

Forme optimale pour la congélation des hydrogels

Rapport de Stage de L3

Noé Daniel*

ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE

Sous la supervision de **Lila Seguy, Suzie Protière et Axel Huerre.**

Stage réalisé à l'Institut JEAN LE ROND D'ALEMBERT

Juin – Juillet 2024



Département
de Physique
École normale
supérieure



Abstract

Les dynamiques de congélation de l'eau, connues sous le nom de problèmes de STEFAN, présentent des défis complexes, aussi bien théoriquement qu'expérimentalement. Ce stage se concentre sur un problème de STEFAN bidimensionnel en explorant la congélation d'hydrogels. Motivés par des similarités avec l'optimisation géométrique pour l'imbibition d'un capillaire par un fluide, notre but est de déterminer la géométrie optimale qui minimise le temps de congélation total d'un volume donné d'hydrogel. Au travers d'une analyse théorique et d'une vérification expérimentale, nous explorons différentes géométries pour aboutir aux congélations les plus rapides

The freezing dynamics of water, known as STEFAN problems, present complex challenges in both theoretical and experimental contexts. This internship focuses on a two-dimensional STEFAN problem by exploring the freezing process of hydrogels. Motivated by similarities with shape optimization to reduce the wicking time in capillaries, our aim is to determine the optimal geometry that minimizes the total freezing time for a given volume of hydrogel. Through a combination of theoretical analysis and experimental validation, we explore various geometric configurations to find the fastest freezing time.

Mots-clés : Congélation, diffusion thermique, optimisation

*. Si besoin de me contacter : noe.daniel@ens.psl.eu

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier particulièrement mes tuteurs : LILA SEGUY, SUZIE PROTIÈRE et AXEL HUERRE pour m'avoir épaulé tout le long de ce stage en me donnant un très bel avant-goût de la recherche en physique expérimentale. Merci aussi à P. VAN DE VELDE pour m'avoir permis d'utiliser ses travaux comme base de réflexion et pour ses éclaircissements.

Au-delà, je voudrais aussi remercier l'institut Jean le Rond d'Alembert pour m'avoir accueilli et celles et ceux que j'ai pu rencontrer en 501 ou en Salle Savart.

Table des matières

1 Une première approche expérimentale	3
1.1 Présentation du dispositif expérimental	3
1.2 Crée l'hydrogel	4
1.3 Quelle allure pour le front de congélation?	4
2 Premières observations expérimentales.	4
2.1 Influence de la surface de contact au substrat	5
2.2 Vers un temps de congélation minimal?	5
2.3 Conclusions expérimentales avec deux types de profils.	6
2.4 Analyse de l'évolution temporelle du front	6
2.5 Une légère extension du volume	6
3 Expressions analytiques des temps de congélation	7
3.1 Expression générale du temps de congélation	7
3.2 Qu'en est-il des différents profils?	8
3.3 Des limitations dans les hauteurs h_t accessibles?	8
4 Confrontation entre théorie et expérience	8
4.1 Les résultats	8
4.2 Que dire du profil exponentiel?	9
4.3 Peut-on conclure sur une forme optimale? Les lois de puissance.	9
4.3.1 Rapport $h_t/h < 1$	9
4.3.2 Rapport $h_t/h > 1$	9
4.3.3 Que dire de ces choix?	10
5 Annexe	12
5.1 Analyse d'image pour l'évolution du front	12
5.2 Expression du temps de congélation	13
5.3 Profil optimum avec le <i>Lagrangien</i>	13
5.4 Rapport h_t/h maximal accessible par z^α	14

Introduction

En 2016, PIERRE VAN DE VELDE, ancienement stagiaire à l'université d'Oxford, s'est intéressé aux géométries optimales pour minimiser le temps d'imbibition d'un fluide dans des capillaires souvent désigné par l'appellation *wicking time* [2, 8]. Durant ce stage, nous allons essayer de réaliser une démarche quelque peu similaire en étudiant la géométrie optimale minimisant le temps de congélation d'un hydrogel.

Les dynamiques de congélation et de changement de phase à l'échelle macroscopique restent des sujets de recherche actuels depuis de nombreuses années. Bien que des problèmes unidimensionnels aient été largement étudiés comme celui du Lac de

STEFAN, les études bidimensionnelles ou tridimensionnelles restent rares.

Si l'analogie entre thermique et micro fluidique semble assez intuitive, les démarches expérimentales restent complexes. En effet, la majorité des tentatives de résolution des problèmes de congélation demeurent mathématiques ou numériques et peu expérimentales.

Toutefois, depuis quelques années, la dynamique de congélation d'une goutte d'eau et l'évolution de son front de glace est connue [6, 7]. Reste à savoir ce qu'il en est des systèmes macroscopiques avec des tailles de l'ordre du centimètre.

A cette complexité, les hydrogels offrent des solutions adaptées. Composés d'une matrice de polymère pouvant contenir une quantité très importante d'eau, ils conservent les propriétés d'un solide bien que 99% de leur masse soit de l'eau [1]. En plaçant un hydrogel sur un substrat de température inférieure à 0° C, il est possible d'obtenir une congélation unidirectionnelle d'un système compa-

rable à de l'eau avec une géométrie singulière et modulable.

Notre démarche sera la suivante : réaliser des observations expérimentales permettant de valider ou non un modèle donnant le temps de congélation t_c d'un hydrogel selon sa forme pour ensuite obtenir les géométries qui minimisent t_c .

1 Une première approche expérimentale

1.1 Présentation du dispositif expérimental

On étudiera des hydrogels 3D axisymétriques donc, on se restreint à une étude en 2D dans le plan (r, z) avec une congélation le long de l'axe z (FIG 2).

Pour pouvoir congeler unidirectionnellement nos hydrogels, on utilise un substrat en cuivre que l'on place à une température inférieure à 0° C. Sachant que l'on souhaite atteindre des températures dépassant les -100° C tout en réalisant des expériences relativement courtes, le substrat est placé dans un cristallisoir et refroidi par azote liquide. (FIG. 1a)

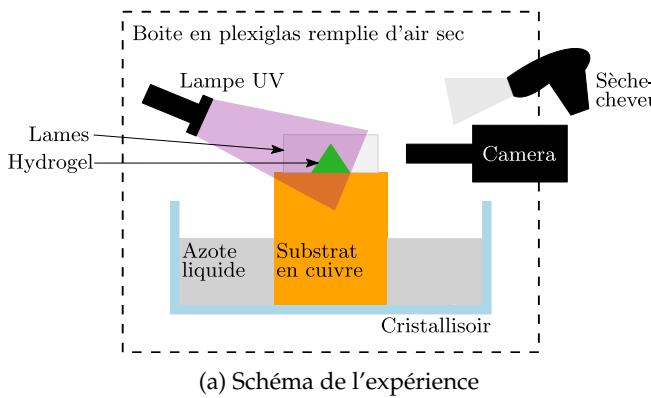
Pour éviter que l'humidité présente dans la salle de manipulation donne lieu à du givre au niveau du substrat, on place le cristallisoir et le cylindre de cuivre dans une boîte transparente en plexiglas. On prend soin de créer une ouverture pour laisser entrer l'azote liquide et de l'air sec afin d'éliminer l'humidité et ainsi le risque d'apparition de givre.

