

Modèle de transition de phase liquide-vapeur avec états métastables

Hala Ghazi², François James¹, Hélène Mathis^{2,3}

¹MAPMO, Université d'Orléans

²Laboratoire Jean Leray, Université de Nantes

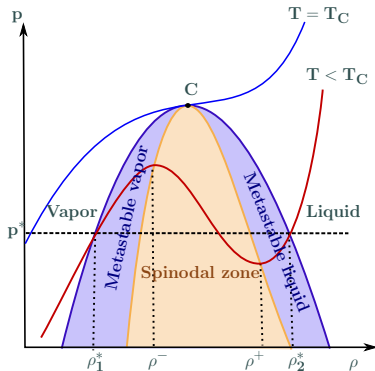
³Laboratoire de Planétologie et Géodynamique, Université de Nantes

5 avril 2016
GdT Manon



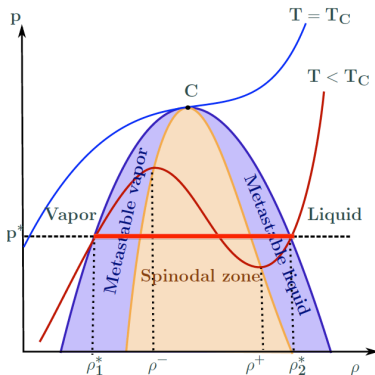
Modèle de van der Waals

- Loi d'état de transition de phase liquide-vapeur
- Pour $T < T_c$, pression non monotone
- ❌ Zone spinodale : états physiquement non-admissibles
- Perte d'hyperbolicité dans le système d'Euler



Modèle de van der Waals

- Loi d'état de transition de phase liquide-vapeur
- Pour $T < T_c$, pression non monotone
- ⊗ Zone spinodale : états physiquement non-admissibles
- Perte d'hyperbolicité dans le système d'Euler
- Règle de Maxwell : la transition de phase se produit à température, pression et potentiel chimique constants
- ⊗ Perte des états métastables



Etats métastables

- Correspondent à des branches croissantes de la pression
- Préserve l'hyperbolicité du système d'Euler
- Observables expérimentalement (la preuve en image)

Etats métastables

- Correspondent à des branches croissantes de la pression
- Préserve l'hyperbolicité du système d'Euler
- Observables expérimentalement (la preuve en image)
 - ▶ États "instables"
 - ▶ Landau & Lifshitz "... we must distinguish between *metastable* and *stable* equilibrium states. A body in a metastable states *may not return to it* after a sufficient deviation"

Modèles d'écoulement compressible avec transition de phase

Nombreux modèles disponibles, dont :

- ① Modèle bi-fluide avec termes de relaxation
 - ▶ Stewart-Wendroff, Baer-Nunziato,...
 - ▶ 2 systèmes d'Euler, termes non conservatifs
 - ▶ 1 équation sur un taux de présence d'une des deux phases
 - ▶ 2 lois d'état
 - ▶ Termes de relaxation vers l'équilibre thermodynamique

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

Modèles d'écoulement compressible avec transition de phase

Nombreux modèles disponibles, dont :

① Modèle bi-fluide avec termes de relaxation

- ▶ Stewart-Wendroff, Baer-Nunziato,...
- ▶ 2 systèmes d'Euler, termes non conservatifs
- ▶ 1 équation sur un taux de présence d'une des deux phases
- ▶ 2 lois d'état
- ▶ Termes de relaxation vers l'équilibre thermodynamique

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

② Modèle à une loi de pression

- ▶ 1 système d'Euler
- ▶ 1 loi d'état qui décrit la thermodynamique du fluide
 - ▶ Loi de changement de phase : **van der Waals**, loi cubique...
 - ▶ Construction de loi d'état admissible de mélange : optimisation convexe (**inf-convolution**, enveloppe convexe) sur les énergies thermodynamiques de chacune des phases Jaouen 01, Barberon-Helluy 02, Helluy-Seguin 06, Allaire-Faccanoni-Kokh 07-12, Helluy-Mathis 11,...

Modèles d'écoulement compressible avec transition de phase

Nombreux modèles disponibles, dont :

① Modèle bi-fluide avec termes de relaxation

- ▶ Stewart-Wendroff, Baer-Nunziato,...
- ▶ 2 systèmes d'Euler, termes non conservatifs
- ▶ 1 équation sur un taux de présence d'une des deux phases
- ▶ 2 lois d'état
- ▶ Termes de relaxation vers l'équilibre thermodynamique

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

② Modèle à une loi de pression

- ▶ 1 système d'Euler
- ▶ 1 loi d'état qui décrit la thermodynamique du fluide
 - ▶ Loi de changement de phase : **van der Waals**, loi cubique...
 - ▶ Construction de loi d'état admissible de mélange : optimisation convexe (**inf-convolution**, enveloppe convexe) sur les énergies thermodynamiques de chacune des phases Jaouen 01, Barberon-Helluy 02, Helluy-Seguin 06, Allaire-Faccanoni-Kokh 07-12, Helluy-Mathis 11,...

