

Modèle statistique pour l'étude mésoscopique du phénomène de sel rampant.

Baptiste Guilleminot

Mars 2025

Table des matières

1	Introduction	2
2	Les différents modèles physique	3
2.1	Energies de liaisons et probabilités	3
2.2	Instabilité des petits cristaux	3
2.3	Joint de grain	3
2.4	Concentration	3
3	Structure du code	4
3.1	Explication de l'algorithme	4
3.2	Une heuristique pour le calcul des distances	5
3.3	Les différentes classes et leurs rôles	6
4	Résultats de la simulation	6
4.1	Rendue graphique	6
4.2	Taille des cristaux	6
5	Conclusion	7

Résumé

La simulation décrite dans cet article a pour but de comprendre la cristallisation du sel proche du ménisque. Cette étude va se concentrer sur la taille des cristaux et des aspects plus qualitatifs sur les différents "types" de cristaux. L'algorithme est inspiré de celui de Metropolis.

Abstract

The main goal of the simulation is to model the crystallisation of salt near the meniscus. The study will focus on the size of crystals and more qualitative aspects on the types of crystals. The algorithm is largely inspired by the Metropolis method ;

1 Introduction

Dans le cadre du French Physicist's Tournament (FPT), nous avons étudié le phénomène de sel rampant. Ce phénomène a lieu lorsqu'on laisse un bâton dans une solution de saumure. En effet, le sel ne va pas juste cristalliser dans le récipient mais va aussi remonter sur le bâton comme on peut le voir sur la figure 1. Le phénomène apparaît à cause des étapes suivantes : lorsque l'on plonge la tige dans la solution de saumure, un ménisque va se former. Au niveau de ce ménisque, on a une grande surface pour peu de volume, l'évaporation va donc faire monter la concentration en sel ce qui favorise la cristallisation. Ces cristaux vont venir s'accrocher au verre et une première rangée va apparaître.



FIGURE 1 – Image du sel cristallisant en remontant sur une tige en verre.

Cette première "rangée" de cristaux va créer des capillaires ce qui va permettre à l'eau de remonter et de faire un nouveau ménisque un peu plus haut comme représenté sur la figure 2. Une nouvelle rangée va pouvoir se créer et ainsi de suite.

La question du FPT portait principalement sur l'étude macroscopique du phénomène. Cependant, après avoir regardé la hauteur et l'évolution de la masse, nous sommes arrivés à des questions qui demandaient une étude mésoscopique. C'est dans le cadre de cette étude que la

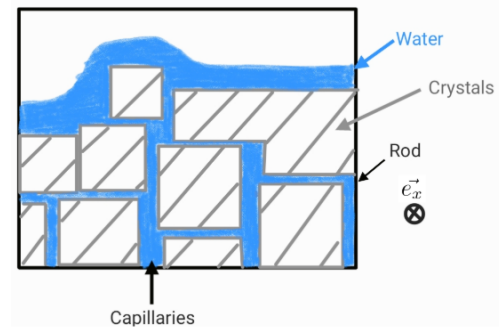


FIGURE 2 – Schéma des cristaux et des capillaires.

simulation présentée entre en jeu. L'objectif est de pouvoir comprendre et prévoir la taille des cristaux en utilisant seulement des grandeurs microscopiques (énergie de liaison...). L'objectif est d'abord d'essayer de reproduire les données expérimentales de la figure 3.

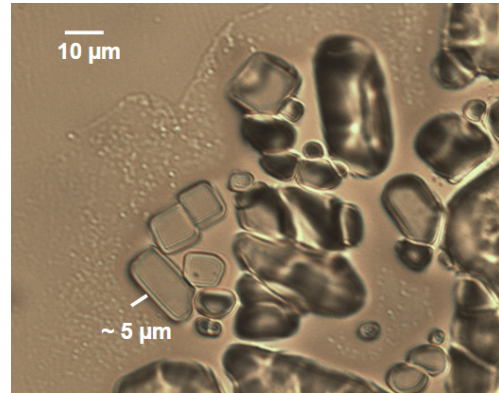


FIGURE 3 – Image au microscope optique de la cristallisation au niveau du ménisque.

Pour cela, je me suis inspiré de l'algorithme de Metropolis pour créer un algorithme qui peut partir des énergies microscopiques pour arriver à une solution. Les détails de l'algorithme seront présentés dans la partie 3.1. Avant cela, on va voir les différents phénomènes à prendre en compte dans notre simulation. Cela sera fait dans la partie 2.

