

Modélisation macroscopique
et simulation numérique
du retour à l'équilibre liquide-vapeur

Matthieu Ancellin

Étudiant à l'École Centrale Paris

(Grande Voie des Vignes, Châtenay-Malabry, France),

en stage au Centre de Mathématiques et de Leurs Applications

(École Normale Supérieure de Cachan et CNRS UMR8536

61 Avenue du Président Wilson, 94235 Cachan Cedex, France).

Juin - Septembre 2011

Dernière révision du document : 17 mai 2012

Résumé

On veut décrire la réaction à l'excitation par un piston d'un système liquide-vapeur au voisinage de la courbe de saturation.

On étudiera dans un premier temps le retour à l'équilibre thermodynamique d'un système hors équilibre dans une enceinte de volume constant, puis on étendra le modèle au cas d'un piston oscillant.

Après une revue des modèles existants, on choisit de modéliser les échanges de matière et d'énergie à l'interface liquide-vapeur par les équations de la thermodynamique hors équilibre.

Les systèmes d'équations différentielles obtenus sont résolus numériquement et les résultats sont présentés et interprétés.

Table des matières

I	Volume constant	3
1	Description du système	4
1.1	Présentation du problème	4
1.2	Variables et notations	6
1.2.1	Variables	6
1.2.2	Autres grandeurs thermodynamiques	7
1.2.3	Pression de saturation	7
1.2.4	Énergie/Enthalpie	8
1.3	Dynamique du système	9
1.3.1	Équations différentielles	9
1.3.2	Conditions initiales	9
2	Modèle de relaxation	10
2.1	Remarques préliminaires	10
2.2	Première approche : Fick et Fourier	10
2.3	Principes de la thermodynamique hors équilibre	11
2.4	Application au changement de phase	13
2.5	Remarques sur les résultats précédents	15
2.6	Coefficients de transport	16
2.6.1	D'après la théorie cinétique	16
2.6.2	Expérimentaux	17
2.6.3	D'après la SRT	18
2.7	Équations complètes	19
3	Résolutions numériques	20
3.1	Implémentation	20
3.2	Influence des conditions initiales sur les résultats	21
3.2.1	Cas 1. – Influence de P_0 et T_0^g	21
3.2.2	Cas 2. – Influence de la quantité de liquide initiale	23
3.2.3	Cas 3. – Influence de la hauteur totale du système	25
3.3	Influence des termes de couplage	26
3.3.1	Expériences	26
3.3.2	Résultats	26
3.4	Autres résultats	28
3.4.1	Approximation de la force thermodynamique	28
3.4.2	Variation des coefficients de la théorie cinétique	29

II	Piston mobile	31
4	Modèle complet dimensionnel et adimensionné	32
4.1	Description du système	32
4.2	Équations différentielles	32
4.3	Équations adimensionnées	34
4.3.1	Définitions préalables	34
4.3.2	Équations différentielles adimensionnées	36
4.4	Retrouver le modèle de Bagnold	36
5	Résolutions numériques	38
5.1	Généralités	38
5.2	Résultats : fonctions du temps	38
5.3	Résultats : fonctions des paramètres	41
5.3.1	Échanges thermiques seuls	41
5.3.2	Influence de S et ν_0	43
5.3.3	Influence de L_{qq} et $L_{\mu\mu}$	46
6	Conclusion	47
6.1	Conclusion	47
6.2	Propositions d'améliorations	47
III	Annexes et bibliographie	49
A	Chronologie et bibliographie des modèles	50
A.1	Hertz et Knudsen	50
A.2	Ward et Fang	51
A.3	Bedeaux et Kjelstrup	51
A.3.1	Expressions générales de la NET	51
A.3.2	Tests expérimentaux	52
A.3.3	Simulations numériques au niveau moléculaire	52
A.3.4	Multi-composants	53
A.4	Synthèse	53
A.4.1	Lien entre les modèles	53
A.4.2	Conclusion	53
B	Autres remarques	55
B.1	Relation entre dP et dn	55
B.2	Tension de surface du liquide	56
B.2.1	Présentation succincte	56
B.2.2	Pression du liquide	56
B.2.3	Équation de Kelvin	57
	Bibliographie	58
	Table des notations	60
	Table des figures	61
	Liste des tableaux	62

Première partie
Volume constant

Chapitre 1

Description du système

1.1 Présentation du problème

Systeme

Le système étudié est le suivant :

On considère une enceinte fermée adiabatique de hauteur z . Au fond de l'enceinte, on trouve du fluide (un corps pur comme l'eau ou le méthane) sur une certaine hauteur b , à la température T_l . Le reste de l'enceinte est rempli par le même fluide sous forme gazeuse à la pression P_g et à la température T_g .