Les hydrogels seront préparés avec une concentration à 2% d'Agar dans de l'eau fluorescente. Un

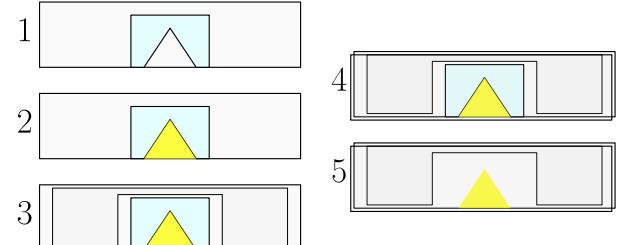
support de maintien en plexiglas a été conçu à la découpeuse laser pour que les hydrogels 2D placés sur des lames de microscope tiennent droit et maintiennent un contact uniforme avec le substrat. (FIG. 1a).

En outre, l'évolution du front de glace est relevée par analyse vidéo via un Nikon D800 et un objectif 105mm, f 2.8. Les relevés de température sont effectués par un thermocouple placé au niveau du substrat. Le mélange gélifié ne fluoresce pas lorsqu'il est en phase solide (congelé) et permet donc de distinguer nettement à la vidéo la démarcation eau/glace en ajoutant une lumière UV face à l'hydrogel. Expérimentalement, seule la partie encore liquide de l'hydrogel sera fluorescente. (FIG 3, 4)

Enfin, pour éviter la buée ou le givre des faces extérieures du plexiglas, un sèche-cheveux est ajouté au dessus de la caméra afin de maintenir une bonne visibilité tout au long de l'expérience.



(a) Schéma de l'expérience



(b) Préparation de l'hydrogel

FIGURE 1 – (a) Schéma 2D de l'expérience. On notera de plus que le substrat est relié à un thermocouple. Le schéma est largement inspiré de celui réalisé dans [6]. (b) Étapes de préparation de l'hydrogel une fois la solution prête.

- 1) On place le moule en silicone sur une lame.
- 2) On ajoute le gel encore liquide.
- 3) On place une petite pièce de plastique appelée "spacer" de même épaisseur que l'hydrogel et le silicone afin de ne pas le détériorer durant l'étape suivante.
- 4) On referme avec une deuxième lame jusqu'à solidification.
- 5) On retire le moule en enlevant une lame puis on remet la lame.

1.2 Créer l'hydrogel

L'étude menée par PIERRE VAN DE VELDE [8] a montré que le profil exponentiel présentait un optimum pour le temps d'inhibition. Nous allons donc en premier lieu étudier des géométries exponentielles et coniques (voir TABLE 1, FIGURE 2) pour tenter de valider ou d'invalider cette conjecture.

Pour réaliser de tels hydrogels, on crée au préalable

Profil	$a(z)$
Rectangulaire	$a_0, \quad 0 \leq z \leq h$
Conique	$a_0(1 + \beta z), \quad 0 \leq z \leq h$
Quadratique	$a_0(1 + \mu z^2), \quad 0 \leq z \leq h$
Puissance α	$a_0(1 + \mu_\alpha z^\alpha), \quad 0 \leq z \leq h$
Exponentiel	$a_0 \exp(\lambda z), \quad 0 \leq z \leq h$

TABLE 1 – Exemple de différents profils

1.3 Quelle allure pour le front de congélation ?

La théorie de STEFAN montre que dans le cas 1D, le front est parfaitement horizontal [4]. Plusieurs études montrent qu'hors du cas 1D, le front est elliptique [5]. Pour simplifier notre étude et les calculs relatifs à la condition de STEFAN, nous souhaiterions un front horizontal.

des moules en silicium d'épaisseur $20\mu m$ dans un pochoir plastique ou les formes sont réalisées avec la découpeuse laser. Une fois ces moules effectués, on les emprisonne entre deux lames de microscope et on y introduit le gel à $T \geq 70^\circ C$ encore liquide qui se gélifie à mesure qu'il refroidit en adoptant la forme du moule. (FIG 1B).

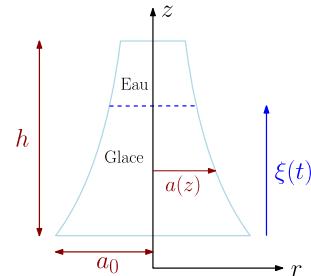
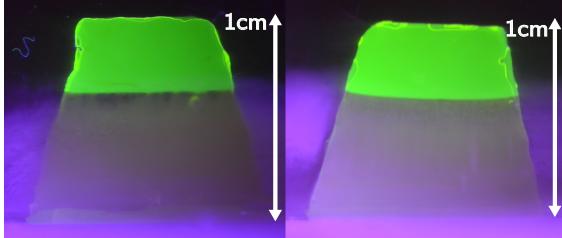
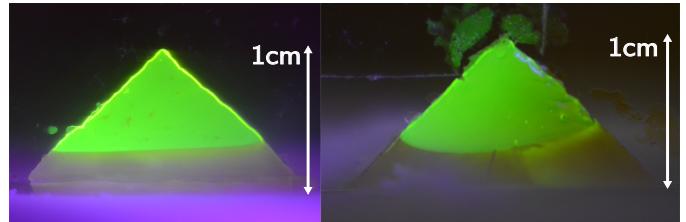


FIGURE 2 – Hydrogel décrit par son profil.

Avec une lame, lors de l'expérience, le front reste elliptique mais en insérant l'hydrogel entre deux lames de microscope, le front devient horizontal comme on peut le voir sur la FIGURE 3. Les pertes thermiques liées au contact avec le verre jouent en notre faveur pour obtenir un tel front.



(a) Observations pour un cône tronqué $T = -80^\circ C$



(b) Observations pour un cône parfait $T = -80^\circ C$

FIGURE 3 – La zone verte fluorescente est la partie encore liquide de l'hydrogel, la zone transparente est la partie congelée de l'hydrogel. Pour (a) et (b) : à gauche : hydrogel entre deux lames; à droite : hydrogel sur une lame. Pour (a) et (b) les deux photos correspondent à deux expériences avec des conditions de température et de géométrie identiques.

2 Premières observations expérimentales.

Les vidéos capturées par la caméra sous lampe UV permettent de suivre précisément l'évolution de la congélation en distinguant la zone fluorescente (liquide) de la zone transparente (solide) (voir FIGURE 4).

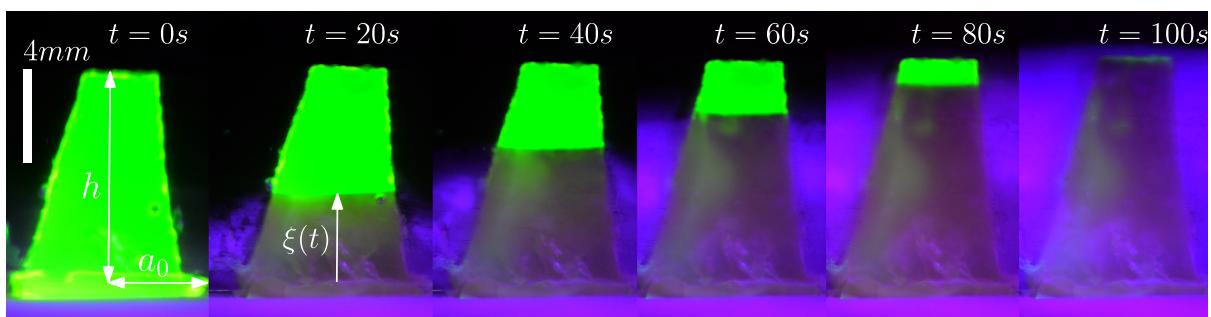


FIGURE 4 – 6 photographies à intervalles réguliers pendant la congélation d'un cône de hauteur $h_t = 9,8mm$.