⊗ Perte des états métastables

Objectifs et plan de l'exposé

Objectifs

- Proposer un modèle (isotherme) de transition de phase basée sur la loi de van der Waals
- Capturer les états stables, la ligne de Maxwell et les états métastables
- Coupler la dynamique à la thermodynamique

Objectifs et plan de l'exposé

Objectifs

- Proposer un modèle (isotherme) de transition de phase basée sur la loi de van der Waals
- Capturer les états stables, la ligne de Maxwell et les états métastables
- Coupler la dynamique à la thermodynamique

Plan

- 1 Modèle thermodynamique
 - ▶ Formalisme de Gibbs : optimisation sous contraintes de l'énergie
 - ✗ Phases métastables, ligne de Maxwell, mais zone spinodale
- 2 Construction d'un système dynamique
 - ✓ Captures des états métastables, notion de "déviation"
- 3 Couplage à un système de type "Euler" diphasique
 - ▶ Résultats d'hyperbolicité
 - ▶ Illustrations numériques

Équilibre selon Gibbs

- Corps de masse $M \geq 0$ et de volume $V \geq 0$, isotherme
- L'énergie libre de Helmholtz F est

$$F : (M, V) \rightarrow F(M, V)$$

- ▶ positivement homogène de degré 1 (PH1) ou **extensive**

$$\forall \lambda > 0, F(\lambda M, \lambda V) = \lambda F(M, V)$$

- ▶ dérivable

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V}(M, V) \quad \mu = \frac{\partial F}{\partial M}(M, V) \quad dF = -pdV + \mu dM$$

- ▶ non nécessairement convexe (van der Waals)

Pas de notion de stabilité à ce stade

Stabilité

- Corps de masse M et de volume V
- Plusieurs copies $I \geq 1$ de masse M_i et de volume V_i

$$\sum_{i=1}^I M_i = M, \quad \sum_{i=1}^I V_i = V \quad (\text{Contraintes extensives})$$

- Chaque copie est décrit par la même énergie

$$F(M_i, V_i) \in C^2(\mathbb{R}^+ \times \mathbb{R}^+) \quad \text{PH1 (van der Waals)}$$

- Énergie du système hors équilibre : $\sum_{i=1}^I F(M_i, V_i)$
- A l'équilibre l'énergie atteint son minimum

$$\inf \left\{ \sum_{i=1}^I F(M_i, V_i) \mid I \geq 1, \sum_{i=1}^I M_i = M, \sum_{i=1}^I V_i = V \right\}$$

Inf-convolution

$$\bar{F}(M, V) = \inf \left\{ \sum_{i=1}^I F(M_i, V_i) \mid I \geq 1, \sum_{i=1}^I M_i = M, \sum_{i=1}^I V_i = V \right\}$$

- Si F est convexe, \bar{F} est aussi convexe

Inf-convolution

$$\bar{F}(M, V) = \inf \left\{ \sum_{i=1}^I F(M_i, V_i) \mid I \geq 1, \sum_{i=1}^I M_i = M, \sum_{i=1}^I V_i = V \right\}$$

- Si F est convexe, \bar{F} est aussi convexe
- Inf atteint pour $I = 1$ ou 2 : **théorème de Carathéodory**

Inf-convolution

$$\bar{F}(M, V) = \inf \left\{ \sum_{i=1}^I F(M_i, V_i) \mid I \geq 1, \sum_{i=1}^I M_i = M, \sum_{i=1}^I V_i = V \right\}$$

- Si F est convexe, \bar{F} est aussi convexe
- Inf atteint pour $I = 1$ ou 2 : **théorème de Carathéodory**
- **Règle des phases de Gibbs** : p variables extensives $\Rightarrow I \leq p$

De l'extensif à l'intensif

$$\inf\left\{\sum_{i=1}^I F(M_i, V_i) \mid I \geq 1, \sum_{i=1}^I M_i = M, \sum_{i=1}^I V_i = V\right\}$$

De l'extensif à l'intensif

$$\inf \left\{ \sum_{i=1}^I V_i F \left(\frac{M_i}{V_i}, 1 \right) \mid I \geq 1, \sum_{i=1}^I M_i = M, \sum_{i=1}^I V_i = V \right\}$$

De l'extensif à l'intensif

$$\inf \left\{ \sum_{i=1}^I \frac{V_i}{V} F \left(\frac{M_i}{V_i}, 1 \right) \mid I \geq 1, \sum_{i=1}^I \frac{M_i}{V} = \frac{M}{V}, \sum_{i=1}^I \frac{V_i}{V} = \frac{V}{V} \right\}$$

De l'extensif à l'intensif

$$\inf \left\{ \sum_{i=1}^l \frac{V_i}{V} F \left(\frac{M_i}{V_i}, 1 \right) \mid l \geq 1, \sum_{i=1}^l \frac{M_i}{V} = \frac{M}{V}, \sum_{i=1}^l \frac{V_i}{V} = \frac{V}{V} \right\}$$