Hypothèses

- On suppose le système invariant par translation perpendiculairement à z ; les grandeurs extensives considérées seront, sauf indication contraire, des grandeurs par unité de surface.
- La température et la pression sont supposées homogènes au sein de chacune des deux phases.
- Le gaz sera modélisé par un gaz parfait d'équation d'état $P_g V = n R T_g$.
- On néglige les phénomènes de tension de surface du liquide (voir pour plus de détails la section [B.2](#)).

Problème

A l'instant initial, le système liquide-vapeur n'est pas dans un état d'équilibre ($P \neq P_{\text{sat}}(T)$ et/ou $T_g \neq T_l$). Notre objectif dans cette partie est de modéliser l'évolution du système au cours de la relaxation qui le ramènera dans un état d'équilibre.

On prendra soin d'assurer en particulier la conservation de la masse et de l'énergie au cours de la relaxation.

Sauf indication contraire, on considèrera de l'eau dans toute la suite du document.

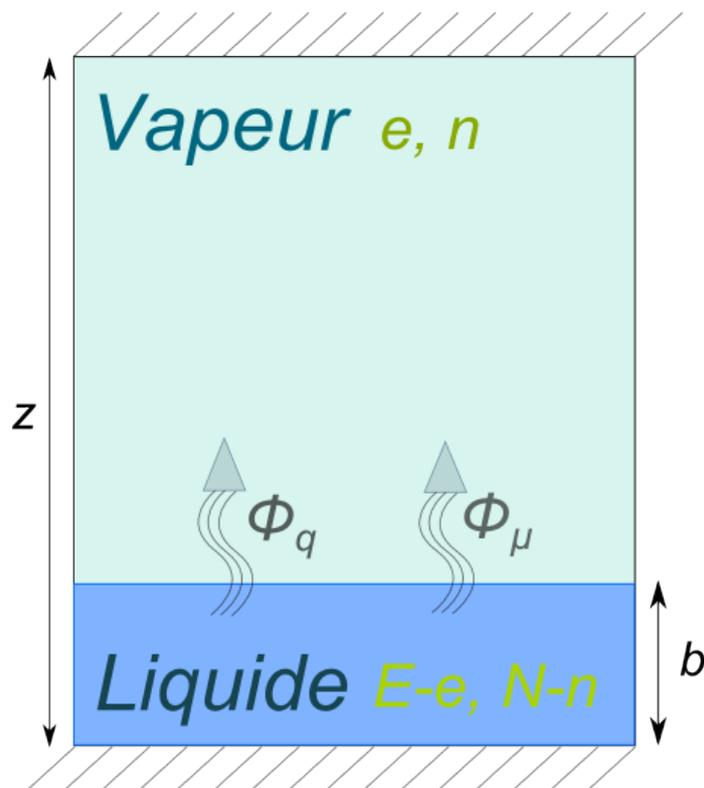


FIGURE 1.1 – Schéma du système étudié

1.2 Variables et notations

Remarque Un tableau récapitulant la plupart des notations est disponible en page 60.

1.2.1 Variables

Définition En orientant notre étude sur l'aspect énergétique du système, nous sommes amenés à considérer les grandeurs thermodynamiques suivantes, qui caractérisent complètement le système et son état à un instant donné :

n Quantité de matière en phase gaz (en moles)

N Quantité totale de matière en phase liquide et gaz (en moles)

e Énergie interne de la phase gaz

E Énergie interne totale (phase liquide et gaz)

z Hauteur totale du système

Dans la deuxième partie, nous serons amenés à introduire la sixième variable \dot{z} pour réécrire le système d'équations différentielles comme un système du premier ordre. On ne considérera pas \dot{z} dans cette première partie.

Quantité de matière On utilise la quantité de matière (mesurée en moles) pour exprimer la conservation de la matière. On pourrait, de façon équivalente, utiliser la masse de gaz m et la masse totale M comme variables. Il faudra simplement multiplier par la masse molaire toutes les expressions où interviennent n et N .

