

Transition de phase et métastabilité

F. James, H. Mathis

Laboratoire de Mathématiques Jean Leray, Université de Nantes

8-9 septembre 2014
MODTERCOM



Plan

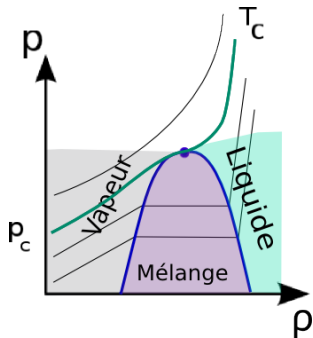
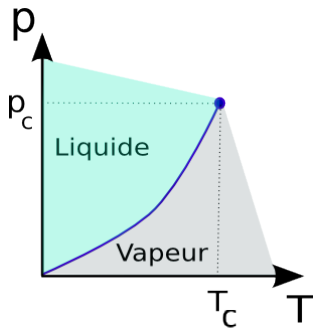
- 1 Modèles de transition de phase
- 2 Nouveau modèle
 - Minimisation d'énergie de mélange
 - Système diphasique isotherme
- 3 Illustrations numériques
- 4 Conclusion

Plan

- 1 Modèles de transition de phase
- 2 Nouveau modèle
 - Minimisation d'énergie de mélange
 - Système diphasique isotherme
- 3 Illustrations numériques
- 4 Conclusion

Courbe vs dôme de saturation

- Transition de phase liquide–vapeur



- Dynamique des fluides compressibles (Euler)
- La transition de phase se fait à température T , pression p et potentiel chimique μ constant
- Ici, processus isotherme : cavitation ou compression

Modèles de transition de phase

Différentes approches pour décrire la transition de phase

① Modèles à 1 loi d'état

- ▶ 1 système d'Euler mono-fluide
- ▶ 1 loi d'état décrivant toutes les propriétés du fluide

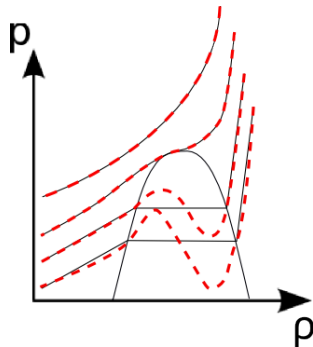
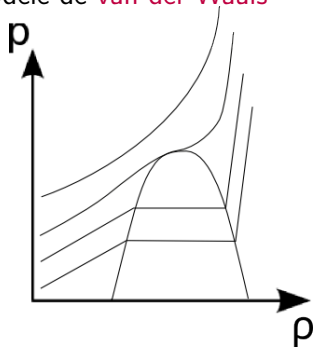
② Modèles bifluides de relaxation

- ▶ 2 systèmes d'Euler couplés (termes non conservatifs)
- ▶ 2 lois d'états
- ▶ 1 équation sur la fraction de volume/taux de présence/... d'une des phases
- ▶ Termes de relaxation vers l'équilibre thermodynamique

$$t \rightarrow +\infty \Rightarrow (p, T, \mu)_{\text{liq}} = (p, T, \mu)_{\text{gaz}}$$

Les modèles à une loi d'état (1/2)

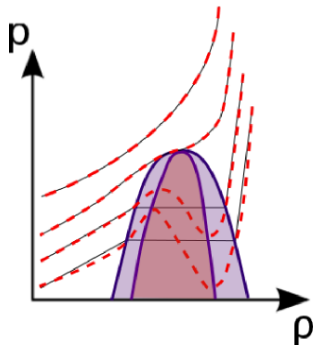
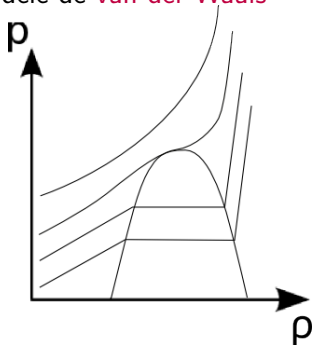
- Modèle de **van der Waals**