2.1 Influence de la surface de contact au substrat

On mesure t_c le temps total de congélation d'un hydrogel et en considérant des hydrogels coniques de même aire (équivalent du volume en 2D) de hauteur maximale $h = 1\text{cm}$ fixée mais de demi-base a_0 variable (voir FIGURE 2), on vérifie que la surface (ou ligne) de contact a_0 a un rôle majeur.

Plus notre hydrogel conserve une faible hauteur et plus sa surface de contact avec le substrat est élevée, plus rapide en sera la congélation (voir FIGURE 5). Le cas limite étant de considérer $h \rightarrow 0$ et $a_0 \rightarrow +\infty$ tout en gardant la conservation du volume de l'hydrogel.

2.2 Vers un temps de congélation minimal?

L'objectif de ce stage est de trouver à superficie fixée pour une gamme d'hydrogels et à surface de contact avec le substrat donnée, la géométrie qui permet de minimiser le temps de congélation noté t_c . Ces contraintes peuvent s'exprimer avec l'équation (1).

$$A = \int_0^h a(z)dz \quad \text{et} \quad a(z=0) = a_0 \quad (1)$$

On compare les géométries de congélation à un rectangle de hauteur h et de demi-base a_0 . Il est observé que lorsque la hauteur de l'hydrogel dépasse 1 cm ou que la température du substrat T_0 est inférieure à -50°C , les temps de congélation deviennent anormalement longs en raison de la cryosuccion. Ce phénomène entraîne un afflux d'eau vers la zone de congélation, augmentant la quantité à solidifier et prolongeant ainsi la durée totale de congélation. La cryosuccion peut également induire des structures poreuses, créant des poches d'air qui isolent thermiquement certaines parties de l'hydrogel, ralentissant la propagation de la congélation [9].

Pour éviter ces effets, on fixe une hauteur de référence à $h = 7\text{ mm}$ avec $a_0 = 4\text{ mm}$. Les profils exponentiels et coniques étudiés ont la même aire $A = a_0 h$ et la même surface de contact a_0 , mais des hauteurs h_t différentes. L'étude est menée à $T_0 = -110^\circ\text{C}$ pour assurer une congélation rapide.

Les contraintes sur l'aire, h_t , et a_0 déterminent de manière unique chaque profil (TABLE 1, FIG 6). Pour le profil exponentiel, λ est obtenu via l'équa-

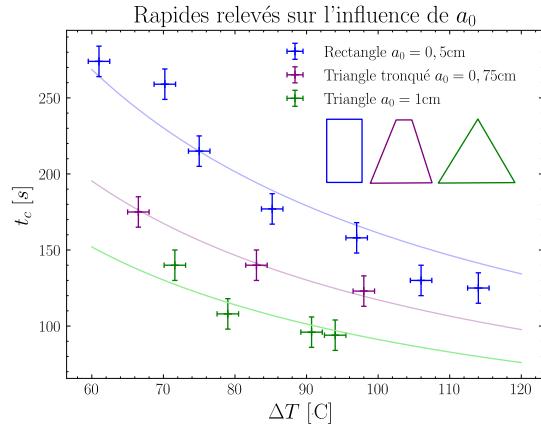


FIGURE 5 – Temps de congélation pour différents hydrogels avec A et h identiques mais a_0 qui varie. Les courbes en trait plein sont des fits en $1/\Delta T$. On verra en 3.1 que $t_c \sim 1/\Delta T$

tion (2), tandis que β pour le cône est déterminé par l'équation (3).

$$h = \frac{1}{\lambda} [\exp(\lambda h_t) - 1] \quad (2)$$

$$h = h_t + \frac{\beta h_t^2}{2} \quad (3)$$

Seul le profil exponentiel permet de choisir librement $h_t \in \mathbb{R}^{*+}$ grâce à son caractère surjectif et sa capacité d'ajustement à l'aire de référence tout en augmentant h_t . Les autres profils, comme le cône, sont limités ; pour ce dernier, h_t doit être compris entre $[0, 2h]$. Ces limitations seront discutées en 4.3.

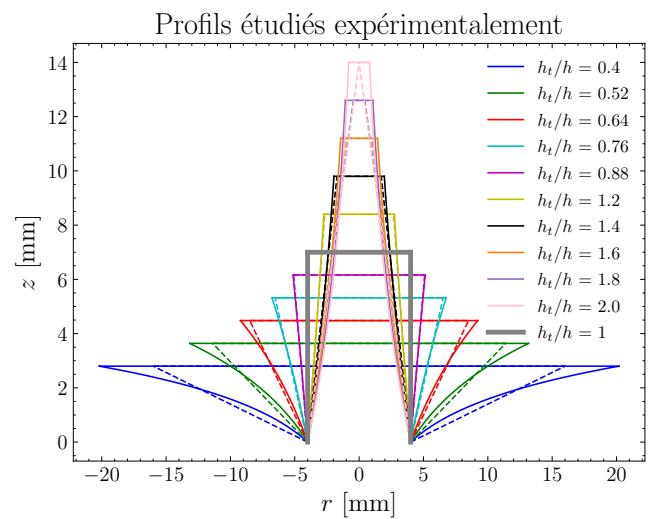


FIGURE 6 – Les profils exponentiels et coniques respectivement en trait plein et pointillés. En trait gris et épais est représenté le rectangle référence.

2.3 Conclusions expérimentales avec deux types de profils.

On note à nouveau : t_c le temps de congélation final de l'hydrogel en fonction de la hauteur maximale du gel h_t . Les résultats expérimentaux (FIG 7) montrent que plus h_t augmente, plus t_c est grand. C'est ce à quoi on pouvait s'attendre mais à hauteur h_t donnée, l'hydrogel conique congèle plus vite que l'hydrogel exponentiel et ce dans toute la gamme h_t accessible aux cônes ($h_t \in]0, 2h]$).

On notera que le comportement des derniers points pour de hauteurs $h_t \geq 1\text{cm}$ peut être influencé par la cryosuccion.

2.4 Analyse de l'évolution temporelle du front

La congélation de l'hydrogel est filmée à 30 images par seconde. Les vidéos converties en séquences d'images sont ensuite analysées avec *ImageJ*. Le processus est détaillé en Annexe 5.1. On accède ainsi à la courbe $\xi = f(t)$ avec précision (FIG 8a).

Le modèle 1D de STEFAN prédit une évolution du front en $\xi(t) \sim t^{1/2}$. Vérifions si nos profils suivent une telle loi de puissance (FIG 8b). Les résultats sont plutôt satisfaisants avec des évolutions proches de celle de la racine carrée du temps, caractéristique d'un processus diffusif.