Échelle des énergies L'énergie absolue du système n'intervient pas dans notre problème, seules les variations d'énergie sont utiles. Les variables e et E décriront donc des différences d'énergie par rapport à un état de référence. (On gardera les notations e et E plutôt que ΔU_g et ΔU_{tot} uniquement dans un souci de concision des expressions mathématiques.)

On choisit donc un état de référence autour duquel on travaillera. Cet état pourra être l'état initial ou bien l'état d'équilibre final (si il est connu a priori).

On définit \mathcal{E}_{ref}^g est l'énergie molaire du gaz à la température T_{ref} et \mathcal{E}_{ref}^l est l'énergie molaire du liquide à T_{ref} . Elles sont reliées (si l'état de référence est sur la courbe de saturation) par

$$\mathcal{E}_{ref}^g - \mathcal{E}_{ref}^l = \mathcal{L}_{vap} \quad (1.1)$$

où \mathcal{L}_{vap} est l'énergie latente de vaporisation¹. On pourra prendre $\mathcal{E}_{ref}^g = 0$ et $\mathcal{E}_{ref}^l = -\mathcal{L}_{vap}$.

On peut interpréter (1.1) de la façon suivante : à température fixée, une mole de gaz a une énergie interne supérieure à celle d'une mole de liquide à la même température. Cet écart d'énergie est la chaleur latente qu'il faut fournir au liquide pour le faire passer dans l'état gaz.

1. Si l'état de référence est hors de la courbe de saturation, on peut relier les deux énergies par $\mathcal{E}_{ref}^g - \mathcal{E}_{ref}^l = \mathcal{L}_{vap} + (C_g - C_l)(T_{ev}(P_{ref}) - T_{ref})$ où $T_{ev}(P)$ est la température d'évaporation à la pression P .

1.2.2 Autres grandeurs thermodynamiques

On écrit les autres grandeurs thermodynamiques caractérisant le système à partir des cinq variables précédentes et des constantes physiques de l'espèce chimique considérée :

$$T_g(e, E, n, N, z) = T_{ref} + \frac{1}{C_g} \left(\frac{e}{n} - \mathcal{E}_{ref}^g \right), \quad (1.2a)$$

$$T_l(e, E, n, N, z) = T_{ref} + \frac{1}{C_l} \left(\frac{E - e}{N - n} - \mathcal{E}_{ref}^l \right), \quad (1.2b)$$

$$b(e, E, n, N, z) = \frac{(N - n)\mathcal{M}}{\rho_l}, \quad (1.2c)$$

$$P_g(e, E, n, N, z) = nR \frac{T_g(e, n)}{z - b(e, n)}, \quad (1.2d)$$

où T_g et P_g sont les températures et pression de la phase gaz, T_l est la température de la phase liquide, b est la hauteur de la phase liquide.

C_g et C_l sont les capacités thermiques molaires à volume constant des phases gaz et liquide (supposées constantes), \mathcal{M} la masse molaire de l'espèce considérée, ρ_l est la masse volumique du liquide (supposée constante) et R est la constante des gaz parfaits.

Pression du liquide La pression du liquide au voisinage de la surface est prise égale à la pression de la vapeur $P_l = P_g$ (voir aussi la section B.2). La pression du liquide loin de la surface n'intervient pas dans ce modèle.

1.2.3 Pression de saturation

Plusieurs expressions existent pour la fonction $P_{sat}(T)$.

La *loi d'Antoine* s'écrit

$$P_{sat}(T) = P_{atm} \exp \left(A - \frac{B}{T + C} \right) \quad (1.3a)$$

où A , B et C sont des coefficients expérimentaux. Des valeurs numériques sont données par exemple dans le tableau 3.1.

La *formule de Clapeyron* s'écrit

$$P_{sat}(T) = P_{ref} \exp \left(\frac{\Delta_{vap}\mathcal{H}}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) \right). \quad (1.3b)$$

où $\Delta_{vap}\mathcal{H}$ est l'*enthalpie* latente de vaporisation.