- Point critique, phases pures, zones **métastables**

Les modèles à une loi d'état (1/2)

- Modèle de **van der Waals**



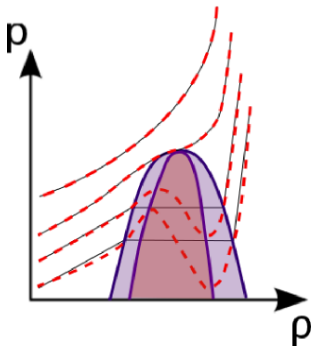
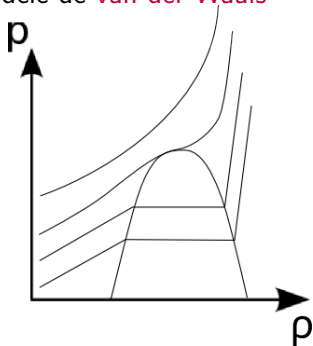
- ✔ Point critique, phases pures, zones **métastables**

Etats métastables : constat expérimental

- ▶ **Retard à la vaporisation** : lorsqu'un liquide est détendu à une pression inférieure à la pression de saturation, il peut rester un certain temps avant de se vaporiser
- ▶ **Instable** : une petite perturbation crée une bulle de gaz au sein du liquide

Les modèles à une loi d'état (1/2)

- Modèle de van der Waals



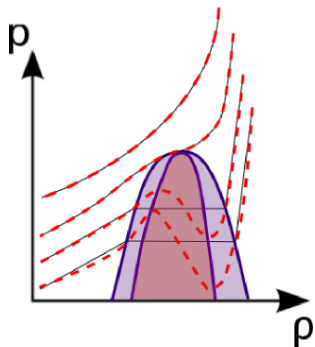
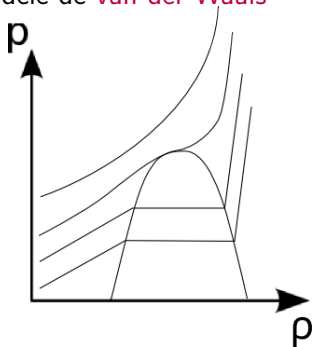
- Point critique, phases pures, zones métastables

Etats métastables : Landau & Lifshitz

“...we must distinguish between metastable and stable equilibrium states. A body in a metastable state may not return to it after a sufficient deviation”

Les modèles à une loi d'état (1/2)

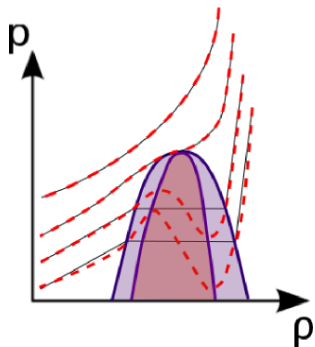
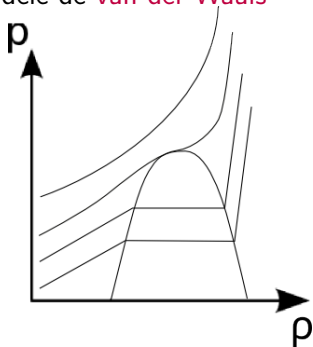
- Modèle de **van der Waals**



- ✓ Point critique, phases pures, zones **métastables**
- ✗ Zone **spinodale** non physique, instable, perte d'hyperbolicité

Les modèles à une loi d'état (1/2)

- Modèle de **van der Waals**



- ✓ Point critique, phases pures, zones **métastables**
- ✗ Zone **spinodale** non physique, instable, perte d'hyperbolicité
 - ▶ Règle de **Maxwell** : bon comportement dans la zone spinodale mais perte des zones métastables

Les modèles à une loi d'état (2/2)

- **Construction** de lois d'état de mélange

Le principe

Jaouen 01, Barberon-Helluy 02, Helluy-Seguin 06, Allaire-Faccanoni-Kokh 07-12, Helluy-M. 11