En réalité, l'évolution théorique du front dans le cas 1D est plus complexe et est donnée par $h(t) =$

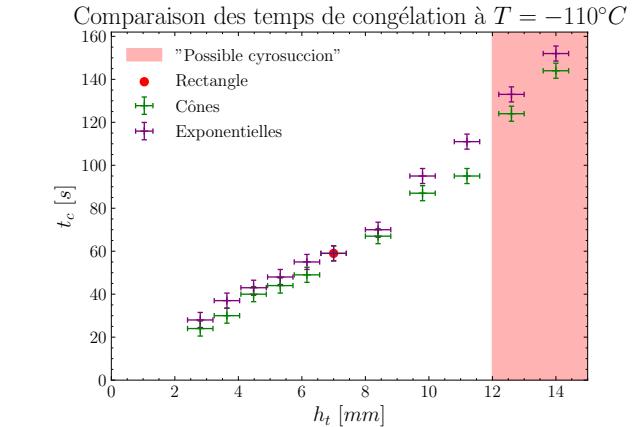


FIGURE 7 – Valeurs des temps de congélation t_c en fonction de la hauteur maximale de l'hydrogel h_t et de sa géométrie, pour le substrat à $T = -110^\circ\text{C}$

$\sqrt{4\alpha^2 D_g t}$ où D_g est le coefficient de diffusion de la phase solide et α est solution de l'équation transcendante (4) [6] où St est le nombre de STEFAN défini par : $St = \frac{c_{p,g}(T_F - T_0)}{L_{\text{fusion}}}$.

$$St = \sqrt{\pi} \alpha e^{\alpha^2} \operatorname{erf}(\alpha) \quad (4)$$

L'allure de l'évolution des fronts entre la théorie 1D et le profil rectangulaire est similaire à une normalisation près (FIG 8c) : le temps de congélation théorique est presque deux fois inférieur à celui trouvé expérimentalement. Toutefois, la tendance est extrêmement satisfaisante.

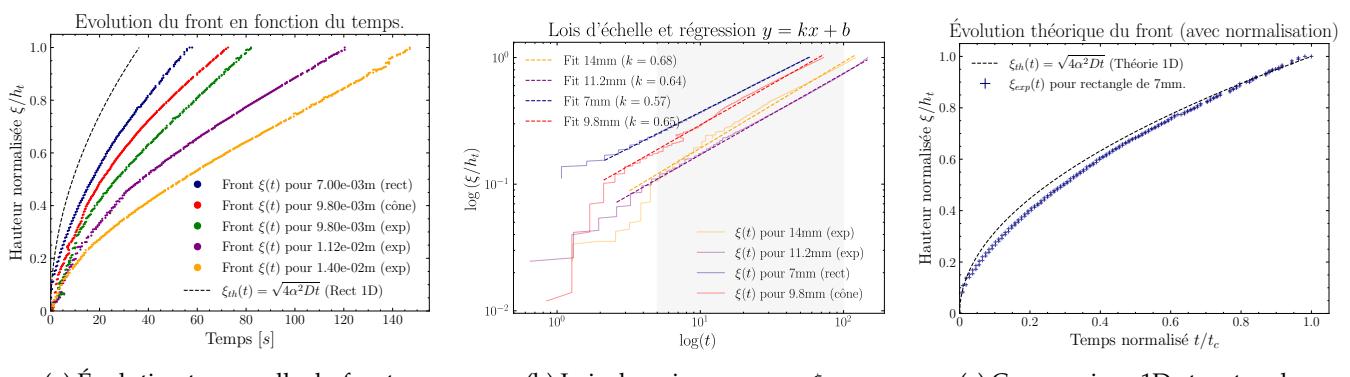


FIGURE 8 – Mesures réalisées avec le substrat à $T = -110^\circ\text{C}$ (a) Évolution du front de glace pour différents hydrogels et l'allure théorique avec le problème de STEFAN 1D. Chaque évolution a été normalisée par sa hauteur maximale h_t qui varie selon les profils. (b) Espace $\log-\log$ avec plusieurs évolutions temporelles de $\xi(t)$ pour obtenir les lois $\xi(t) \sim t^k$. (c) Allure du front $\xi(t)$ dans le cas 1D théorique et pour un rectangle (2D) : le cas le plus proche de la théorie 1D.

2.5 Une légère extension du volume

Le rapport des masses volumiques de la glace et de l'eau est de l'ordre de : $\frac{\rho_{\text{glace}}}{\rho_{\text{eau}}} \simeq 0,93$. Ainsi, il est commun d'observer une augmentation d'environ

10% du volume lors de la congélation d'un certain volume d'eau.

Ce phénomène se produit lors de la congélation de l'hydrogel et a pu être mis en évidence grâce aux vidéos. En calculant le nombre de pixels constituant l'hydrogels avant sa congélation et après, on obtient le pourcentage d'extension de volume. L'expérience donne une moyenne autour des 7-8% ce qui est cohérent avec ce qui a notamment été relevé dans les travaux de L. SEGUY (*Thèse à l'Université de Paris*).

Toutefois, cette valeur n'est pas de 9,3% puisque l'hydrogel n'est pas composé d'eau à 100% mais reste un polymère composé très majoritairement d'eau. De plus, la fluorescéine ajoutée à l'eau pour créer un gel dont le front ressort à la lumière UV

modifie légèrement la densité.

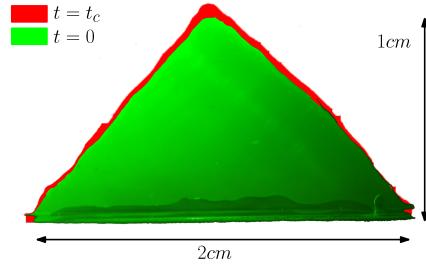


FIGURE 9 – Volume gagné pendant la congélation sur deux captures d'écran, le volume gagné est en rouge.

3 Expressions analytiques des temps de congélation

3.1 Expression générale du temps de congélation

Comme on a pu l'aborder précédemment, ce problème est proche de raisonnements déjà effectués sur des capillaires [2,8]. La loi de FOURIER fera analogie à la loi de DARCY et le flux thermique au débit.

Considérons une approche quasi-stationnaire de sorte que le flux thermique linéaire ne dépende pas de z et soit donné par :

$$\varphi = a(z) \times \dot{\xi}(t) \quad (5)$$

La densité de courant thermique dans la phase aqueuse étant négligeable devant celle de la phase solide, la loi de FOURIER donne :

$$\frac{\varphi}{a(z)} = -\lambda_g \frac{\partial T}{\partial z} \quad (6)$$

Le substrat est assimilé à un thermostat de température T_0 et au niveau de l'interface en $z = \xi(t)$, la température est celle de fusion de la glace. Donc $T(z = 0, r, t) = T_0$ et $T(z = \xi(t), r, t) = T_F = 0^\circ\text{C}$. On note $T_F - T_0 = \Delta T$

La condition à l'interface (horizontal) eau/glace est donnée par l'équation de STEFAN :

$$\rho_g L_{\text{fusion}} \dot{\xi}(t) = \lambda_g \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)_{\xi^-(t), r, t} - \lambda_l \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)_{\xi^+(t), r, t}$$

En utilisant la condition de STEFAN et la loi de FOURIER, on obtient le temps total de congélation t_c de l'hydrogel donné par l'équation (7). Les détails de calcul sont données en Annexe 5.2.

$$Dt_c \equiv D_{\text{th}} \text{St} t_c = \int_0^h \left\{ a(\xi) \int_0^\xi a^{-1}(z) dz \right\} d\xi \quad (7)$$

Avec $D_{\text{th}} = \frac{\lambda_g}{\rho_g c_{p,g}}$ le coefficient de diffusion thermique classique et $\text{St} = \frac{c_{p,g} \Delta T}{L_{\text{fusion}}}$ le nombre de STEFAN. On retrouve donc un problème diffusif comme dans le cas des capillaires. [2,8]

On voit qu'à profil fixé, t_c évolue comme $1/\Delta T$. On effectue donc des mesures à différents T pour un même profil rectangulaire pour vérifier ce résultat (FIG 10) et l'accord est satisfaisant.