Notations

- Masse volumique : $\rho = \frac{M}{V}$
- Masses volumiques des phases : $\rho_i = \frac{M_i}{V_i}, i = 1, \dots, l$
- Fractions de volume : $\alpha_i = \frac{V_i}{V} \in [0, 1], i = 1, \dots, l$ telles que
$$\sum_{i=1}^l \alpha_i = 1$$
 - ▶ $\rho = \sum_{i=1}^l \alpha_i \rho_i$
 - ▶ $\alpha_i = 0$, phase i absente
- Énergie libre de Helmholtz (intensive, PH0) : $f(\rho_i) := F \left(\frac{M_i}{V_i}, 1 \right)$

De l'extensif à l'intensif

$$\inf \left\{ \sum_{i=1}^l \alpha_i f(\rho_i) \mid l \geq 1, \sum_{i=1}^l \alpha_i \rho_i = \rho, \sum_{i=1}^l \alpha_i = 1 \right\}$$

Notations

- Masse volumique : $\rho = \frac{M}{V}$
- Masses volumiques des phases : $\rho_i = \frac{M_i}{V_i}$, $i = 1, \dots, l$
- Fractions de volume : $\alpha_i = \frac{V_i}{V} \in [0, 1]$, $i = 1, \dots, l$ telles que
$$\sum_{i=1}^l \alpha_i = 1$$
 - ▶ $\rho = \sum_{i=1}^l \alpha_i \rho_i$
 - ▶ $\alpha_i = 0$, phase i absente
- Énergie libre de Helmholtz (intensive, PH0) : $f(\rho_i) := F \left(\frac{M_i}{V_i}, 1 \right)$

Conditions d'optimalité 1

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

Si $\alpha_1 \alpha_2 \neq 0$: cas de coexistence

L'équilibre est caractérisé par une de ces propriétés équivalentes

- 1 Egalité des paramètres intensifs

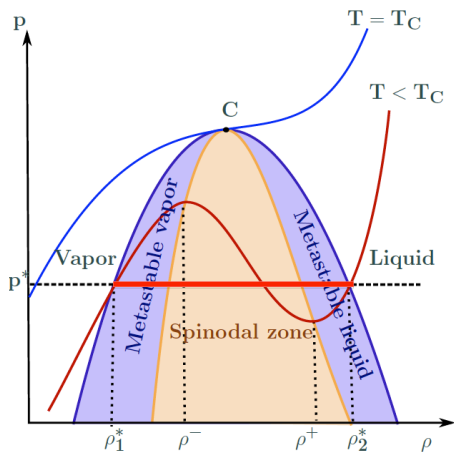
$$\mu(\rho_1) = \mu(\rho_2) = \mu^* \quad p(\rho_1) = p(\rho_2) = p^*$$

- 2 Règle de Maxwell (loi des aires) sur le potentiel chimique

$$\int_0^1 \mu(\rho_2 + t(\rho_1 - \rho_2)) dt = \mu(\rho_1) = \mu(\rho_2) = \mu^*$$

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

Conditions d'optimalité 1 : coexistence (ligne de Maxwell)



Conditions d'optimalité 2

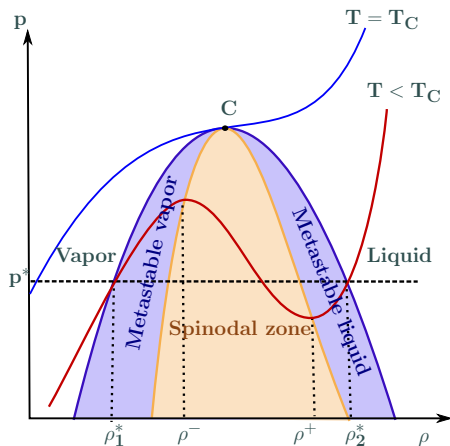
$$\inf\{\alpha_1 f(\rho_1) + \alpha_2 f(\rho_2) \mid \alpha_1 \rho_1 + \alpha_2 \rho_2 = \rho, \alpha_1 + \alpha_2 = 1\}$$

$\alpha_1 = 0$ ou $\alpha_2 = 0$: état pur

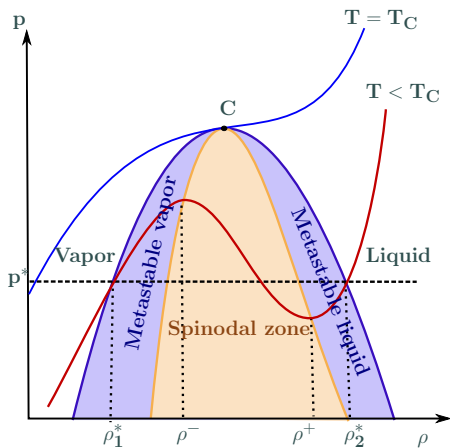
Tous les états situés sur la courbe de van der Waals

- État gazeux (resp. liquide) tels que $\rho < \rho_1^*$ (resp. $\rho > \rho_2^*$)
- États purs tels que $\rho_1^* < \rho < \rho_2^*$
 - ▶ En particulier **états métastables de van der Waals**
 - ▶ Mais aussi les états non-admissibles de la **zone spinodale**

Conditions d'optimalité 2 : la courbe de van der Waals



Conditions d'optimalité 2 : la courbe de van der Waals



Landau & Lifshitz "... we must distinguish between *metastable* and *stable* equilibrium states. A body in a metastable states *may not return to it* after a sufficient deviation"