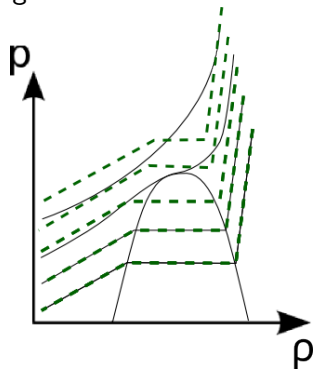
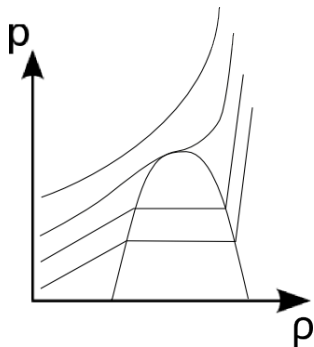
- ▶ Chacune des phases est décrite par une loi d'état (différente)
- ▶ L'énergie du mélange est la somme des énergies de chaque phase
- ▶ A l'équilibre, l'énergie du mélange atteint son minimum
- ▶ Obtention d'une loi d'état du mélange, déduction de la pression de mélange

Les outils

- ▶ Inf-convolution, « convexification », transformée de Legendre, algèbre max-plus,...
- ▶ Géométrie de contact, Aicardi-Valentin-Ferrand 02

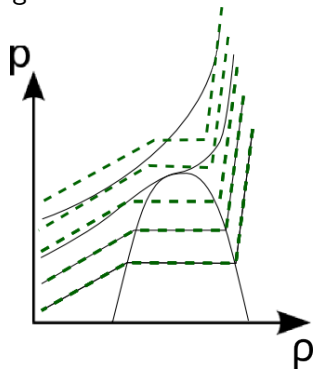
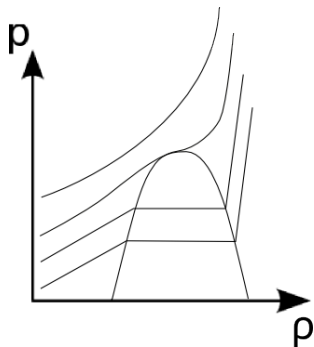
Les modèles à une loi d'état (2/2)

- **Construction** de lois d'état de mélange



Les modèles à une loi d'état (2/2)

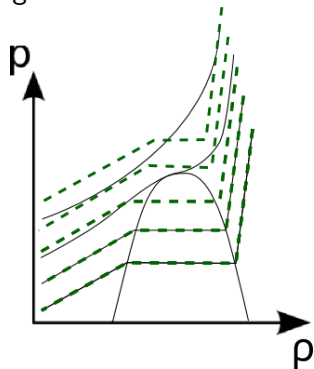
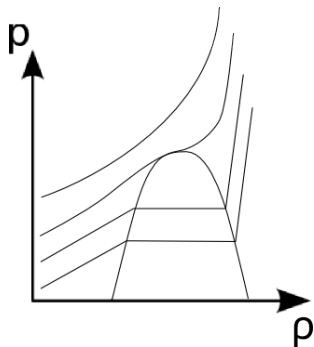
- **Construction** de lois d'état de mélange



- ✓ Bonne description de la transition de phase, hyperbolicité
Allaire-Faccanoni-Kokh 07

Les modèles à une loi d'état (2/2)

- **Construction** de lois d'état de mélange



- ✓ Bonne description de la transition de phase, hyperbolicité
Allaire-Faccanoni-Kokh 07
- ✗ Pas de point critique, pas de zone métastable

Les modèles moyennés bifluides de relaxation

- Stewart–Wendroff, Baer–Nunziato

Principe

- ▶ 2 systèmes d'Euler couplés (termes non conservatifs)
 - ▶ 2 lois d'état
- ▶ 1 équation sur la fraction de volume/ taux de presence/... d'une phase
- ▶ Termes de relaxation vers l'équilibre thermodynamique

$$t \rightarrow +\infty \quad \Rightarrow \quad (p, T, \mu)_{\text{liq}} = (p, T, \mu)_{\text{gaz}}$$