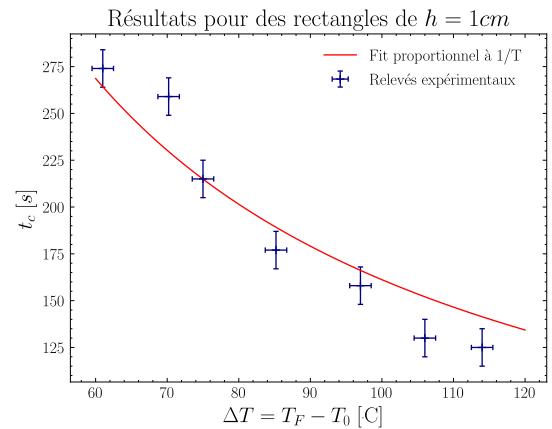


FIGURE 10 – Évolution des temps de congélation pour un même profil ($h = 1\text{cm}$, $a_0 = 5\text{m}$) à différentes températures de substrats.

Remarquons aussi que lorsqu'on considère un profil constant de la forme $a(z) = a_0$, on obtient : $Dt_c = \frac{h^2}{2}$. Ainsi la hauteur de pénétration de la glace croît comme $h \sim t^{1/2}$. On vient donc de montrer l'analogie thermique de la loi de BELL-CAMERON-LUCAS-WASHBURN (BCLW) pour les capillaires qui énonce que la longueur de pénétration L d'un fluide dans un capillaire évolue en $L \sim t^{1/2}$ [2,3,8].

Peut-on trouver un optimum ?

Comme précisé au début de notre étude, il s'agit de trouver un profil $a(z)$ qui minimise le temps

de congélation final t_c pour une superficie fixée et un contact avec le substrat identique, c'est-à-dire même surface de contact. La contrainte avait déjà été formulée avec (1).

3.2 Qu'en est-il des différents profils ?

On reprend la démarche expérimentale où notre profil de référence sera un rectangle de demi-largeur a_0 et de hauteur h . Tous les profils auront donc même aire : $A = a_0 h$. Grâce à la formule 7, on accède analytiquement aux temps de congélation des différents profils.

Le profil exponentiel a temps de congélation donné par (8), le conique avec (9) et le quadratique grâce à (9). Les paramètres λ, β, μ figurent TABLE 1.

Par un calcul d'optimisation Lagrangienne (*en annexe 5.2*), la solution optimale devrait être de la forme : $a(z) = a_0 \exp(\lambda z)$, ce qu'avait trouvé P. VAN DE VELDE [8].

On notera qu'il est particulièrement intéressant que le temps de congélation de tels profils ne dépende pas de la surface de contact a_0 . Cela met en évidence qu'il n'y a en réalité qu'un seul paramètre de contrôle qui est la hauteur de l'hydrogel.

Enfin, peu de cas $a(z)$ sont solubles analytiquement. Seuls les profils z , z^2 et \exp seront étudiés analytiquement. Pour les autres, on utilise une intégration numérique.

$$Dt_{c,exp} = -\frac{h_t}{\lambda} + \frac{1}{\lambda^2} [\exp(\lambda h_t) - 1] \quad (8)$$

$$Dt_{c,cone} = \frac{1}{2\beta^2} (1 + \beta h_t)^2 \ln(1 + \beta h_t) - \frac{1}{4\beta^2} [(1 + \beta h_t) - 1] \quad (9)$$

$$Dt_{c,quad} = \frac{-\mu h_t^2 - 2 \log(1 + \mu h_t^2) + 2\sqrt{\mu} h_t (\mu h_t^2 + 3) \arctan(\sqrt{\mu} h_t)}{6\mu} \quad (10)$$

3.3 Des limitations dans les hauteurs h_t accessibles ?

Comme on l'avait brièvement évoqué précédemment, les profils coniques ne permettent d'accéder qu'à des hauteurs h_t telles que $h_t \in]0, 2h]$. Par la suite, on utilisera des hauteurs normalisées h_t/h . Cette limitation n'est pas propre aux cônes, elle existe pour toutes les lois de puissance z^α avec un rapport h_t/h maximal accessible qu'on notera $\Theta_\alpha \equiv h_{t\alpha}/h$.

Cette valeur maximale $h_{t\alpha}$ correspond à la première racine du profil $a(z) = a_0(1 + \mu_\alpha z^\alpha)$. Car sinon pour $h_t > h_{t\alpha}$, les bordures droites et gauches s'entre-lacent. Avec les calculs de 3.1, on détermine précis-

ément Θ_α . Les rapides calculs sont laissés en annexe 5.4. On aboutit à :

$$\Theta_\alpha = \frac{\alpha + 1}{\alpha} \geq 1 \quad (11)$$

Ainsi, peu-importe la loi z^α choisie, on pourra toujours créer un hydrogel avec ce profil pour des hauteurs $h_t \leq h$ i.e. ($h_t/h \leq 1$) (donc des profils croissants). Ces limitations sont importantes pour l'expérimentateur qui n'est pas libre de choisir son rapport h_t/h librement.

4 Confrontation entre théorie et expérience

4.1 Les résultats

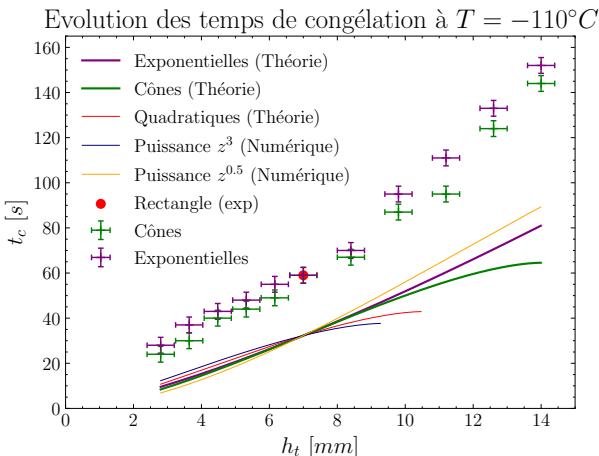
Avec les expressions des temps de congélation (9, 8), on peut obtenir l'allure de $t_{c,\text{cône}}$ et $t_{c,\text{exp}}$ en fonction de h_t . C'est ce que l'on représente sur la figure 11a. La théorie s'aligne avec l'expérience et prédit un temps de congélation plus rapide pour les cônes que pour les exponentielles.

L'écart entre les valeurs théoriques et expérimentales (FIG 11a) est non négligeable et s'explique par les pertes dues au plaques, l'hypothèse de thermostat parfait pour le substrat ou encore le flux constant. Toutefois, lorsque l'on normalise, la tendance reste très convaincante comme on peut le

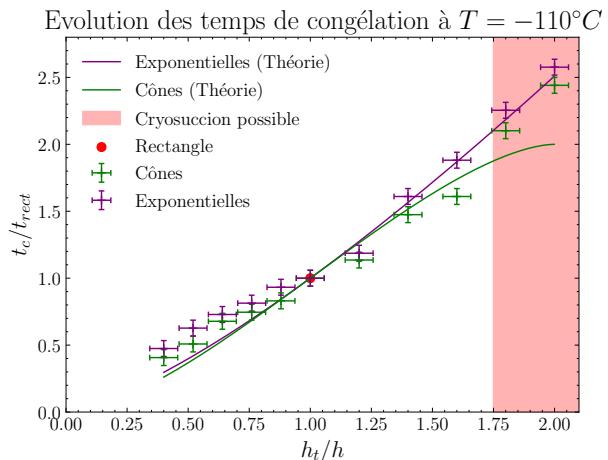
voir sur la figure 11b.