Un système thermo-dynamique

$$\rho_1 \neq \rho_2 \text{ (sans restriction } \rho_1 < \rho_2) \text{ et } \rho_1 \leq \rho \leq \rho_2 \quad (\text{H})$$

- Fractions de volumes : $\alpha_1(\rho, \rho_1, \rho_2) = \frac{\rho - \rho_2}{\rho_1 - \rho_2} = 1 - \alpha_2(\rho, \rho_1, \rho_2)$
- Masses volumiques dépendantes du temps

Un système thermo-dynamique

$$\begin{cases} \rho'(t) &= 0 \\ \rho_1'(t) &= -1/\varepsilon(\rho - \rho_1)(\rho - \rho_2)f(\rho_2|\rho_1) \\ \rho_2'(t) &= +1/\varepsilon(\rho - \rho_1)(\rho - \rho_2)f(\rho_1|\rho_2) \end{cases}$$

- Conservation de la masse totale
- Energie relative : $f(\rho_2|\rho_1) = f(\rho_2) - f(\rho_1) - \mu(\rho_1)(\rho_2 - \rho_1)$
- Termes en noir pour assurer l'hypothèse (H)
- ε : temps de relaxation
- ✔ Relaxe vers les états d'équilibres
- ✔ Dissipation de l'énergie de libre de Helmholtz

$$\mathcal{F}(\rho, \rho_1, \rho_2) = \alpha_1 f(\rho_1) + \alpha_2 f(\rho_2)$$

- D'autres systèmes possibles

Equilibres du système

$$\begin{cases} \rho'(t) &= 0 \\ \rho_1'(t) &= -1/\varepsilon(\rho - \rho_1)(\rho - \rho_2)f(\rho_2|\rho_1) \\ \rho_2'(t) &= +1/\varepsilon(\rho - \rho_1)(\rho - \rho_2)f(\rho_1|\rho_2) \end{cases}$$

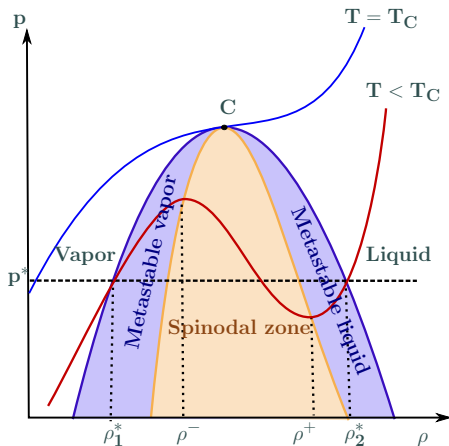
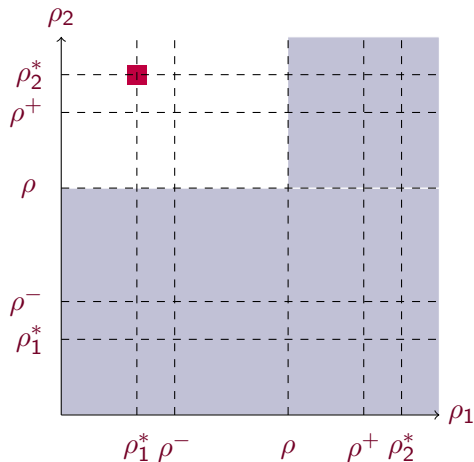
- États purs
 - ▶ États gazeux et liquide, états métastables et états non-admissibles de la zone spinodale
- États de coexistence (ligne de Maxwell)

↪ Étude des équilibres par stabilité de Lyapunov

↪ Détermination des bassins d'attraction

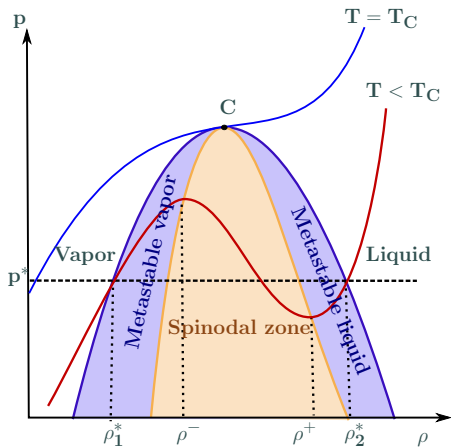
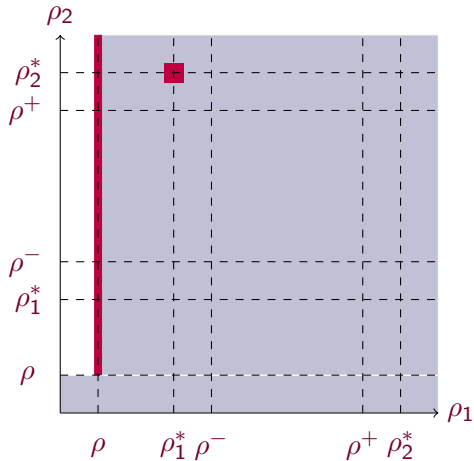
Zone spinodale

Rouge : points d'attraction, gris : non-atteignable (H), blanc : bassin d'attraction



Etat gazeux

Rouge : points d'attraction, gris : non-atteignable (H), blanc : bassin d'attraction