- ✔ Hyperbolicité (ou presque)
- ✘ Modèle moyenné : phases non séparées, zone de mélange

Nouveau modèle

Propriétés du nouveau modèle

- Modèle diphasique isotherme
- Même loi d'état pour chaque phase (van der Waals)
- Termes sources associés à un procédé de minimisation
- Equilibre thermodynamique (droite de Maxwell) + états métastables

Méthode de construction et analyse

- 1 Construction du système d'optimalité
 - ▶ Etude de l'ensemble \mathcal{M} des minima
 - ▶ Distinction entre phase pure et mélange
- 2 Construction d'un système dynamique
 - ▶ dont l'ensemble des équilibres coïncide avec \mathcal{M}
 - ▶ qui dissipe une énergie de mélange
- 3 Analyse de stabilité de ces équilibres

Plan

- 1 Modèles de transition de phase
- 2 Nouveau modèle
 - Minimisation d'énergie de mélange
 - Système diphasique isotherme
- 3 Illustrations numériques
- 4 Conclusion

Plan

- 1 Modèles de transition de phase
- 2 Nouveau modèle
 - Minimisation d'énergie de mélange
 - Système diphasique isotherme
- 3 Illustrations numériques
- 4 Conclusion

Thermodynamique de mélange : description extensive

- Un fluide de masse M occupant un volume V
- Deux phases de masses M_i occupant un volume V_i telles que

$$\begin{aligned}M_1 + M_2 &= M, \\V_1 + V_2 &= V\end{aligned}\quad (\text{Contraintes extensives})$$

- Chaque phase est décrite par une énergie $E(M_i, V_i) \in C^2(\mathbb{R}^+ \times \mathbb{R}^+)$
PH1 (van der Waals)
- Energie du mélange hors équilibre : $E(M_1, V_1) + E(M_2, V_2)$
- A l'équilibre, l'énergie atteint son minimum (2nd principe)

$$\inf\{E(M_1, V_1) + E(M_2, V_2) \text{ tq } V_1 + V_2 = V, M_1 + M_2 = M\},$$

à V et M donnés

Thermodynamique de mélange : description extensive

- Un fluide de masse M occupant un volume V
- Deux phases de masses M_i occupant un volume V_i telles que

$$\begin{aligned}M_1 + M_2 &= M, \\V_1 + V_2 &= V\end{aligned}\quad (\text{Contraintes extensives})$$

- Chaque phase est décrite par une énergie $E(M_i, V_i) \in C^2(\mathbb{R}^+ \times \mathbb{R}^+)$
PH1 (van der Waals)
- Energie du mélange hors équilibre : $E(M_1, V_1) + E(M_2, V_2)$
- A l'équilibre, l'énergie atteint son minimum (2nd principe)

$$\inf \left\{ V_1 E \left(\frac{M_1}{V_1}, 1 \right) + V_2 E \left(\frac{M_2}{V_2}, 1 \right) \text{ tq } V_1 + V_2 = V, M_1 + M_2 = M \right\}$$

De l'extensif à l'intensif

$$\inf \left\{ V_1 E \left(\frac{M_1}{V_1}, 1 \right) + V_2 E \left(\frac{M_2}{V_2}, 1 \right) \text{ tq } V_1 + V_2 = V, M_1 + M_2 = M \right\}$$

Notations

- Masse volumique du mélange : $\rho = \frac{M}{V}$
- Masse volumique des phases : $\rho_i = \frac{M_i}{V_i}$, $i = 1, 2$
- Fractions de volume : $\alpha_i = \frac{V_i}{V} \in [0, 1]$, $i = 1, 2$
 - ▶ Si $\alpha_1 = 1$ (resp. 0), seule phase 1 (resp. 2) présente
- Energie libre de Helmholtz : $f(\rho_i) := E \left(\frac{M_i}{V_i}, 1 \right)$
- Pression $p(\rho_i) := \partial_2 E \left(\frac{M_i}{V_i}, 1 \right)$
- Potentiel chimique $\mu(\rho_i) := \partial_1 E \left(\frac{M_i}{V_i}, 1 \right)$

