s'ajoute le phénomènes de solvatation.

Parmi ces propriétés, on cite les grandeurs de transport ionique (conductivité, mobilité, diffusion moléculaire et self-diffusion).

Les grandeurs de transport sont susceptibles de fournir des paramètres ioniques directement à partir de mesures expérimentales, via la relation de Stokes (1970) qui relie la grandeur de transport d'un ion à son rayon effectif en solution (Robinson & Stokes, 1970).

Nous verrons plus loin que la détermination du rayon hydrodynamique est nécessaire pour la modélisation via le modèle de ségrégation.

Dans ce qui suit nous définissons les grandeurs et les phénomènes qui interviennent dans le calcul de la taille des espèces ioniques.

A.0.1 Dissociation d'un composé ionique

La dissociation dans l'eau d'un composé ionique, comme le NaCl, dépend de deux facteurs.

- La cohésion du cristal est assurée par une force d'attraction électrostatique s'exerçant entre ions de signes contraires, comme l'équation (A.1) le montre.

$$F = \frac{1}{4\Pi\epsilon}\frac{qq\prime}{d^2} \tag{A.1}$$

ϵ étant la constante diélectrique (ou permittivité relative) du milieu dans lequel les charges de cation q et de l'anion q' sont placées, à une distance d l'une de l'autre. Dans le vide, et approximativement dans l'air, ϵ vaut 1, mais pour l'eau, composé polaire, ϵ= 80.

La force de cohésion du cristal ionique est donc divisée par 80 s'il est plongé dans l'eau. Dans ces conditions, les chocs exercés par les molécules d'eau peuvent arracher beaucoup plus facilement des ions.

- Lorsqu'un ion Na^+ ou Cl^- se détache du cristal, il est immédiatement enrobé d'une couche de molécules d'eau qui orientent vers lui leur pôle de signe contraire au sien

(interaction ion-dipôle). Le phénomène porte le nom général de solvatation ; c'est une hydratation si le solvant est l'eau. Le nombre de molécules de solvant qui viennent s'associer à un ion n'est pas strictement déterminé et il dépend du volume de cet ion (figure A.1).

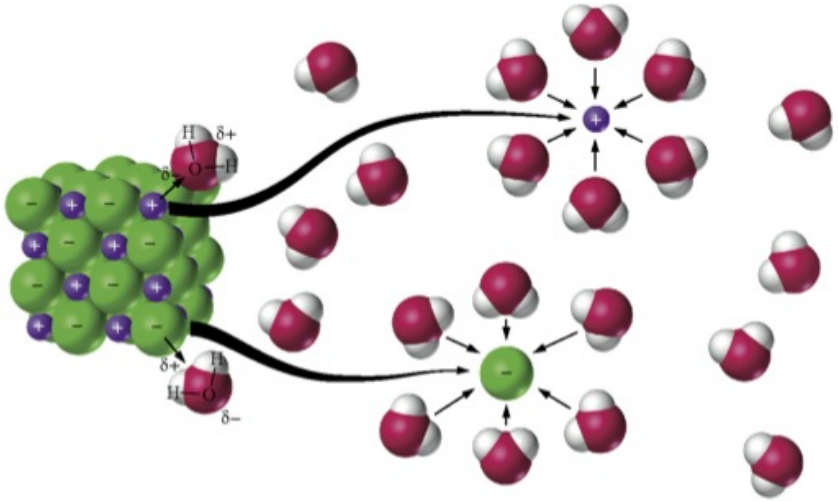

FIGURE A.1 : La solvatation des ions dans un solvant polaire (Arnaud, 1993)

D'autre part la solvatation empêche les ions de s'approcher à courte distance et de se recombiner. Par ailleurs, la formation d'un ion solvaté est exothermique. Les forces d'attraction produisent un travail qui fait perdre de l'énergie au système et le stabilise.

A.0.2 Grandeurs de transport

A.0.2.1 Mobilité

La contrainte exercée sur le système peut également prendre la forme d'un champ électrique. Les vitesses de déplacement des particules révèlent alors les caractéristiques de la mobilité des ions. À ce sujet, il convient de distinguer la mobilité absolue U' (vitesse atteinte par une particule soumise à une force unité) de la mobilité ionique U (vitesse atteinte par une particule soumise à un gradient de potentiel unité).