Etat gazeux métastable

Rouge : points d'attraction, **gris** : non-atteignables (H), **Violet** et **blanc** : bassin d'attraction

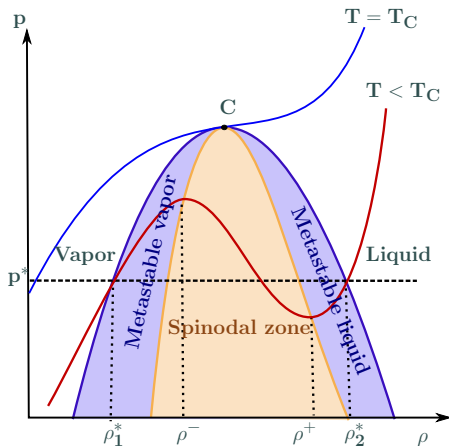
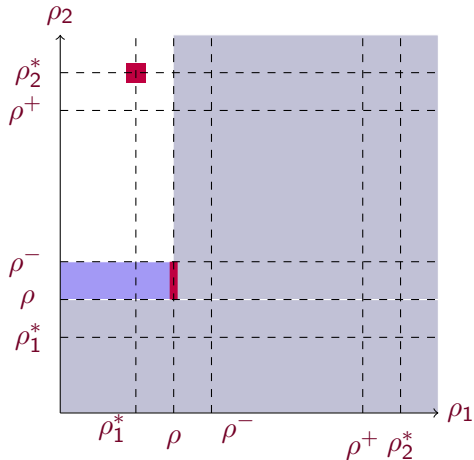


Illustration numérique 1

- Utilisation de la loi de van der Waals réduite à $T = 0.85$
- $\rho_1(0) \in$ vapeur, $\rho_2(0) \in$ liquide, 70 valeurs de $\rho(0) \in [\rho_1(0), \rho_2(0)]$

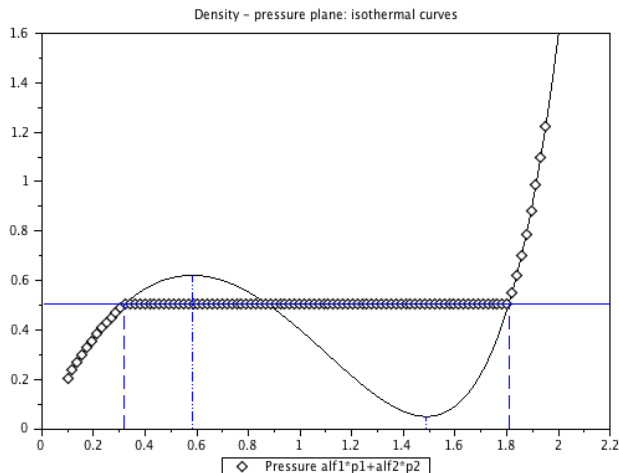
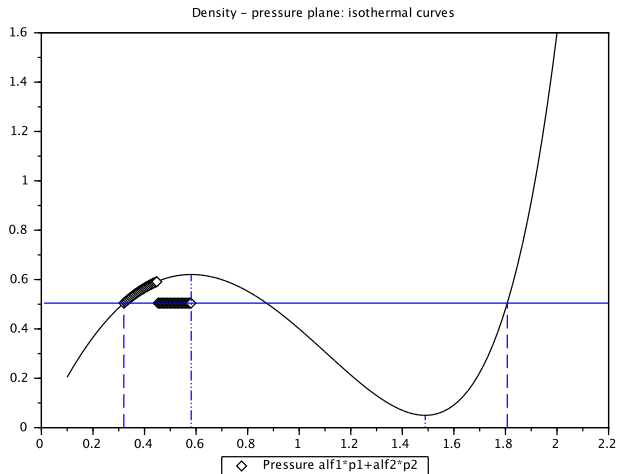


Illustration numérique 2

50 valeurs initiales de $\rho_1^* \leq \rho(0) \leq \rho^-$ vapeur métastable,
 $\rho_1(0) = \rho(0) - 0.1$, $\rho_2(0) = \rho(0) + 0.2$



Un modèle diphasique isotherme

- But : perturbation dynamique d'un fluide initialement métastable
- Coupler le système thermo-dynamique à la dynamique du fluide
- Choix : modèle diphasique compressible isotherme
- Inconnues : $\rho(t, x)$ masse volumique du fluide, $\rho_i(t, x)$ masses volumiques partielles, $u(t, x)$ vitesse commune
- Transition de phase régie par les termes sources
 - ▶ Issus du système thermo-dynamique
 - ▶ Dissipation de l'énergie libre de Helmholtz $\mathcal{F}(\rho, \rho_1, \rho_2)$

Un modèle diphasique isotherme

$$\begin{cases} \partial_t \rho + \partial_x(\rho u) = 0 \\ \partial_t \rho_1 + \partial_x(\rho_1 u) = -1/\varepsilon(\rho - \rho_1)(\rho - \rho_2)f(\rho_2|\rho_1) \\ \partial_t \rho_2 + \partial_x(\rho_2 u) = +1/\varepsilon(\rho - \rho_1)(\rho - \rho_2)f(\rho_1|\rho_2) \\ \partial_t(\rho u) + \partial_x(\rho u^2 + \alpha_1 p(\rho_1) + \alpha_2 p(\rho_2)) = 0 \end{cases}$$