De l'extensif à l'intensif

$$\inf \left\{ \frac{V_1}{V} E \left(\frac{M_1}{V_1}, 1 \right) + \frac{V_2}{V} E \left(\frac{M_2}{V_2}, 1 \right) \text{ tq } \frac{V_1 + V_2}{V} = \frac{V}{V}, \frac{M_1 + M_2}{V} = \frac{M}{V} \right\}$$

Notations

- Masse volumique du mélange : $\rho = \frac{M}{V}$
- Masse volumique des phases : $\rho_i = \frac{M_i}{V_i}$, $i = 1, 2$
- Fractions de volume : $\alpha_i = \frac{V_i}{V} \in [0, 1]$, $i = 1, 2$
 - ▶ Si $\alpha_1 = 1$ (resp. 0), seule phase 1 (resp. 2) présente
- Energie libre de Helmholtz : $f(\rho_i) := E \left(\frac{M_i}{V_i}, 1 \right)$
- Pression $p(\rho_i) := \partial_2 E \left(\frac{M_i}{V_i}, 1 \right)$
- Potentiel chimique $\mu(\rho_i) := \partial_1 E \left(\frac{M_i}{V_i}, 1 \right)$

De l'extensif à l'intensif

$$\inf \{ \alpha_1 f(\rho_1) + \alpha_2 f(\rho_2) \text{ tq } \alpha_1 + \alpha_2 = 1, \alpha_1 \rho_1 + \alpha_2 \rho_2 = \rho \}$$

Notations

- Masse volumique du mélange : $\rho = \frac{M}{V}$
- Masse volumique des phases : $\rho_i = \frac{M_i}{V_i}$, $i = 1, 2$
- Fractions de volume : $\alpha_i = \frac{V_i}{V} \in [0, 1]$, $i = 1, 2$
 - ▶ Si $\alpha_1 = 1$ (resp. 0), seule phase 1 (resp. 2) présente
- Energie libre de Helmholtz : $f(\rho_i) := E \left(\frac{M_i}{V_i}, 1 \right)$
- Pression $p(\rho_i) := \partial_2 E \left(\frac{M_i}{V_i}, 1 \right)$
- Potentiel chimique $\mu(\rho_i) := \partial_1 E \left(\frac{M_i}{V_i}, 1 \right)$

Conditions d'optimalité

Cas de **mélange** : $\alpha_1\alpha_2 \neq 0$

L'état d'équilibre est caractérisé par une des ces prop. équivalentes

- ① Equilibre thermodynamique :

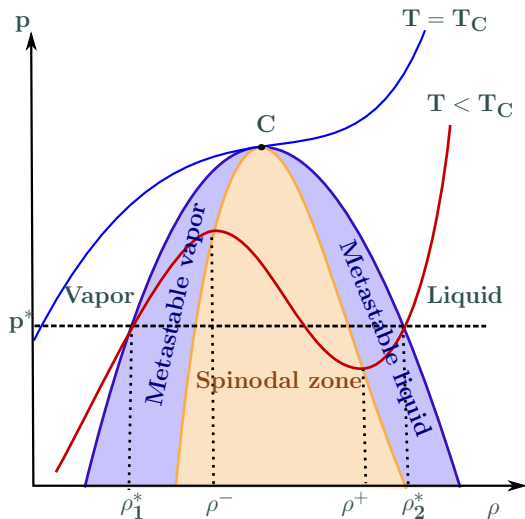
$$\mu(\rho_1) = \mu(\rho_2) = \mu^*, \quad p(\rho_1) = p(\rho_2) = p^* \quad (\text{A})$$