Ces mobilités sont liées par :

$$U' = \frac{U}{Z_c e} \tag{A.2}$$

Z_c étant le nombre de charges de la particule. Les valeurs de U peuvent être atteintes :

- soit directement, en valeur absolue (ou mieux en valeur relative par rapport à un ion de référence de mobilité connue) en mesurant la migration au moyen de la technique d'électrophorèse ;

- soit indirectement, en mesurant séparément la conductivité ionique globale de la solution et le nombre de transport (le nombre défini par la fraction de courant total transportée par une espèce ionique particulière) individuel des ions composant la solution (Ouerfelli, 1998).

A.0.2.2 Diffusion moléculaire / ionique

La mobilité U et la diffusion D sont reliées, au moins à dilution infinie, par la relation de Nernst-Einstein :

$$\frac{D_0}{U_0} = \frac{k_B T}{Z_c e} \tag{A.3}$$

qui peut être également écrite sous une autre forme, en introduisant la conductivité équivalente ionique λ^0 :

$$\frac{D_0}{\lambda^0} = \frac{k_B T}{Z_c F^2} \tag{A.4}$$

D_0, u_0 et λ^0 représentent les valeurs limites à concentration nulle.

La relation de Nernst-Einstein ou relation diffusion-mobilité permet donc, en mesurant un des paramètres U ou D, d'accéder à l'autre. Elle présente ainsi un intérêt particulier dans le cas des espèces neutres ou associations ioniques qui ne peuvent se déplacer sous l'action d'un champ électrique, mais qui peuvent diffuser. Toutefois elle n'est applicable que pour les très faibles concentrations de sels, les lois de variation avec la force ionique étant, comme nous allons le voir, différentes pour U et D. Elle permet en outre, grâce au concept de charge apparente, définie par :

$$Z_{ap} = \frac{U}{D}\frac{(K_B T)}{e} \tag{A.5}$$

qui est généralement différente de Z_c, de révéler la présence de paires d'ions.

A.0.2.3 Relation entre taille / mobilité et diffusion ionique

La loi de Stokes, nommée ainsi en l'honneur de George Stokes, est une loi liant la vitesse de chute d'une sphère dans un liquide par l'action de la gravité. Cette loi est utilisée pour calculer la vitesse de sédimentation, mesurer les viscosités des liquides, et analyser les particules en suspension.

Les grandeur U et r (rayon de la sphère) sont liées par la relation suivante (Robinson & Stokes, 1970) :

$$r = \frac{1}{6\pi\eta U} \tag{A.6}$$

où η est la viscosité.

Si U est donnée en fonction de la limite de la conductivité équivalente, l'équation devient :

$$r = \frac{Z_c F^2}{6\mathcal{N}\pi\eta^o\lambda^o} \tag{A.7}$$

Donc la relation qui relie les paramètres ioniques de transport λ^o et D^o

$$r = \frac{0,820 Z_c}{\eta^o\lambda^o} \tag{A.8}$$

Cette loi n'est valide que pour les petits ions. Pour les particules moléculaires, le rayon est donné par :

$$r = \frac{k_B T}{6\pi\eta^o D} \tag{A.9}$$

Cette loi dite relation de Stokes-Einstein est également applicable pour les espèces moléculaires de petite taille.

A.0.2.4 Tailles des ions

– Rayons de Stokes :

Les relations de Stokes et de Stokes-Einstein relient les paramètres ioniques de transport λ^o et D^o, directement accessibles par l'expérience, au rayon de Stokes r de l'entité migrante ou diffusante par la relation :

$$r = \frac{0,820 Z_c}{\eta^o \lambda^o} = \frac{0,732\, 10^{-17} T}{D^o \eta^o} \tag{A.10}$$

Si l'ion, excepté les cas de K^+, Ag^+, Cl^-, Br^-, I^- et NO_3^- (pour lesquels la loi de Stokes est du reste inapplicable), les valeurs obtenues pour r sont supérieures à celles des rayons cristallins correspondants et montrent bien que le cation se déplace entouré d'un certain nombre de molécules d'eau (Robinson & Stokes, 1970).

Avant de calculer ce nombre, il convient d'effectuer certaines corrections afin que les conditions de validité d'application de la loi soient pleinement remplies, particulièrement dans le cas des petits ions.