2 Les différents modèles physique

Dans cette partie, nous allons explorer les différents phénomènes physiques qui, une fois regroupés, permettent d'expliquer le sel rampant. Le premier modèle donnera une loi de probabilité dépendant du nombre de liaisons. On verra ensuite comment des problèmes d'instabilité des petits cristaux modifient cette loi. Enfin, on parlera de comment ces cristaux peuvent évoluer et, en particulier, se recoller.

2.1 Énergies de liaisons et probabilités

Pour cette partie, on va considérer un volume V de l'espace où il n'y a pour l'instant pas de sel cristallisé. On cherche la probabilité que ce volume cristallise. On suppose que la probabilité de cristalliser respecte une loi de Boltzmann. On a alors $P \propto \exp \frac{-E}{E_{thermique}}$. Or ici, l'énergie évoluerait comme $E = -(N + N_S)E_l$ où N est le nombre de liaisons dans le volume, N_S est le nombre de liaisons au niveau de la surface et E_l est l'énergie d'une liaison NaCl. La partie $-NE_l$ est commune à tout volume donc elle sera traitée avec la normalisation. De plus, on a $E_{thermique} = Nk_B T$. Au final, on a :

$$P \propto \exp \frac{N_S E_l}{Nk_B T} \quad (1)$$

Si le volume est un cube de côté dx , que la longueur d'une liaison est l et s'il y a n cotées commun avec un ancien cristal, on va avoir $N = N_S \times \frac{dx}{l} \times n$. On finit donc avec :

$$P \propto \exp \frac{nlE_l}{dxk_B T} \quad (2)$$

On a maintenant une première loi de probabilité. Cette loi est cependant très peu précise et on va venir la corriger. Une première correction vient de la concentration réellement nécessaire pour cristalliser et de la diffusion.

2.2 Instabilité des petits cristaux

En condensation, il est possible de montrer que la pression de vapeur saturante dépend la taille de la goutte qui condense (phénomène régit par l'équation de Kelvin). Il est possible de montrer (voir [1]) que l'on a une équation équivalente dans le cadre de la concentration :

$$\frac{C_{sat}^r}{C_{sat}^\infty} = \exp \frac{2\gamma V_m}{rRT} \quad (3)$$

où on a γ la tension entre le fluide et le cristal, V_m la masse molaire, r la dimension caractéristique du cristal et R la constante des gaz parfaits.

Maintenant que l'on a cette deuxième loi, on peut venir modifier la loi de la probabilité. On va en fait avoir :

$$\tilde{P} \propto P \times \exp \frac{-2\gamma V_m}{rRT} \quad (4)$$

2.3 Joint de grain

Si on considère un volume qui est compris entre deux cristaux déjà existants, toutes les liaisons ne vont pas se former. Il peut alors se former un joint de grain. Le joint de grain va donc diminuer l'énergie de liaison. Afin de simplifier le problème, on va supposer que ces liaisons en moins sont toutes placées au niveau de la surface du volume considéré. On a alors $E_l \rightarrow E_l(1 - A)$ où A est une fonction de l'angle entre les vecteurs de bases des réseaux des deux cristaux. Selon [2], on a :

$$A \approx \theta(0.23 - \ln \theta) \quad (5)$$

Cela pour θ entre 0 et 25°. On vient ensuite recoller par morceaux pour obtenir la courbe de la figure 4.

2.4 Concentration

On va aussi avoir besoin d'un modèle pour la concentration. En effet, si un cristal devient assez gros et est proche d'un petit cristal, le petit cristal ne sera plus assez stable et va se dissoudre. On remarque qu'avec les tailles de cris-

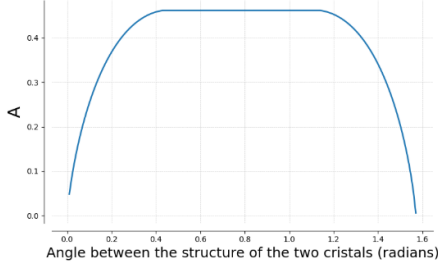


FIGURE 4 – Variations de A en fonction de θ entre 0 et $\frac{\pi}{2}$

taux que l'on cherche à modéliser, on a $\frac{C_{sat}^r}{C_{sat}} \approx 1.02$. On va donc s'intéresser à des distances plus faibles que les distances caractéristiques du système. On va donc pouvoir supposer que la hauteur du film d'eau est constante et est donnée par h et que $z\partial_z \ll 1$.