On l'utilisera au voisinage d'un point (P_{ref}, T_{ref}) de la courbe de saturation

Remarque On peut aussi écrire

$$P_{sat}(T) = P_{ref} \exp \left(\frac{\gamma}{(\gamma - 1)Ja} \left(1 - \frac{T_{ref}}{T} \right) \right) \quad (1.3c)$$

où Ja est le nombre de Jakob et γ est la constante du gaz parfait.

On observe cependant sur la figure 1.2 d'importantes différences entre ces expressions.

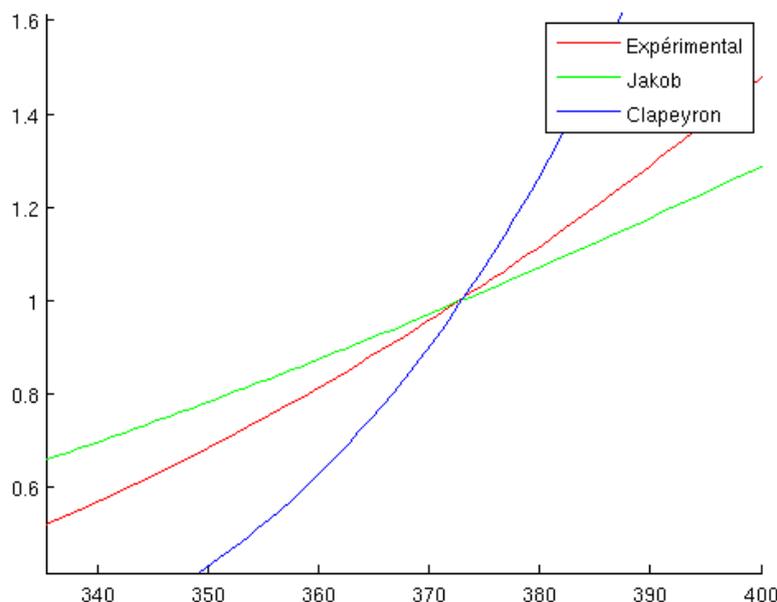


FIGURE 1.2 – Trois expressions de la pression de saturation au voisinage de 370 K.

En rouge : loi d'Antoine (1.3a) avec les valeurs numériques du tableau 3.1 ;

en bleu : formule de Clapeyron (1.3b) ;

en vert : équation (1.3c) telle qu'utilisée dans l'ancien modèle de changement de phase.

1.2.4 À propos du choix énergie/enthalpie

On considère dans cette première partie un système de volume constant. Pour cette raison, il paraît plus naturel d'utiliser comme variable l'énergie interne plutôt que l'enthalpie².

Sauf mention contraire, la chaleur latente \mathcal{L}_{vap} fait donc référence à une énergie interne molaire gagnée ou perdue lors du changement de phase.

On pourra convertir l'énergie interne molaire du gaz en enthalpie molaire

². Ce choix sera prolongé dans la seconde partie, où le système n'est plus ni à volume ni à pression fixée.

par :

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}^g &= \mathcal{E}^g + P\mathcal{V} \\
\Rightarrow \mathcal{H}^g &= \frac{e}{n} + RT_g \\
\Rightarrow \mathcal{H}^g &= \frac{e}{n} \left(1 + \frac{R}{C_g} \right) + RT_{ref}
\end{aligned} \tag{1.4}$$

où e est l'énergie de n moles de gaz, et \mathcal{H} l'enthalpie molaire du gaz. On a pris ici $\mathcal{E}_{ref}^g = 0$.

1.3 Dynamique du système

1.3.1 Équations différentielles

L'évolution du système est gouvernée par deux équations principales :

$$\frac{d}{dt}n = \Phi_\mu(e, n) \quad \frac{d}{dt}e = \Phi_q(e, n) \tag{1.5a}$$

où Φ_μ et Φ_q sont les flux de matière et d'énergie échangés entre les deux éléments du système. Ils seront définis dans le chapitre 2³.

Trois autres équations différentielles complètent implicitement ce système :

$$\frac{d}{dt}N = 0 \quad \frac{d}{dt}E = 0 \quad \frac{d}{dt}z = 0 \tag{1.5b}$$

Telles qu'elles, elles assurent la conservation de l'énergie et de la matière dans le système. Ultérieurement, elle pourront être modifiées pour prendre en compte un mouvement du piston ou une fuite d'énergie thermique.