Pour élargir la validité de la loi de Stokes, Nightingale (1959) a établi un procédé de calibration essentiellement basé sur les hypothèses émises auparavant par Stokes. Il suppose que tous les cations ne sont pas hydratés, et cela lui permet d'établir une courbe donnant les rayons de Stokes (corrigés) en fonction des rayons de Stokes apparents qui a une limite finie quand r tend vers zéro. À partir des rayons de Stokes qui viennent d'être discutés, les nombres d'hydratations peuvent être estimés sur de simples considérations de géométrie en attribuant à l'hydratation la différence entre le volume de l'ion hydraté et celui de l'ion nu. Le volume de la couche d'hydratation correspondant à r (corrigé) est donné par :

$$V_S = \frac{4}{3}\pi(r^3 - r_c^3) \tag{A.11}$$

en admettant que le rayon cristallin r_c de l'ion est proche de son rayon en solution par suite de l'effet comparable des pressions internes. Connaissant, par ailleurs, le volume effectif des molécules d'eau dans la couche d'hydratation V_h, on déduit le nombre total d'hydratation h (le nombre de mole d'eau) :

$$h = \frac{V_S}{V_h} \tag{A.12}$$

Cette équation nécessite le choix d'une valeur appropriée de V_h. Notons, qu'il faut tenir compte des espaces vides dans la répartition des molécules d'eau autour de l'ion et de l'effet de son champ électrique qui est responsable d'un arrangement plus compact des molécules d'eau dans la couche d'hydratation.

En outre, un problème supplémentaire provient de ce que la viscosité locale n'est pas nécessairement la viscosité de l'eau : les effets de champ ionique produisent également des modifications de la fluidité locale, en rompant l'équilibre entre les liaisons hydrogène. Ces effets sont plus ou moins compensés par ceux dits de relaxation diélectrique subie par les molécules d'eau laissées derrière l'ion en déplacement.

Ces effets de structure locale du solvant à proximité de l'ion ont d'ailleurs été pris en considération dans les traitements théoriques de la mobilité d'un ion présentés par Chen & Adelman (1980) (approche macroscopique) ou Wolynes (1978) (approche microscopique, moléculaire). Ces derniers rappellent que la compréhension de données de transport ioniques limites a longtemps reposé sur l'un des deux mécanismes simplifiés suivants : Dans le premier, les molécules de solvant immédiatement adjacentes à l'ion sont liées de façon rigide à la particule chargée (hypothèse pouvant conduire à des prédictions en désaccord avec l'expérience), ce qui accroît son rayon hydrodynamique et diminue sa mobilité (loi de Stokes).

Le second dit modèle de friction diélectrique a été développé notamment par Zwanzig (1963) puis Hubbard & Onsager (1977) en ignorant la solvatation.

Néanmoins, il a été vérifié par Stokes que la loi (A.10) est correcte au coefficient $\frac{1}{6\pi}$ près, pour les ions fortement hydratés. Conway (1981) remarque d'ailleurs qu'elle donne l'ordre de grandeur correct des rayons ioniques hydrodynamiques.

– L'ion hydraté (aquo) :

Tout ion simple M^{n+} introduit dans une solution aqueuse non complexante, modifie la structure environnante en orientant les molécules d'eau considérées comme des dipôles électriques. Il en résulte de ces interactions ion-dipôles une entité ionique hydratée appelée ion aquo et notée M_{aq}^{n+}. Selon la densité de charge de l'ion, c'est-à-dire le rapport de sa charge à sa surface, l'effet d'orientation aura une portée plus ou moins importante. Il pourra s'étendre aux molécules d'eau situées au-delà d'une première couche de 2,8 à 3 $\mathring{A}$ d'épaisseur autour de la surface de l'ion. Selon le modèle généralement admis (Bockris & Reddy, 1973), deux (ou trois) régions différentes peuvent être distinguées autour de l'ion en solution très diluée (C < 0,1 M). Par exemple, pour un électrolyte de type 1 : 1, les

valeurs de C sont plus faibles pour des charges plus élevées (figure A.2) :

- Une couche primaire A (ou sphère d'hydratation interne) comprenant les molécules d'eau placées dans le voisinage immédiat de l'ion (avec lequel elles interagissent directement), orientées radialement dans le champ ionique et participant au mouvement de translation de l'ion (figure A.2).