Un modèle diphasique isotherme

$$\begin{cases} \partial_t \rho + \partial_x(\rho u) = 0 \\ \partial_t \rho_1 + \partial_x(\rho_1 u) = -1/\varepsilon(\rho - \rho_1)(\rho - \rho_2)f(\rho_2|\rho_1) \\ \partial_t \rho_2 + \partial_x(\rho_2 u) = +1/\varepsilon(\rho - \rho_1)(\rho - \rho_2)f(\rho_1|\rho_2) \\ \partial_t(\rho u) + \partial_x(\rho u^2 + \alpha_1 p(\rho_1) + \alpha_2 p(\rho_2)) = 0 \end{cases}$$

Contient le p -système pour $\alpha_i = 0$, $i = 1, 2$

Un modèle diphasique isotherme

$$\begin{cases} \partial_t \rho + \partial_x(\rho u) = 0 \\ \partial_t \rho_1 + \partial_x(\rho_1 u) = -1/\varepsilon(\rho - \rho_1)(\rho - \rho_2)f(\rho_2|\rho_1) \\ \partial_t \rho_2 + \partial_x(\rho_2 u) = +1/\varepsilon(\rho - \rho_1)(\rho - \rho_2)f(\rho_1|\rho_2) \\ \partial_t(\rho u) + \partial_x(\rho u^2 + \alpha_1 p(\rho_1) + \alpha_2 p(\rho_2)) = 0 \end{cases}$$

Hyperbolicité en transition de phase

Sous la condition (H) et si $\rho_1, \rho_2 \notin [\rho^-, \rho^+]$ alors le système homogène est hyperbolique de valeurs propres

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

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

Domaines invariants d'hyperbolicité

- Impact des termes de relaxation, lorsque $\varepsilon > 0$

Domaine invariant Chueh, Conley, Smoller, 77

Soit $\Omega = \{\mathbf{r} = (\rho, \rho_1, \rho_2) | (H) \text{ satisfaite}\}$ de bord lipschitzien. La région Ω est dite invariante si

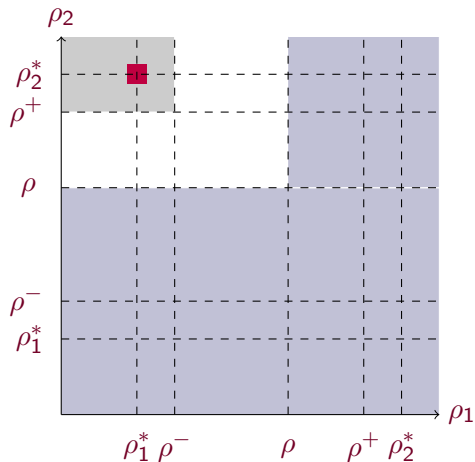
$$\{\forall x \in \mathbb{R}, \mathbf{r}(0, x) \in \Omega\} \Leftrightarrow \forall t > 0, \{\forall x \in \mathbb{R}, \mathbf{r}(t, x) \in \Omega\}$$

- ✔ Domaines invariants d'hyperbolicité inclus dans les bassins d'attraction du système dynamique
- Solutions \mathbf{r} régulières
- Définition d'une indicatrice "régularisée" $S(\mathbf{r})$ du domaine Ω
- Pour \mathbf{r} tel que $\lim_{x \rightarrow +\infty} \mathbf{r}(\cdot, x) = \lim_{x \rightarrow -\infty} \mathbf{r}(\cdot, x)$, on montre que

$$\langle RHS_{\text{modèle}}, \nabla_{\mathbf{r}} S(\mathbf{r}) \rangle \leq 0 \quad \Rightarrow \quad \Omega \text{ est un domaine invariant}$$

- Repose sur l'étude de l'énergie relative $f(\cdot|\cdot)$

Exemple dans la zone spinodale




Soit $0 < \delta < \rho_1^*$ et ρ_∞ telle que $f(\rho_\infty | \rho^-) = 0$. Pour tout $\rho^- < \rho < \rho^+$,

$$\Omega := \{(\rho_1, \rho_2) \in]\delta, \rho^-[\times]\rho^+, \rho_\infty[\},$$

est un domaine invariant d'hyperbolicité

Approximation numérique

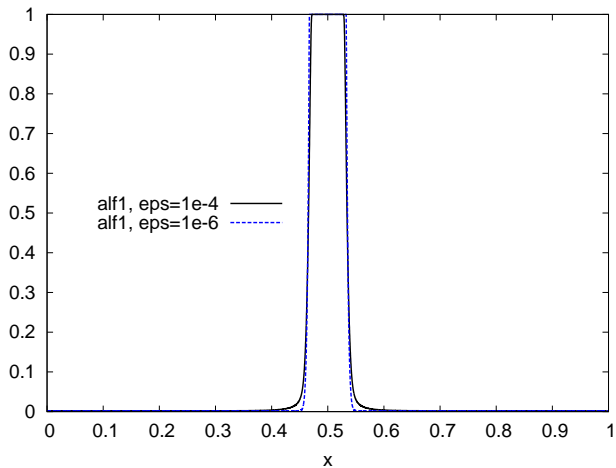
Méthode de volumes finis, splitting en temps :