1.3.2 Conditions initiales

Cinq paramètres décrivent le système à l'instant initial : (e_0, n_0, E, N, z) .

De manière équivalente on peut considérer les conditions initiales plus « naturelles » : $(P_0^g, T_0^g, T_0^l, b_0, z)$. Les premières se déduisent des secondes (ou le contraire) par la résolution du système suivant :

$$n_0 = \frac{P_0^g(z - b_0)}{RT_0^g}, \tag{1.6a}$$

$$e_0 = n_0(C_g(T_0^g - T_{ref}) + \mathcal{E}_{ref}^g), \tag{1.6b}$$

$$N = n_0 + \frac{b_0\rho_l}{\mathcal{M}}, \tag{1.6c}$$

$$E = e_0 + \frac{b_0\rho_l}{\mathcal{M}}(C_l(T_0^l - T_{ref}) + \mathcal{E}_{ref}^l). \tag{1.6d}$$

Bien que les deux jeux de variables soient équivalents, on travaillera ici avec le premier, avec lequel les équations différentielles (1.5) s'expriment plus facilement.

3. En pratique, les relations du chapitre 2 donneront Φ_μ et $\Phi_q - \mathcal{H}^g\Phi_\mu$.

Chapitre 2

Modèle de relaxation

L'annexe A présente une étude bibliographique des modèles d'échanges liquide-vapeur proposés dans la littérature. Le bilan qui en ressort est que le problème de l'expression théorique du flux d'évaporation et de condensation n'est pas complètement résolu à l'heure actuelle. Plusieurs modèles existent, sans qu'il puisse se détacher une expression qui soit à la fois conforme à l'expérience et dénuée de coefficient empirique.

Dans ce chapitre, nous étudierons plus en détails le modèle retenu, celui de la *Thermodynamique Hors Équilibre* ou *Non-Equilibrium Thermodynamics* (NET).

2.1 Remarques préliminaires

- a. Tous les travaux théoriques et expérimentaux sur le sujet considèrent un système *hors équilibre* mais en *régime stationnaire* : par exemple, la même quantité de matière qui s'évapore chaque seconde est prélevée dans la vapeur et est réinjectée dans le liquide. C'est, en effet, le mode de fonctionnement de beaucoup d'applications industrielles (évaporateur, distillateur). C'est aussi en régime stationnaire que des mesures expérimentales précises peuvent être faites. On supposera que les relations obtenues en régime stationnaire sont aussi valables dans un *régime transitoire* comme le nôtre.
- b. Une hypothèse nécessaire pour l'application de ce modèle est que le système est en *équilibre local*, même si il n'est pas en *équilibre global*. Cela signifie, en particulier, que l'on peut définir partout dans le système les grandeurs thermodynamiques usuelles ainsi que les relations les reliant. Pour une discussion plus poussée sur l'équilibre local, voir [BK05].

2.2 Première approche : Fick et Fourier

Une première approche assez naturelle est de séparer échanges de chaleur et échanges de matière. On écrit ainsi côte à côte une *loi de Fourier* (pour la thermique) et une *loi de Fick* (pour les échanges de matière). On obtient un système de la forme suivante :

$$\frac{dn}{dt} = -D\Delta a, \quad \frac{de}{dt} = -\lambda\Delta T \quad (2.1)$$

où D et λ sont les coefficients de diffusivité et a l'activité chimique du système.

Bien qu'il puisse donner des résultats pratiques satisfaisants, ce système présente un inconvénient théorique majeur : il ne respecte pas les relations d'Onsager et par conséquent est en contradiction avec le Second Principe de la Thermodynamique [BK05, p.37]. Kjelstrup et Bedeaux [KB08, p. 6] évoquent des erreurs jusqu'à 20 à 30% dans ces cas et insistent sur l'importance d'un modèle plus complet.

La section 2.3 présente de façon assez générale quelques uns des principes théoriques que nous appliquerons par la suite dans la section 2.4 pour obtenir les équations de nos flux.

2.3 Principes de la thermodynamique hors équilibre

De nombreux ouvrages de thermodynamique ou de physique statistique exposent avec plus ou moins de détails les principes de la thermodynamique hors équilibre. On se pourra se référer à [Bal03] pour plus de détails.