- ② Règle de Maxwell sur le potentiel chimique μ (cas isotherme)

$$\int_0^1 \mu(\rho_2 + t(\rho_1 - \rho_2)) dt = \mu(\rho_1) = \mu(\rho_2) = \mu^* \quad (\text{B})$$

► Définit les masses volumiques de saturation ρ_1^* et ρ_2^*

Conditions d'optimalité



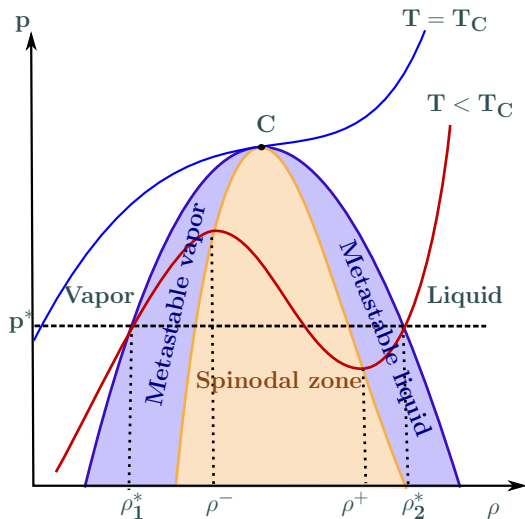
Conditions d'optimalité

Etats purs : $\alpha_1 = 0$ ou $\alpha_1 = 1$

Tous les états situés sur la courbe de van der Waals

- 1 Etat gazeux pur (resp. liquide) tel que $\rho < \rho_1^*$ (resp. $\rho > \rho_2^*$)
- 2 Etat pur tel que $\rho_1^* < \rho < \rho_2^*$
 - ▶ En particulier états métastables de van der Waals

Conditions d'optimalité



Plan

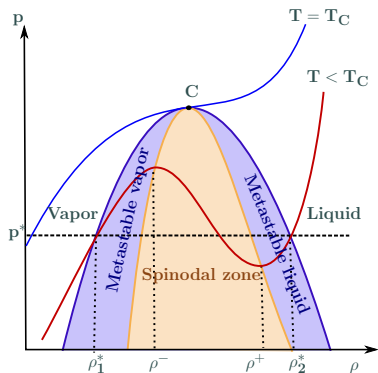
- 1 Modèles de transition de phase
- 2 Nouveau modèle
 - Minimisation d'énergie de mélange
 - **Système diphasique isotherme**
- 3 Illustrations numériques
- 4 Conclusion

Système 4x4 isotherme

Objectif

Construire un système diphasique isotherme tel que

- la transition de phase soit gouvernée par vdw et la règle de Maxwell
- les états métastables soient admissibles



Système 4x4 isotherme

Objectif

Construire un système diphasique isotherme tel que

- la transition de phase soit gouvernée par vdw et la règle de Maxwell
- les états métastables soient admissibles

- Modèle à une vitesse
- Inconnue : ρ masse volumique du mélange, ρ_i masse volumiques de chaque phase $i = 1, 2$, u vitesse (commune)
- Termes de transfert de masse
 - ▶ compatibles avec les conditions d'optimalité
 - ▶ qui dissipent l'énergie totale
- ε : temps de relaxation vers l'équilibre thermodynamique
- Hypothèse (H) $\rho_1 \leq \rho \leq \rho_2$ et $\rho_1 < \rho_2$

Système 4x4 isotherme

Objectif

Construire un système diphasique isotherme tel que

- la transition de phase soit gouvernée par vdw et la règle de Maxwell
- les états métastables soient admissibles

$$\left\{ \begin{array}{l} \partial_t \rho + \partial_x(\rho u) = 0 \\ \alpha_i(\partial_t \rho_i + \partial_x(\rho_i u)) = -\frac{1}{\varepsilon} \alpha_i(\rho - \rho_1)(\rho - \rho_2) \\ \quad \times (\rho_i(\mu(\rho_2) - \mu(\rho_1)) + p(\rho_1) - p(\rho_2)), \quad i = 1, 2 \\ \partial_t(\rho u) + \partial_x(\rho u^2 + \alpha_1 p(\rho_1) + \alpha_2 p(\rho_2)) = 0 \end{array} \right.$$