L'accord théorie/expérience assure la pertinence de notre modèle qui nous permettra ensuite d'explorer d'autres profils.

Les résultats peuvent paraître surprenants puisque l'optimisation sous contrainte annonçait que le profil exponentiel constituait un optimum. Cependant, en regardant les profils en z^α (FIG 11a), on s'aperçoit qu'il est possible d'atteindre des durées de congélation à la fois plus rapides et plus longues que l'exponentielle.



(a) Sans normalisation



(b) Théorie et expérience

FIGURE 11 – (a) Évolution de t_c selon h_t et les profils Ecart non négligeable entre la théorie et l’expérience (27s d’écart pour le rectangle par exemple). (b) Temps de congélation normalisé en fonction des hauteurs normalisées des profils. Pour les valeurs expérimentales, la normalisation en ordonnées est faite par rapport au temps de congélation du rectangle obtenu lors des expériences ($\approx 59s$). Cependant, pour les valeurs théoriques, celle-ci est faite par rapport au temps de congélation du rectangle théorique ($\approx 32s$).

4.2 Que dire du profil exponentiel ?

Le profil exponentiel ne peut donc pas être un minimum ou un maximum global car des familles de profils mettent ce résultat en défaut. Pourquoi ce profil apparaît-il à l’issue de l’optimisation sous contraintes ?

Premièrement, le profil exponentiel peut simplement constituer un optimum local dans l’ensemble des familles de profils. On aurait simplement exploré plusieurs profils qui ne sont pas au voisinage des profils exponentiels dans l’espace des profils.

Dans une autre mesure, cela serait lié au caractère surjectif de la fonction $\exp : \mathbb{R}^+ \rightarrow \mathbb{R}^{+*}$. En effet, si les profils en z^α sont contraints au niveau des rapports h_t/h accessibles Partie (3.3.), le profil exponentiel peut ajuster très fortement sa courbure ce qui lui permet de satisfaire n’importe quelle contrainte d’aire à n’importe quelle hauteur maximale h_t .

Il est alors légitime de penser que l’optimisation nous renvoie ce profil pour s’assurer “au moins” de l’existence d’un profil qui satisfait les contraintes pour des valeurs quelconques de h et h_t .

4.3 Peut-on conclure sur une forme optimale ? Les lois de puissance.

Nous avons pris le parti pris de n’étudier qu’une certaine gamme de profils durant ce stage, à savoir : exponentiels, coniques, rectangulaires et loi de puissances. Comme on a pu le constater en 4.1, pour minimiser au maximum t_c , il faut considérer le rapport h_t/h le plus bas possible.

Que faire si l’expérimentateur est limité dans son choix de h_t/h ou bien souhaite une hauteur h_t donnée ?

4.3.1 Rapport $h_t/h < 1$

Dans le cas où l’expérimentateur souhaite concevoir l’hydrogel (respectant (1)) de hauteur h_t avec $h_t/h < 1$, les observations montrent qu’il doit choisir un profil en loi de puissance z^α avec $\alpha < 1$ et α aussi petit possible que possible. (FIG 12a, b)

La figure 12b nous montre aussi que seules les lois de puissance z^α avec $\alpha \geq 1$ ont un temps de congélation inférieur à celui du profil exponentiel sur toute la plage $h_t/h \in]0, 1]$.

4.3.2 Rapport $h_t/h > 1$

Dans le cas où l’expérimentateur souhaite concevoir un hydrogel de hauteur h_t telle que $h_t/h > 1$, ce dernier devra souvent choisir une loi de puissance.

Les observations de la figure 12c nous indiquent qu’à rapport h_t/h choisi, le profil qui semble minimiser le temps de congélation serait la loi de puissance α telle que $\Theta_\alpha = h_t/h$. Connaissant l’expression liant Θ_α à α , on obtient la puissance optimale pour un rapport $h_t/h > 1$. On peut donc tracer la courbe du temps minimal t_c obtenu avec la puissance optimale prise à chaque valeur de h_t/h (FIG 12d).

Le zoom sur la figure 12c met en évidence que seules les puissances $\alpha \geq 1$ sont meilleures que l’exponentielle sur toute leur plage $h_t/h \in [1, \Theta_\alpha]$. Toutefois, pour tout $\alpha \geq 1$, $\Theta_\alpha \leq 2 = \Theta_1$.