Remarque

On traite dans ce document le cas d'échanges de deux quantités (matière et énergie) entre deux ensembles discrets. On peut bien sûr traiter par le même formalisme des cas plus généraux (échange de N grandeurs extensives, ensemble continu de points ...). Les lois de Fourier, d'Ohm ou de Fick ou encore les équations de Navier-Stokes peuvent être vues comme des cas particuliers de ce formalisme général [Bal03].

Grandeurs extensives et grandeurs intensives associées

A la quantité de matière et à l'énergie, on associe respectivement les variables intensives $-\mu/T$ et $1/T$, où μ est le potentiel chimique et T la température. La raison de ce choix est l'équation suivante,

$$dS = \frac{1}{T}dU - \frac{\mu}{T}dN. \quad (2.2)$$

L'entropie, qui fait ici la relation entre variables intensives et extensives, joue un rôle important dans la théorie de la thermodynamique hors équilibre.

Forces thermodynamiques

On définit les *forces thermodynamiques* comme les gradients des grandeurs intensives définies précédemment :

$$\Gamma_q = \frac{1}{T_g} - \frac{1}{T_l}, \quad \Gamma_\mu = \frac{\mu_g}{T_g} - \frac{\mu_l}{T_l}. \quad (2.3)$$

Flux

Les flux de matière et d'énergie échangés entre les deux phases sont notés respectivement Φ_μ et Φ_q .

Relations phénoménologiques linéaires

Le cœur de ce formalisme est le système d'équation linéaires reliant les flux (Φ) et les forces (Γ)

$$\Phi_q = L_{qq}\Gamma_q + L_{q\mu}\Gamma_\mu \quad \Phi_\mu = L_{\mu q}\Gamma_q + L_{\mu\mu}\Gamma_\mu \quad (2.4)$$

Les coefficients L_{ij} peuvent être appelés *coefficients de transport*, *coefficients de réponse*, *coefficients d'Onsager* ou encore *conductances généralisées*. Ils peuvent dépendre des grandeurs thermodynamiques du système, mais sont indépendants des forces et des flux.

Création d'entropie

On peut exprimer le taux d'entropie créé comme :

$$\frac{d}{dt}S = \Phi_q\Gamma_q + \Phi_\mu\Gamma_\mu. \quad (2.5)$$

Dans la section suivante, nous partirons de l'expression de $\frac{d}{dt}S$ pour identifier les forces et flux associés.

Relation(s) d'Onsager (~ 1930)

Les termes de couplages sont égaux :

$$L_{q\mu} = L_{\mu q}. \quad (2.6)$$

La présence de termes de couplages et leur égalité est une conséquence du Second Principe de la Thermodynamique.

Ce principe implique aussi les inégalités suivantes :

$$L_{qq} \geq 0 \quad L_{\mu\mu} \geq 0 \quad L_{qq}L_{\mu\mu} \geq L_{q\mu}^2 \quad (2.7)$$

qui découlent directement de $\frac{d}{dt}S \geq 0$.

Résistances généralisées

On peut inverser le système linéaire (2.4) pour faire apparaître les coefficients R_{ij} appelés *résistances* ou *résistances généralisées* :

$$\Gamma_q = R_{qq}\Phi_q + R_{q\mu}\Phi_\mu, \quad \Gamma_\mu = R_{\mu q}\Phi_q + R_{\mu\mu}\Phi_\mu. \quad (2.8)$$

Ces coefficients vérifient les mêmes relations d'Onsager citées précédemment. Dans beaucoup d'études, ce sont ces coefficients qui sont utilisés, calculés ou mesurés à la place les conductances.

2.4 Application au changement de phase

Le raisonnement qui suit est basé sur les raisonnements présentés de façon plus ou moins fragmentaire dans la multitude de documents traitant de la NET cités dans la bibliographie. On remarque plusieurs variantes dans ces raisonnements, selon la complexité du modèle choisi (température de surface différente de celle du liquide et du gaz par exemple) ou des grandeurs qui seront calculées/mesurées (flux de chaleur différent dans le gaz et dans le liquide).

On choisit ici un modèle relativement simple permettant de calculer les termes des équations (1.5a).