Système 4x4 isotherme

Objectif

Construire un système diphasique isotherme tel que

- la transition de phase soit gouvernée par vdw et la règle de Maxwell
- les états métastables soient admissibles

$$\left\{ \begin{array}{l} \partial_t \rho + \partial_x(\rho u) = 0 \\ \alpha_i(\partial_t \rho_i + \partial_x(\rho_i u)) = -\frac{1}{\varepsilon} \alpha_i(\rho - \rho_1)(\rho - \rho_2) \\ \quad \times (\rho_i(\mu(\rho_2) - \mu(\rho_1)) + p(\rho_1) - p(\rho_2)), \quad i = 1, 2 \\ \partial_t(\rho u) + \partial_x(\rho u^2 + \alpha_1 p(\rho_1) + \alpha_2 p(\rho_2)) = 0 \end{array} \right.$$

► Contient le p -système pour les phases pures

Stabilité des équilibres thermodynamiques

On considère le système dynamique constitué des termes sources. Sous l'hyp. (H), les états d'équilibres sont les

- 1 **Etats purs** : $\alpha_1 = 1$, $\rho = \rho_1$, et $\rho_2 \neq \rho$ quelconque (resp. ...), tous les états de la **courbe de van der Waals**.

Plus précisément :

- 1 si $\rho \notin [\rho^-, \rho^+]$, alors équilibre **stable**
 - ▶ dont **états métastables**
- 2 si $\rho \in]\rho^-, \rho^+[$, alors équilibre **instable**
- 2 **Etats de mélange** : le seul état tel que $0 < \alpha_1 < 1$ et les relations (A) ou (B) sont satisfaites, équilibre **stable**

Hyperbolicité en transition de phase

Sous l'hyp. (H) et si $\rho_1, \rho_2 \notin [\rho^-, \rho^+]$ alors le système homogène est hyperbolique avec les vp

$$u - c, u \text{ (double)}, u + c,$$

où $c = \sqrt{\frac{1}{\rho}(\alpha_1 \rho_1 p'(\rho_1) + \alpha_2 \rho_2 p'(\rho_2))}$ est la vitesse du son

Plan

- 1 Modèles de transition de phase
- 2 Nouveau modèle
 - Minimisation d'énergie de mélange
 - Système diphasique isotherme
- 3 Illustrations numériques
- 4 Conclusion

Discrétisation

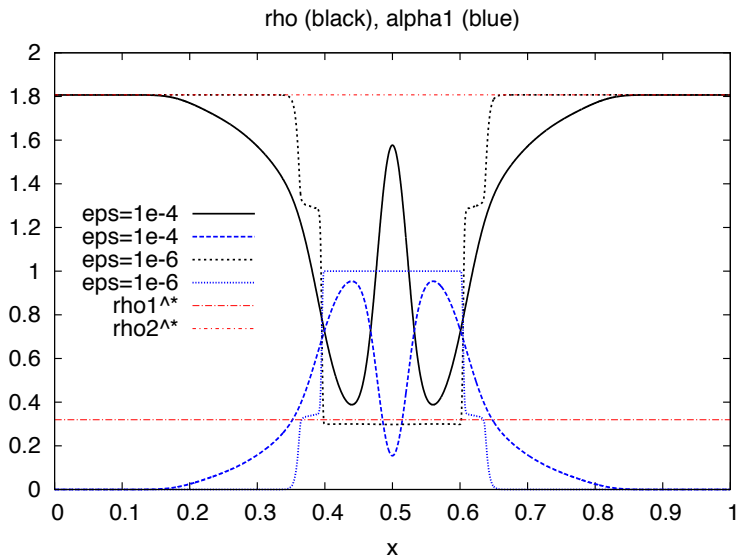
Discrétisation par splitting

- 1 De t^n à $t^{n+1,-}$: approximation de la partie convective par un flux de Rusanov
- 2 De $t^{n+1,-}$ à t^{n+1} : approximation des termes de relaxation par une méthode d'Euler explicite