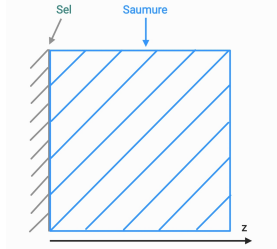


FIGURE 5 – Schéma pour les notations pour l'étude de la concentration.

On se place dans le cas d'une zone avec de l'eau et un cristal de taille infinie (voir figure 5). On cherche la concentration à une distance z du cristal. Pour cela, on commence par faire un bilan de masse. On suppose l'incompressibilité et on ajoute le terme de perte lié à l'évaporation $\frac{J}{\rho h}$ où $[J] = kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ est une constante mesurée expérimentalement. On a alors :

$$\partial_z v_z = \frac{J}{\rho h} \implies v_z = \frac{J}{\rho h} z \quad (6)$$

On a ici utilisé la condition au bord $v_z(z=0) = 0$. On utilise alors l'équation de diffusion : $\partial_z(cv_z) = D\partial_z^2 c$ où D est la constante de diffusion. On peut alors utiliser l'équation trouvée

ci-dessus et en négligeant le terme en $z\partial_z$, on a :

$$\partial_z^2 c = \frac{J}{\rho h D} c \implies c = C_{sat}^\infty \exp \frac{z}{z_D} \quad (7)$$

Où $z_D \approx 180 \mu m$ est une distance de diffusion qui va dépendre de l'épaisseur h du cristal. Si on regroupe ceci avec l'instabilité, on obtient que la distance pour que la concentration soit suffisamment importante pour que des petits cristaux puissent exister est d'environ $5 \mu m$ ce que l'on peut observer sur la figure 3.

Je n'ai malheureusement pas eu le temps de mettre en place la méthode permettant de traiter ce phénomène mais le modèle est quand même intéressant pour comprendre une limite de la version actuelle de la simulation.

3 Structure du code

Dans cette partie, nous allons explorer comment les modèles physiques ont été mis en place dans le code. Pour cela, on va commencer par dérouler tout l'algorithme puis on regardera plus en détail une heuristique choisie pour estimer des distances. Enfin, une explication rapide de l'organisation du code sera donnée.

3.1 Explication de l'algorithme

La première chose à faire est de trouver une façon de représenter l'espace. Pour cela, j'ai fait le choix d'utiliser un réseau. Le réseau du NaCl est carré ce qui donne aux cristaux des formes de parallélépipèdes, je choisis donc un réseau carré de côté dx pour chaque case. On observe aussi expérimentalement qu'il n'y a qu'une seule épaisseur de cristal, je me place donc à deux dimensions. La taille du réseau donnée par n_x et n_y ainsi que le pas dx peuvent être changés selon les simulations mais la forme globale du réseau est fixée. On pourra voir un schéma sur la figure 6.

La première étape est de mettre de côté toutes les cases du réseau qui peuvent cristalliser, c'est-à-dire toutes celles où il y a de l'eau pour l'instant. On vient ensuite compter le nombre de cô-

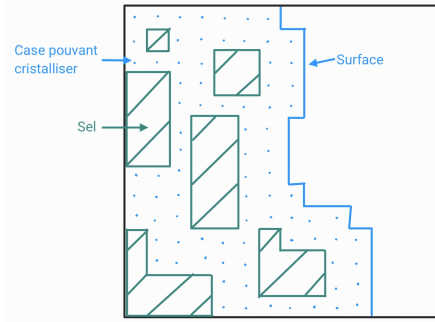


FIGURE 6 – Schéma pour l'explication du fonctionnement de l'algorithme.

tés communs avec des cristaux déjà existants, on surveille la présence d'un joint de grain et on estime la taille des cristaux mis en jeu. Tout cela va nous permettre d'obtenir la probabilité qu'une case cristallise durant ce pas de temps en utilisant les formules données dans la partie 2. On pourrait normaliser cette probabilité à 1 mais il faudrait alors passer plusieurs fois à chaque pas de temps car il y a potentiellement assez de sel disponible pour que plusieurs cases cristallisent. Ce nombre de cases k dépend de l'évaporation selon $k = \frac{JKC}{\rho M} \times \frac{dt}{dx}$ où J est une constante d'évaporation, K est le nombre d'éléments à la surface, C est la concentration en sel, ρ est la masse volumique de la solution et M est la masse volumique d'un cristal de sel. Afin de simplifier la partie informatique, on ne va pas fixer dt mais $\frac{k}{K}$ dans la simulation.