Pour plus de détails théoriques, voir par exemple [BK05] ou [KB08]

Flux

On définit Φ_μ le flux de matière traversant l'interface, Φ_q le flux total d'énergie échangée, Φ_q^g le « flux d'énergie mesurable » dans la phase gaz, Φ_q^l le « flux d'énergie mesurable » dans la phase liquide. Ils sont reliés par l'identité suivante :

$$\Phi_q = \Phi_q^l + \mathcal{H}^l \Phi_\mu = \Phi_q^g + \mathcal{H}^g \Phi_\mu \quad (2.9)$$

où \mathcal{H}^i est l'enthalpie molaire de la phase i . Dans la suite de ce document, les flux sont comptés positivement lorsqu'ils vont de l vers g .

Gibbs-Helmholtz

On utilisera la relation suivante :

$$\frac{\partial(\mu_i/T)}{\partial(1/T)} = \mathcal{H}^i \implies \frac{\mu_i(T_1)}{T_1} = \frac{\mu_i(T_2)}{T_2} + \mathcal{H}^i \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (2.10)$$

Un terme du deuxième ordre en différence de températures est parfois ajouté. Il est de la forme $\frac{1}{2} \mathcal{C}_p^i (1 - T_1/T_2)^2$

Création d'entropie

Habituellement, on commence le raisonnement en exprimant le taux de création d'entropie à l'interface. Grossièrement, il s'agit d'une dérivation en chaîne de S avec les relations (2.2). Pour une démonstration plus rigoureuse, voir par exemple [BK05].

$$\dot{s} = \Phi_q \left(\frac{1}{T_g} - \frac{1}{T_l} \right) + \Phi_\mu \left(\frac{\mu_l(T_l)}{T_l} - \frac{\mu_g(T_g)}{T_g} \right) \quad (\geq 0) \quad (2.11)$$

Plutôt que d'extraire les relations linéaires à partir de ces couples forces/flux, on va transformer l'expression de \dot{s} pour obtenir de nouveaux couples forces/flux. Les équations (2.9) et (2.10) donnent :

$$\dot{s} = \Phi_q^g \left(\frac{1}{T_g} - \frac{1}{T_l} \right) + \Phi_\mu \frac{\mu_l(T_l) - \mu_g(T_l)}{T_l} \quad (2.12)$$

Deux raisons peuvent justifier ce choix :

- a. Le flux Φ_q^g (ainsi que Φ_q^l) sont les flux qui sont mesurés expérimentalement. Pour cette raison, ce sont eux qui sont le plus souvent utilisés dans les travaux sur le sujet. Et ce sont les coefficients associés à ce couple forces/flux que l'on trouve dans la bibliographie.
- b. La différence de potentiels chimiques à la même température est plus facilement exprimable que la différence de potentiels à des températures différentes. L'expression est donné en (2.17).

Relations phénoménologiques

De (2.12), on tire donc :

$$\Phi_q^g = L_{qq} \left(\frac{1}{T_g} - \frac{1}{T_l} \right) + L_{q\mu} \frac{\mu_l(T_l) - \mu_g(T_l)}{T_l}, \quad (2.13a)$$

$$\Phi_\mu = L_{q\mu} \left(\frac{1}{T_g} - \frac{1}{T_l} \right) + L_{\mu\mu} \frac{\mu_l(T_l) - \mu_g(T_l)}{T_l}. \quad (2.13b)$$

Expression de la différence de potentiels chimiques

Pour le potentiel chimique du gaz, on a :

$$\mu_g(T_l) = \mu_g^0(T_l) + RT_l \ln \left(\frac{P_g}{P_{ref}} \right) \quad (2.14)$$

où μ_g^0 correspond à l'état de référence de la vapeur et P_{ref} est la pression de référence.

De même pour le liquide, on a :

$$\mu_l(T_l) = \mu_l^0(T_l) + \frac{\mathcal{M}}{\rho_l} (P_l - P_{ref}). \quad (2.15)$$

Or, à l'équilibre $(T_l, P_{sat}(T_l))$, on aurait $\mu_l(T_l) = \mu_g(T_l)$, d'où :

$$\mu_l^0(T_l) - \mu_g^0(T_l) = RT_l \ln \left(\frac{P_{sat}(T_l)}{P_{ref}} \right) - \frac{\mathcal{M}}{\rho_l} (P_{sat}(T_l) - P_{ref}). \quad (2.16)$$