- de t^n à $t^{n,+}$: approximation de la partie convective, flux HLL
- de $t^{n,+}$ à t^{n+1} : approximation du terme source par RK4
-  Nécessité de développer une méthode robuste pour capturer les équilibres du système dynamique
- Utilisation de la loi de van der Waals réduite pour $T = 0.85$

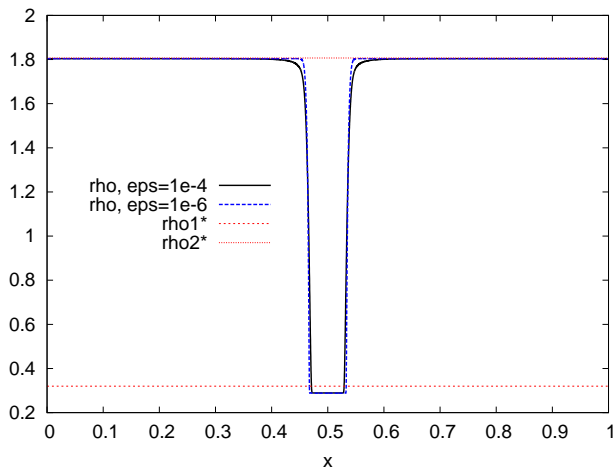
Cavitation

- $T_f = 0.1s$ et 10 000 mailles sur $[0, 1]$
- Initialement, état liquide : $\rho = \rho_2^* - 10^{-3}$, $\rho_2 = \rho_2^*$, $\rho_1 = \rho_1^*$
- Double détente : $u_R = -u_L = 0.3$
- $\varepsilon = 10^{-4}$ or 10^{-6}

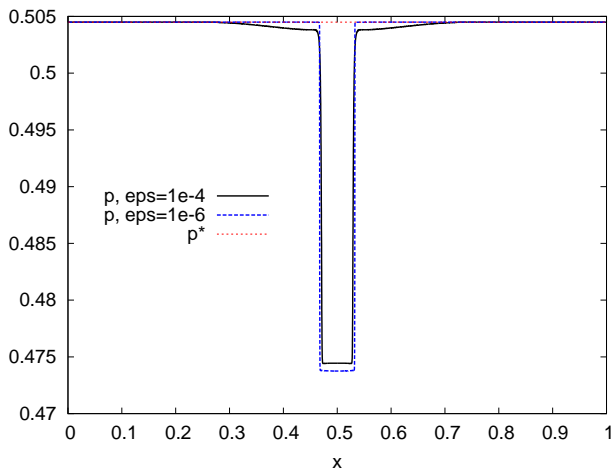
Cavitation : fraction de volume α_1



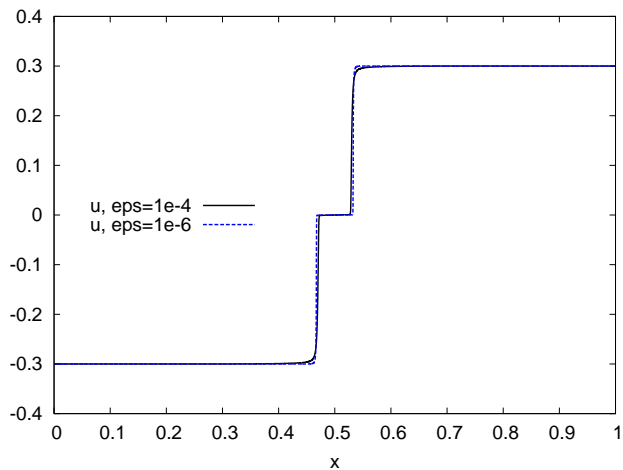
Cavitation : masse volumique ρ



Cavitation : pression p



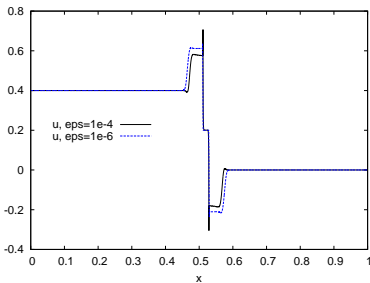
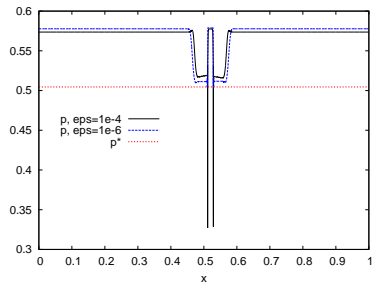
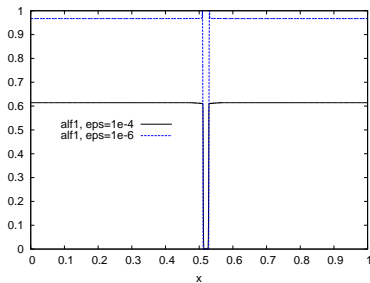
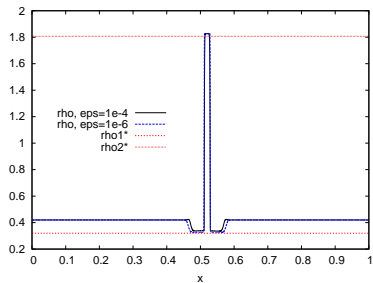
Cavitation : vitesse u