Une fois que l'on a nos "probabilités" de cristalliser à chaque case, on vient tirer des nombres au hasard pour trouver les cases qui vont en effet cristalliser. Il serait ici intéressant de faire plusieurs fois chaque tirage. En effet, cette méthode fonctionne car on suppose que l'on est dans un système quasi-statique, il serait donc possible d'explorer l'espace des phases à chaque pas de temps et d'utiliser un algorithme de Metropolis. Le problème est que cela fait exploser le temps de calcul. On vient donc se limiter à un seul tirage en espérant que les valeurs statistiques resteront correctes, surtout si on a finalement le temps de faire plusieurs simulations.

Une fois que les cases choisies sont cristallisées, on estime les distances à un cristal pour toutes les cases avec de l'eau. On ne cherche pas la distance avec le cristal le plus proche mais plutôt celui avec le rapport taille sur distance le plus élevé. En effet, c'est à la fois ce cristal qui va créer la concentration la plus faible et celui qui va pousser le ménisque le plus loin. Cette estimation de la distance sera discutée en profondeur dans la prochaine sous-partie.

On vient enfin supprimer les cristaux qui sont trop instables et ajuster la surface pour respecter les distances liées au ménisque. Cela vient boucler un "pas de temps", on peut alors recommencer toutes ces étapes.

3.2 Une heuristique pour le calcul des distances

On a remarqué dans la sous-partie précédente qu'il est nécessaire d'estimer la distance par rapport à un cristal. Pour cela, une solution serait de faire des boucles pour chaque case et d'estimer toutes les distances. Cette méthode serait exacte mais prend beaucoup trop de temps. On va donc utiliser une autre méthode.

A chaque fois qu'une case devient un cristal, on part de cette case et on se déplace de proche en proche en ajoutant une distance dx à chaque pas. On fait cela jusqu'à trouver des cases qui sont plus proches d'un autre cristal que de celui où on est parti.

Cette méthode n'est pas exacte pour plusieurs raisons :

- On ne prend pas en compte les directions quand on ajoute les distances.
- Si le cristal grossit dans une autre direction, la condition qui arete la file est modifié mais on ne vient pas tout recalculer.

Il serait possible de résoudre le premier problème en venant calculer la distance à la case venant de cristalliser à chaque fois. Cependant, les erreurs sur les paramètres expérimentaux sont du même ordre que cette approximation donc je ne me suis pas compliqué la tâche.

Le deuxième problème peut être réglé en recalculant les distances tout autour du cristal et

pas juste au niveau de la case qui vient d'être modifiée. Or, cela vient faire exploser le temps de calcul et je n'arrive plus à faire tourner la simulation sur mon ordinateur. Je me limite donc à l'heuristique donnée ci-dessus.

3.3 Les différentes classes et leurs rôles

Pour comprendre le code, le mieux est sûrement de partir de la classe *Reseau* qui est la base du code. Dans cette classe, l'outil principal est le tableau *tab* qui contient l'information pour chaque case de l'espace. Ce tableau est à 1 dimension, l'organisation pour pouvoir le traiter comme un tableau 2D est effectuée avec la classe *Site*. En particulier, cette classe gère les conditions au bord qui sont prises périodiques dans la direction y et sortant sur une case par défaut avec de l'eau dans l'autre direction.

Ce tableau est composé d'objets de la classe *Case* qui permet d'organiser l'information en chaque point de l'espace. Une partie de cette information est le type de la case. Ce type vient distinguer s'il y a de l'air (-2), de l'eau (-1) ou un cristal (>0). Pour les cristaux, le numéro utilisé correspond en fait à la place dans le vecteur *cristaux* qui contient tous les cristaux présents dans la simulation.

Ces cristaux sont des objets issus de la classe *Cristal*. Cette classe permet de regrouper toutes les cases composant un cristal et de garder des informations importantes comme l'orientation.

Pour pouvoir lire et comprendre le code en faisant le parallèle avec les étapes de la sous-partie 3.1, il faut partir de la méthode *pas de temps* et dérouler le code.

Au moment de lancer le code, il est faut paramétrer la simulation avec les variables globales du fichier *main*. En plus des différentes dimensions de la simulation, il faut choisir si on veut voir la simulation se faire en temps réel (*visualisation = true*) ou si on veut récupérer les données et les exploiter à posteriori avec le fichier python *Rendue.py* (*visualisation = false*).