- Une couche secondaire B (ou sphère d'hydratation externe) dont les molécules d'eau ne peuvent prendre part à la structure normale de l'eau (structure de compromis) ; elles interagissent avec la sphère interne par la liaison hydrogène. Le volume de cette couche B varie fortement avec la nature du cation : important pour les petits ions de charge élevée et faible ou négligeable pour les gros cations monovalents (figure A.2).

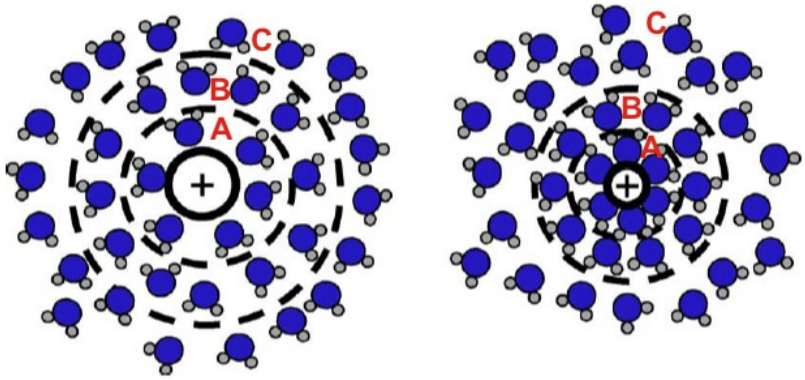

FIGURE A.2 : Les sphères d'hydratations dans le cas d'un petit ion et d'un grand ion (Tansel 2006)

On peut aussi considérer une région désordonnée C enveloppant les zones A et B ordonnées et dont la structure n'est pas encore tout à fait celle de l'eau pure ; quoiqu'il en soit, le modèle de l'ion en solution est un modèle dynamique : les molécules d'eau se déplacent entre les régions A et B à des vitesses caractéristiques de l'ion, du solvant et des conditions expérimentales (Burgess, 1978).

– Nombre d'hydratation - Nombre de coordination :

Le modèle de l'ion aquo tel qu'il vient d'être décrit implique une distinction nette entre les molécules d'eau internes (A) et externes (B + C). En fait, dans certaines situations, la distinction est plutôt délicate. Il pourrait, par exemple, y en avoir 6 aux extrémités d'un octaèdre (ou d'un prisme trigonal) et 2 ou 3, légèrement plus distantes, mais à peine plus proches des molécules d'eau de la seconde couche d'hydratation.

Le nombre d'hydratation est conventionnellement défini comme étant le nombre de molé-

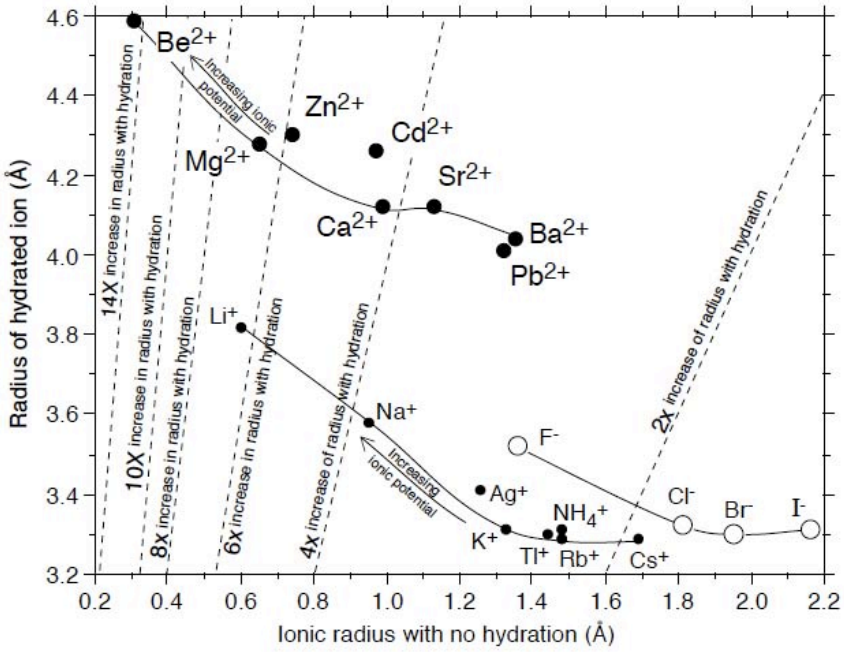

FIGURE A.3 : La variation du rayon hydraté présentée par Conway (1981)