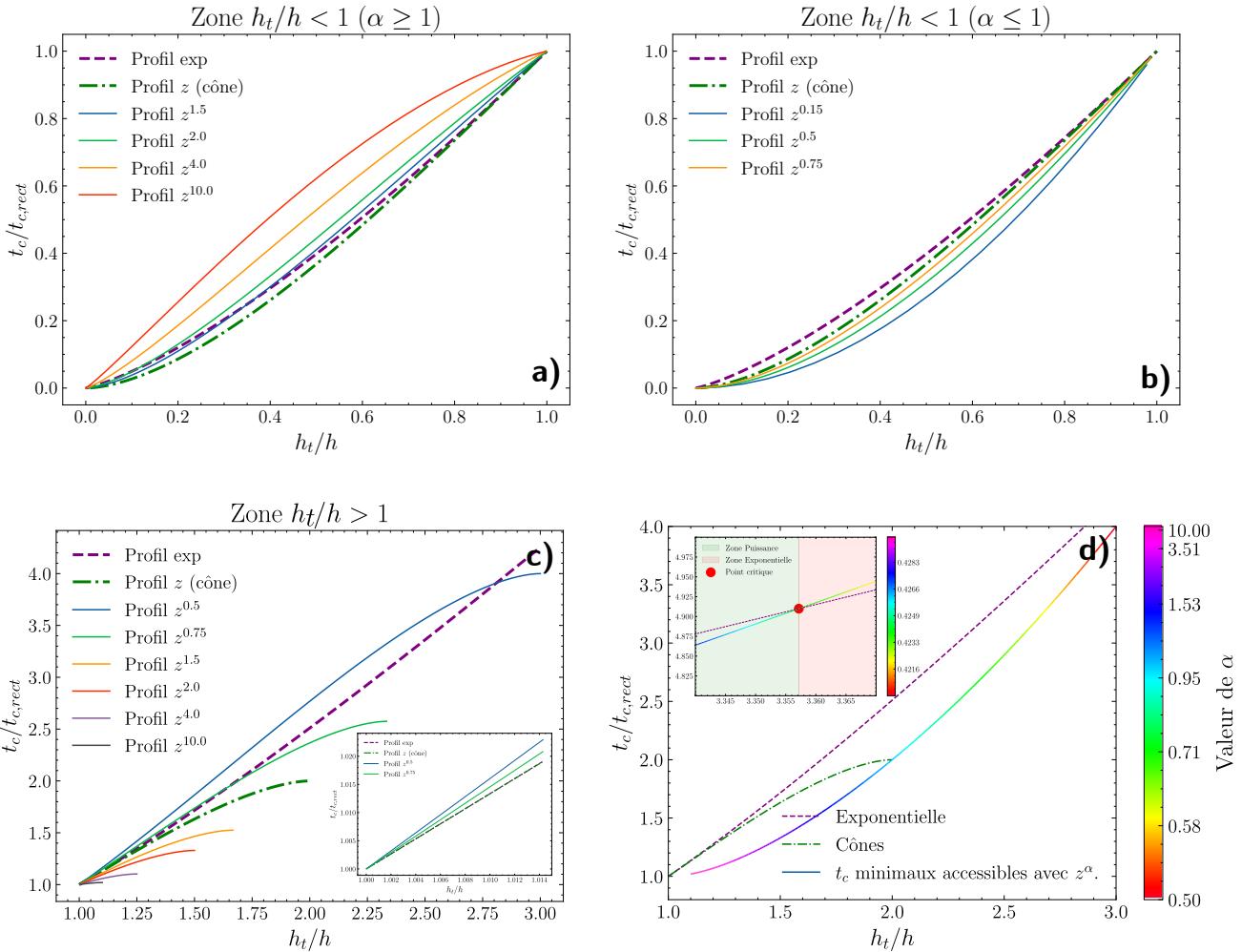


FIGURE 12 – (a) et (b) Graphiques présentant les courbes $t_c/t_{c,rect} = f(h_t/h)$ pour les profils en loi de puissance z^α en traits pleins. On notera que ces courbes sont identiques quelle que soit la valeur de h ou T_0 . (c) Mise en évidence d'une **éventuelle** solution optimale : loi de puissance. (d) Visualisation des temps minimaux accessibles par les lois de puissance face à ceux exponentiels. Mise en évidence de deux zones où les lois de puissance et l'exponentielle sont respectivement les meilleures choix. La courbe RGB n'est pas prolongée vers (1,1) car cela correspond à des valeurs de $\alpha \in [10, +\infty[$.

4.3.3 Que dire de ces choix?

A la lumière de nos résultats, parmi les profils continus réguliers (\exp, z^α, \dots), les lois de puissance permettent les meilleurs temps de congélation pour $h_t/h \leq \Theta_{lim} \simeq 3,3557$. Leur seul "défaut" étant la plage variable de rapports h_t/h accessibles dès lors qu'on souhaite envisager de tels rapports supérieurs à 1.

En appliquant la démarche énoncée plus haut selon la valeur de h_t choisie, on s'assure un temps de congélation minimal. Bien entendu, dans le cas où la surface de contact avec le thermostat n'est pas restreinte, la stratégie optimale est de maximiser a_0 et minimiser h . Notons tout de même que **la hauteur est le paramètre crucial tant il n'est pas très réaliste d'accéder à des valeurs $a_0 \rightarrow \infty$** .

Conclusion

Cette étude aura permis de mettre en lumière les paramètres pertinents à considérer lors du choix de la forme d'un hydrogel que l'on veut congeler le plus rapidement possible de façon unidirectionnelle. En effet, hauteur et surface de contact jouent un rôle déterminant lors de l'optimisation.

Si la géométrie cylindrique paraissait être le choix intuitif, on en conclut que les formes coniques et exponentielles qui semblaient être les concurrents les plus adaptés permettent d'obtenir des temps de congélation bien différents. Finalement à contact et volume fixé, ce sont finalement les lois de puissance pour des faibles rapport h_t/h et l'exponentielle pour h_t/h grand, qui se placent comme les meilleurs candidats pour réduire les durées de congélation.

Références

- [1] D. Caccavo, S. Cascone, G. Lamberti, and A. A. Barba. Hydrogels : experimental characterization and mathematical modelling of their mechanical and diffusive behaviour. *Chemical Society Reviews*, 47(7) :2357–2373, 2018.
- [2] E. Elizalde, R. Urteaga, and C. L. A. Berli. Rational design of capillary-driven flows for paper-based microfluidics. *Lab on a Chip*, 15(10) :2173–2180, 2015.
- [3] J.-B. Gorce, I. J. Hewitt, and D. Vella. Capillary imbibition into converging tubes : Beating washburn’s law and the optimal imbibition of liquids. *Langmuir*, 32(6) :1560–1567, feb 2016.
- [4] A. H. Harker. The classical stefan problem : basic concepts, modelling and analysis with quasi-analytical solutions and methods. *Contemporary Physics*, 59(4) :428–429, oct 2018.
- [5] N. Ohara, B. M. Jones, A. D. Parsekian, K. M. Hinkel, K. Yamatani, M. Kanevskiy, R. C. Rangel, A. L. Breen, and H. Bergstedt. A new stefan equation to characterize the evolution of thermokarst lake and talik geometry. *The Cryosphere*, 16(4) :1247–1264, apr 2022.
- [6] L. Seguy, S. Protiere, and A. Huerre. Role of geometry and adhesion in droplet freezing dynamics. *Physical Review Fluids*, 8(3) :033601, mar 2023.
- [7] M. Stiti, G. Castanet, A. Labergue, and F. Lemoine. Icing of a droplet deposited onto a subcooled surface. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 159 :120116, oct 2020.
- [8] P. Van de Velde. Internship report, paper microfluidics, 2016.
- [9] M. G. Worster, S. Peppin, and J. Wettlaufer. Colloidal mushy layers. *Journal of Fluid Mechanics*, 914 :A28, May 2021.

5 Annexe

5.1 Analyse d'image pour l'évolution du front



FIGURE 13 – Étapes pour l'analyse d'image

Les expériences sont en grande partie analysées via le fichier vidéo obtenu. Il est possible de séquencer ce dernier pour créer des images toutes les $0,5\text{s}$ de cette vidéo. C'est ce qu'on appelle le séquençage.

Ensuite, le logiciel *ImageJ* permet d'analyser ces séquences d'images. L'objectif est de suivre l'évolution du front sur une droite allant perpendiculairement du haut au bas de l'hydrogel (*ajouter figure*).

Avec l'option *Reslice*, on peut regarder l'évolution des pixels sur cette droite sur toutes les images (c'est-à-dire en fonction du temps avec un pas de 0.5s).

En séparant les *channels* de couleurs et en prenant le *channel* vert et en appliquant un traitement pour passer l'image en binaire (noir et blanc), on obtient un reslice exploitable.

En effet, grâce à la bibliothèque OpenCV de Python, on peut détourer les zones d'une même couleur et donc obtenir la courbe marquant la séparation entre la partie noire et blanche qui n'est autre que $\xi = f(t)$. C'est comme cela que l'on obtient les courbes de la FIGURE 8a.

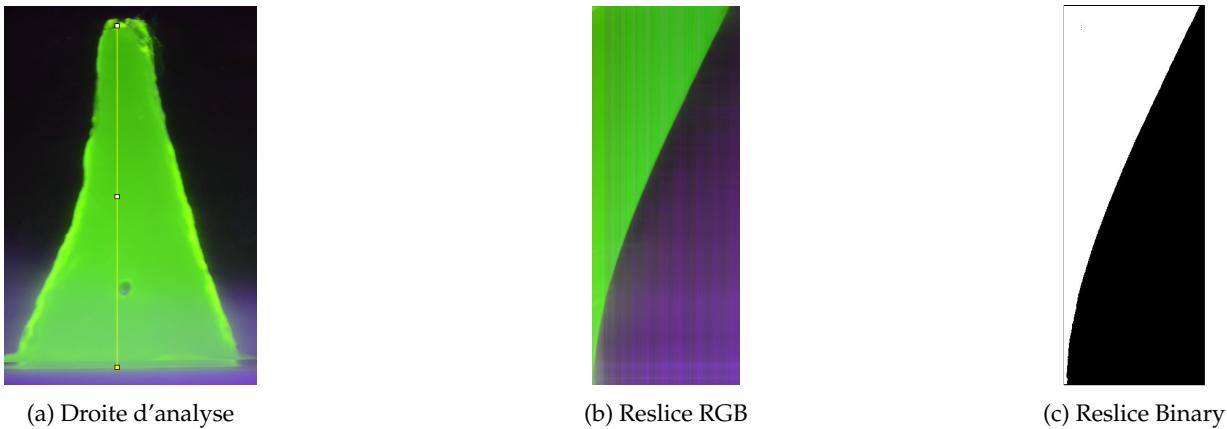


FIGURE 14 – (a) Création de la ligne d'analyse sur laquelle sera faite le reslice. *Elle figure en jaune sur la capture d'écran.* (b) Reslice obtenu. Chaque colonne verticale de 1 pixel correspond à la ligne jaune. On superpose en partant de la gauche ces colonnes au cours de la séquence d'image. (c) Reslice obtenu traité pour être transformé en binaire et ainsi obtenir l'allure $\xi = f(t)$ qui est la frontière entre la zone blanche et noire.