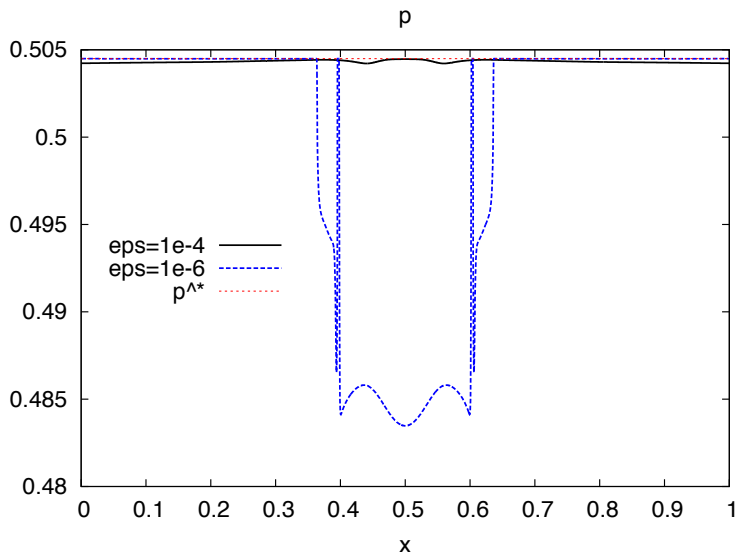
Cavitation par double détente

- Etat constant liquide pur : $\rho = \rho_2, \rho_1 = \rho_1^*$
- Double détente : $u_R = 0.3 = -u_L$
- Van der Waals réduite et température adimensionnée $T=0.85$
- $T_f = 0.5s$ et 4000 mailles sur $[0, 1]$

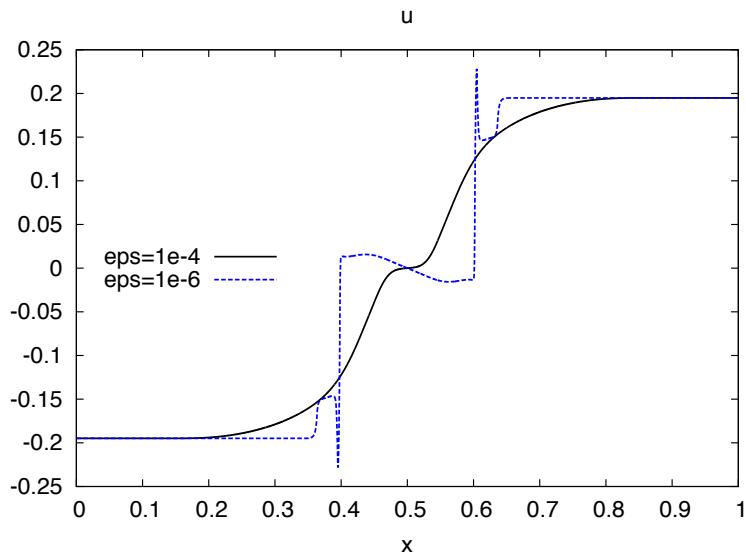
Cavitation par double détente



Cavitation par double détente



Cavitation par double détente



Plan

- 1 Modèles de transition de phase
- 2 Nouveau modèle
 - Minimisation d'énergie de mélange
 - Système diphasique isotherme
- 3 Illustrations numériques
- 4 Conclusion

Conclusion

- ✓ Modèle capable de gérer la transition de phase ET les états métastables en utilisant un modèle de van der Waals
 - ▶ « Auto-inf-convolution »
- Etude du modèle limite, Slemrod 84, Dressel-Yong 08
- Comprendre la zone de mélange à l'interface
- Traitement numérique du terme source (schéma semi-implicite)
- Dépendance en température