cules d'eau associées à l'ion dans la solution. Cependant comment distinguer les molécules d'eau qui sont simplement géométriquement coordinées à l'ion, en tant que proches voisins, de celles qui, en moyenne dans le temps, sont de quelque manière associées physiquement ou chimiquement à l'ion ? De plus, comme le champ électrique dans le voisinage d'un ion chute continuellement à mesure que la distance croît, n'est-il pas quelque peu arbitraire de considérer certaines molécules d'eau associées à l'ion et d'autres non ?

Bockris & Reddy (1973) considère le nombre d'hydratation comme étant le nombre effectif de molécules d'eau liées de façon permanente à l'ion, l'ion nu et les molécules d'eau ainsi liées formant une entité cinétique. Il observe, pour les ions monovalents, un certain accord entre les valeurs déduites de mesures de compressibilité, d'entropies, de volumes molaires apparents, de mobilités... dans la mesure où, selon l'auteur, ces méthodes déterminent le nombre d'hydratation primaire qu'il oppose au concept vague et asymptotique du nombre d'hydratation totale.

Le nombre d'hydratation varie avec la méthode expérimentale utilisée pour son estimation (Burgess, 1978). Par exemple, la spectroscopie R.M.N. donne, pour les cations dont les échanges entre les molécules d'eau sont suffisamment lents, le nombre de ces molécules situées dans la couche interne A (les molécules d'eau libres et hydratantes ne donnent des signaux distincts que si le temps de séjour des molécules d'eau dans la sphère d'hydratation d'un ion diamagnétique est supérieur à 10^{-4} s). D'un autre côté, les méthodes basées sur le

déplacement des ions aquo à travers le liquide donnent une indication des molécules d'eau qui se déplacent réellement avec l'ion ; de telles estimations incluent quelques molécules d'hydratation secondaire (couche B) en plus de celles directement adjacentes à l'ion dans la couche d'hydratation primaire A. Il est également probable que, pour certaines techniques, la valeur déduite pour le nombre d'hydratation dépend non seulement de la nature (charge, rayon,...) du cation, mais aussi des conditions expérimentales utilisées (température, force ionique, ...) susceptibles d'affecter la couche externe de l'ion aquo.

La signification du concept du nombre d'hydratation doit enfin être considérée en relation avec le nombre de coordination (CN), c'est à dire le nombre de molécules d'eau qui peuvent être placées en contact avec l'ion. Le nombre de coordination peut être défini ou calculé pour la plupart des arrangements géométriques simples : tétraédrique (CN = 4), octaédrique (CN = 6)... . Ce nombre n'est pas seulement théorique, mais expérimental. Il a été mesuré sur des structures cristallines qui ont retenu les ions aquo. Toutefois, des difficultés surgissent avec les ions multivalents (pour lesquels on peut estimer que 8 molécules d'eau pourraient être situées sur les faces d'un octaèdre à des distances légèrement supérieures à celles d'un arrangement à 6 molécules d'eau) et avec les très petits ions.

– Comparaison entre rayons de Stokes et rayons hydratés :

Les données des rayons déjà mentionnés sont présentées dans le tableau A.1. La figure A.3 montre la différence entre les rayons hydratés et non hydratés. D'après ce tableau, on remarque que les valeurs des rayons hydratés sont plus élevées que celles relatives aux rayons de Stokes. Les cations bivalents présentent un rayon hydraté plus grand que celui des cations monovalents.

Table A.1 : Comparaison entre rayons de Stokes et rayons hydratés (Conway, 1981)

Ions	Rayons de Stokes (Å)	Rayons hydratés (Å)
Zn^{2+}	3,49	4,30
Ba^{2+}	2,90	4,02
K^{+}	1,25	3,31
NH_4^{+}	1,84	3,58
SO_4^{2-}	2,25	3,00