4 Résultats de la simulation

4.1 Rendue graphique

Un premier résultat attendu est plutôt qualitatif. On observe sur les images au microscope (figure 3) trois parties. Une première avec le ménisque et des cristaux de taille inférieure au micromètre puis des cristaux plus gros mais bien distincts et enfin les joints de grain se forment et on se retrouve avec une zone où seul de petits capillaires restent (sûrement là où les cristaux ont des structures "mal" orientées).

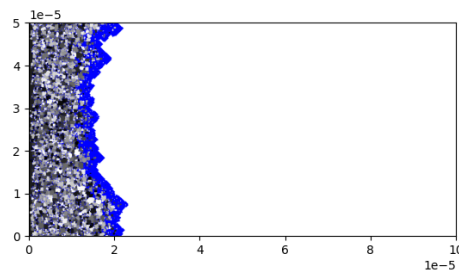


FIGURE 7 – Les axes sont en mètres. On a ici une image issue de la simulation, une vidéo est disponible dans le dossier Data.

Sur la simulation, on a bien ces trois zones mais les dimensions ne sont pas exactement les mêmes. On passe plus vite de l'une à l'autre et on n'observe pas la zone vide dû à l'effet Kelvin. Cela est normal, je n'ai pas eu le temps de remettre en place cette partie du code.

4.2 Taille des cristaux

La distribution en taille des cristaux obtenue dans la simulation est donnée dans la figure 8.

Je n'ai malheureusement pas eu le temps de développer un système permettant d'obtenir la distribution expérimentale. Je ne peux donc parler qu'en termes d'ordre de grandeur. Les cristaux observés expérimentalement ont des tailles

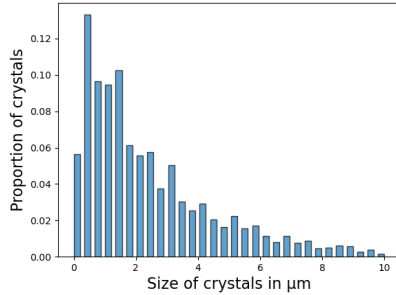


FIGURE 8 – Distribution en taille des cristaux.

comprises entre 1 et 20 μm ce qui est un peu plus grand que les résultats de la simulation.

Ces résultats paraissent tout de même convenables en considérant les approximations prises dans les modèles considérés.

5 Conclusion

Ces premiers résultats sont encourageants. On est capable de retrouver les grandes caractéristiques du phénomène dans la simulation ce qui est une première étape. Les dimensions ne correspondent pas encore exactement mais cela est sûrement dû au fait qu'un certain nombre de phénomènes identifiés n'ont pas encore été inclus dans la simulation. L'instabilité des petits cristaux et les énergies liées au changement du nombre d'interfaces ne sont en effet pas encore présentes.

De plus, il serait une bonne chose de tester différents pas dx afin de vérifier l'indépendance des résultats par rapport à ce paramètre informatique arbitraire. Cela demande malheureusement de faire de grandes simulations que mon ordinateur ne supporte pas très bien.

En dehors de ces ajouts, il faut maintenant que je me concentre sur l'extraction des données expérimentales afin de pouvoir mieux comparer. Pour cela, j'aimerais créer un système extrayant la taille des cristaux directement depuis les images au microscope. J'aimerais aussi comparer la tortuosité et la taille des capillaires dans la

partie plus loin du front, sûrement avec des outils propres aux fractales (dimension de boîte...).

Même si la partie simulation est très bien avancée, il reste donc du travail, autant expérimental que théorique et informatique. Le projet nous tenant à cœur, on a décidé de prendre cela à bras le corps avec l'équipe de l'université de Strasbourg avec pour objectif d'écrire un article.

Remerciements

Je tiens à remercier toutes les personnes qui mettent en place le FPT ce qui nous donne l'occasion de travailler sur ce genre de sujet, en particulier Claire Marrache-Kikuchi, Philippe Gondret et Maxime Varese qui encadrent l'équipe de Saclay. Je tiens également à remercier Thimothé Herbeau avec qui j'ai fait les expériences et travaillé sur la théorie derrière ce sujet.

Je remercie également Félix Faisant et Nouari Kebaili pour m'avoir aidé dans l'écriture de ce code, en particulier pour la mise en place d'un tableau 2D efficace.

Références

- [1] Ashutosh Sharma. Equilibrium and dynamics of evaporating or condensing thin fluid domains : Thin film stability and heterogeneous nucleation. *Langmuir*, 1998.
- [2] W.T.Read. Dislocations in crystals. *university library*, 1953.