En connaissant l'échelle entre px et le temps s , on peut obtenir après détourage Python la courbe de la FIGURE 15.

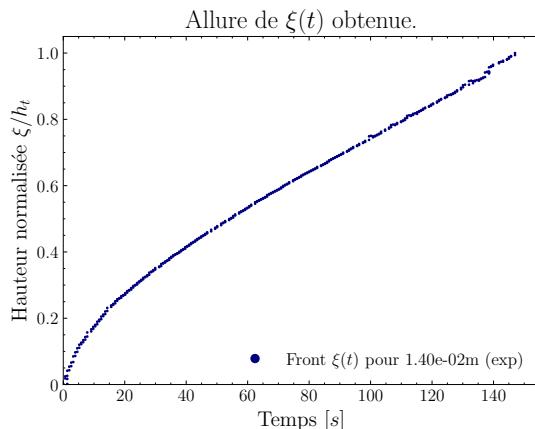


FIGURE 15 – Résultat du traitement via ImageJ + OpenCV

5.2 Expression du temps de congélation

Soit donc un profil axisymétrique de demi-longueur $a(z)$ et de hauteur h . Le front de glace est repéré par $\xi(t) \in [0, h]$.

Une approche quasi-stationnaire est considérée de sorte que φ (flux thermique linéaire) ne dépende pas de z :

$$\varphi = a(z) \times \dot{\xi}(t) \quad (12)$$

La densité de courant thermique dans la phase aqueuse étant négligeable devant celle de la phase solide, la loi de FOURIER donne :

$$\frac{\varphi}{a(z)} = -\lambda_g \frac{\partial T}{\partial z} \quad (13)$$

Le substrat agit comme un thermostat parfait et on considère donc $T(z = 0, r, t) = T_0$ et $T(z = \xi(t), r, t) = T_F$. On notera $T_F - T_0 = \Delta T$

Par séparation des variables, on obtient :

$$\int_0^\xi a^{-1}(z) dz = -\frac{\lambda_g(\Delta T)}{\varphi} = \frac{-\lambda_g \Delta T}{\varphi} \quad (14)$$

La condition à l'interface entre l'eau et la glace s'obtient par un bilan d'enthalpie et de masse qui aboutit l'équation de STEFAN :

$$\rho_g L_{\text{fusion}} \dot{\xi}(t) = \lambda_g \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)_{\xi^-(t), r, t} - \lambda_l \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)_{\xi^+(t), r, t}$$

En négligeant la densité thermique de l'eau, il vient :

$$\rho_g L_{\text{fusion}} \dot{\xi}(t) = \lambda_g \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)_{\xi^-(t), r, t} = -\frac{\varphi}{a(\xi)} \quad (15)$$

Une deuxième séparation des variables permet d'obtenir :

$$\frac{a(\xi) d\xi}{\varphi} = -\frac{dt}{\rho_g L_{\text{fusion}}}$$

En regroupant l'équation précédente, on aboutit à :

$$\frac{\lambda_g \Delta T}{\rho_g L_{\text{fusion}}} dt = \left\{ a(\xi) \int_0^\xi a^{-1}(z) dz \right\} d\xi$$

Ainsi, le temps total de congélation t_c de l'hydrogel est donné par l'équation (16) :

$$Dt_c \equiv D_{\text{th}} \text{St } t_c = \int_0^h \left\{ a(\xi) \int_0^\xi a^{-1}(z) dz \right\} d\xi \quad (16)$$

Avec $D_{\text{th}} = \frac{\lambda_g}{\rho_g c_{p,g}}$ le coefficient de diffusion thermique classique et $\text{St} = \frac{c_{p,g} \Delta T}{L_{\text{fusion}}}$ le nombre de STEFAN.

5.3 Profil optimum avec le Lagrangien

Avec la contrainte (1), l'action à considérer est :

$$\int_0^h \left(a(\xi) \int_0^\xi a^{-1}(z) dz \right) - \lambda \int_0^h a(\xi) d\xi = \int_0^h a(\xi) \left(\int_0^\xi a^{-1}(z) dz - \lambda \right) d\xi$$

Posons premièrement $I(z) = \int_0^z a^{-1}(y) dy$ et remarquons que $a(z) = 1/I'(z)$. Introduisons désormais le Lagrangien du problème :

$$\mathcal{L} = \frac{I(z) - \lambda}{I'(z)}$$

Les équations d'EULER-LAGRANGE aboutissent à :

$$\frac{d\mathcal{L}}{dz} = \frac{d}{dz} \left(\frac{I(z) - \lambda}{I'(z)} \right) = 0 \quad (17)$$

Sachant que $I(z=0) = 0$ et $a(z=0) = a_0 = \frac{1}{I'(z=0)}$, on obtient :

$$\frac{dI}{dz} + \frac{I}{\lambda a_0} = \frac{1}{a_0} \quad (18)$$

Ce qui aboutit à une solution exponentielle pour $a(z)$ de la forme :

$$a(z) = a_0 \exp \left(\frac{z}{\lambda a_0} \right)$$

Quitte à redéfinir λ , ces profils seront par la suite simplement donnés par : $a(z) = a_0 \exp(\lambda z)$.

5.4 Rapport h_t/h maximal accessible par z^α

Dans cette sous-section, on souhaite connaître analytiquement l'expression du rapport h_t/h maximal que peut atteindre un hydrogel avec un loi de puissance α . C'est-à-dire avec un profil : $a(z) = a_0(1 + \mu_\alpha z^\alpha)$. Cette valeur limite a été introduite dans le rapport avec la notation $\Theta_\alpha = h_{t\alpha}/h$.

Cette valeur maximale $h_{t\alpha}$ correspond en réalité à la première racine du profil $a(z) = a_0(1 + \mu_\alpha z^\alpha)$. Car sinon pour $h_t > h_{t\alpha}$, le profil s'entrelace.

Dans un premier temps, on sait donc que $a(h_{t\alpha}) = a_0(1 + \mu_\alpha h_{t\alpha}^\alpha) = 0$. Ce qui impose le choix de μ_α avec : $\mu_\alpha = -h_{t\alpha}^\alpha$

Le conservation de l'aire (1) impose une condition sur μ_α :

$$h = h_{t\alpha} + \mu_\alpha \frac{h_{t\alpha}^{\alpha+1}}{\alpha + 1} \quad (19)$$

En injectant μ_α , on aboutit à :

$$\Theta_\alpha = \frac{\alpha + 1}{\alpha} \geq 1 \quad (20)$$