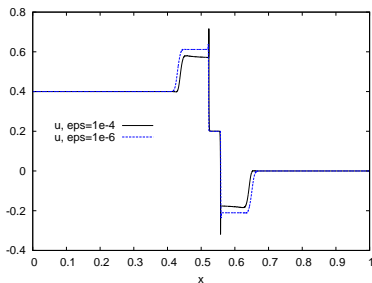
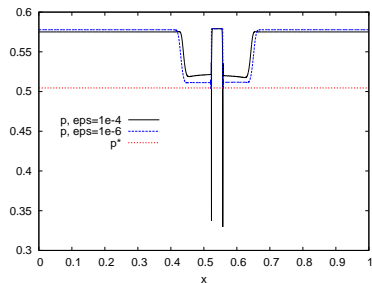
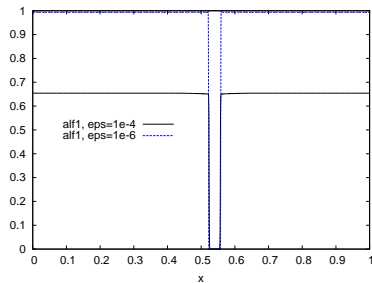
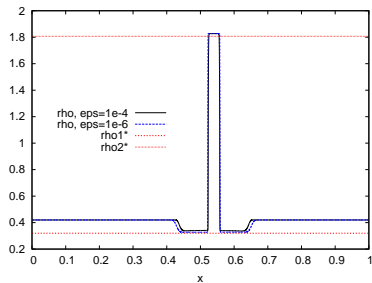
Perturbation d'un état métastable

- $T_f = 0.1, 0.2, 0.4s$ et 10 000 mailles sur $[0, 1]$
- Initialement, état de vapeur métastable : $\rho = 0.42, \rho_1 = 0.32, \rho_2 = 0.52$
- Vitesse : $u_L = 0.4, u_R = 0$, compression du bord gauche
- $\varepsilon = 10^{-4}$ or 10^{-6}

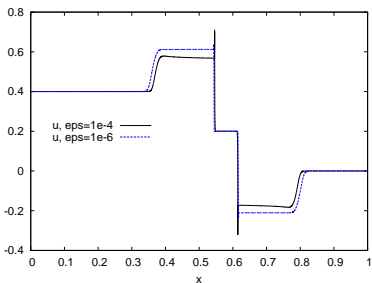
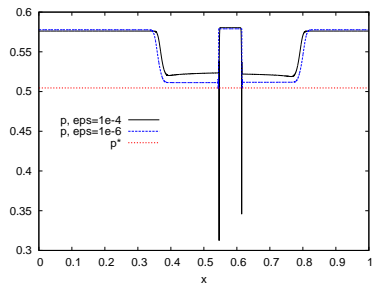
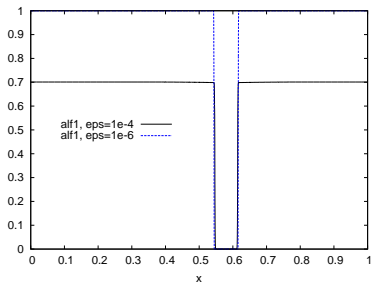
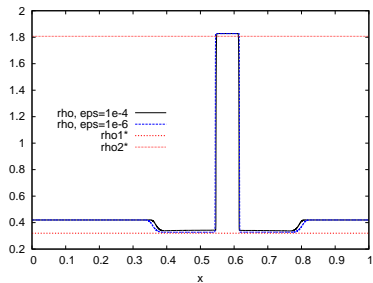
Perturbation d'un état métastable $t = 0.1s$



Perturbation d'un état métastable $t = 0.2s$



Perturbation d'un état métastable $t = 0.4s$



Conclusion et perspectives

Résumé

- Modèle thermodynamique basé sur la loi de van der Waals
- Approche “classique” d’optimisation sous contraintes, sans notion de “déviation”
- Construction d’un système thermo-dynamique qui capture la ligne de Maxwell et les états métastables
- Couplage à un système diphasique isotherme
- Hyperbolicité conditionnelle du système homogène
- Domaines invariants d’hyperbolicité sont strictement inclus dans les bassins d’attraction du système dynamique
- Preuve basée sur l’étude de l’énergie relative, valable pour les solutions régulières

Conclusion et perspectives

Perspectives

- Étude du modèle limite : ondes progressives
- Approximation numérique : traitement semi-implicite du terme source, valider l'hyperbolicité
- Prise en compte de la température (3 phases)
- Application à la transition de phase solide-liquide

Conclusion et perspectives

Perspectives

- Étude du modèle limite : ondes progressives
- Approximation numérique : traitement semi-implicite du terme source, valider l'hyperbolicité
- Prise en compte de la température (3 phases)
- Application à la transition de phase solide-liquide

Merci de votre attention !