Les trois équations précédentes donnent :

$$\frac{\mu_l(T_l) - \mu_g(T_l)}{T_l} = R \ln \left(\frac{P_{sat}(T_l)}{P_g} \right) + \frac{\mathcal{M}}{\rho_l T_l} (P_l - P_{sat}(T_l)). \quad (2.17)$$

En pratique, le second terme est bien plus petit que le premier ($\mathcal{M}/\rho_l T_l R \approx 10^{-8} \text{ Pa}^{-1}$ pour l'eau). Ne considérer que le terme en logarithme est une bonne approximation. On le vérifiera numériquement à la section 3.4

Comparaison avec la bibliographie

On trouve les mêmes équations dans [SBK⁺06], [XKB⁺06] et [GBSK07] (avec parfois des flux comptés dans le sens inverse).

[BK99], [BK05] et [KB08] donnent la même expression pour les relations (2.13), mais [BK99] et [KB08] ne gardent que le terme en logarithme dans (2.17) ([BK05] ne détaille pas la différence de potentiels).

2.5 Remarques sur les résultats précédents

- a. Deux termes, plus petits, peuvent être ajoutés à la différence de potentiels chimiques :

$$\text{éq. (2.17)} + R \ln \left(\frac{\phi_{\text{sat}}(T_l, P)}{\phi(T_l, P)} \right) - \frac{1}{2} \mathcal{C}_p^g \left(1 - \frac{T_g}{T_l} \right)^2 \quad (2.18)$$

Le premier terme introduit la fugacité ϕ pour un modèle de gaz non parfait. Le second est le terme en carré de la différence de température que nous avons négligé dans la relation (2.10) de Gibbs-Helmholtz.

- b. On considère parfois l'interface comme une « troisième phase » pouvant emmagasiner de l'énergie et ayant donc sa propre température. Alternativement à la formulation (2.11), on peut donc trouver la formulation suivante pour le taux de formation d'entropie :

$$\dot{s} = \Phi_q^g \left(\frac{1}{T_g} - \frac{1}{T_s} \right) + \Phi_q^l \left(\frac{1}{T_s} - \frac{1}{T_l} \right) + \Phi_\mu \left(\frac{\mu_l(T_s)}{T_s} - \frac{\mu_g(T_s)}{T_s} \right) \quad (2.19)$$

où T_s est la température à l'interface. On remarque que poser $T_s = T_l$ nous permet de retrouver l'équation (2.12).

- c. On voit apparaître le fait que dans notre modèle, la chaleur latente \mathcal{L}_{vap} est prélevée ou rendue dans l'énergie de la phase liquide. Ceci est bien sûr une approximation. Il serait plus rigoureux de prélever et rendre cette énergie dans l'énergie de l'interface (T_s), qui ensuite reviendrait à l'équilibre thermique par échanges conductifs avec le gaz et le liquide. Nous faisons ici implicitement l'hypothèse que la conduction thermique est beaucoup plus facile entre le liquide et l'interface qu'entre le gaz et l'interface et que par conséquent, l'interface et le liquide peuvent être confondus.
- d. Symétriquement, on pourrait considérer les relations suivantes, équivalentes à (2.13) et qui s'obtiennent par un raisonnement similaire.

$$\Phi_q^l = L_{qq}^l \left(\frac{1}{T_g} - \frac{1}{T_l} \right) + L_{q\mu}^l \frac{\mu_l(T_g) - \mu_g(T_g)}{T_g}, \quad (2.20a)$$

$$\Phi_\mu = L_{\mu q}^l \left(\frac{1}{T_g} - \frac{1}{T_l} \right) + L_{\mu\mu}^l \frac{\mu_l(T_g) - \mu_g(T_g)}{T_g}, \quad (2.20b)$$

avec

$$\frac{\mu_l(T_g) - \mu_g(T_g)}{T_g} = R \ln \left(\frac{P_{\text{sat}}(T_g)}{P_g} \right) + \frac{\mathcal{M}}{\rho_l T_g} (P_l - P_{\text{sat}}(T_g)). \quad (2.21)$$

- e. Les coefficients L_{ij}^l des équations (2.20) ne sont pas égaux aux coefficients L_{ij} (qu'on pourrait renommer L_{ij}^g) des équations (2.13). A propos des relations liant L_{ij}^l et L_{ij}^g , voir [KB08] ou [SBK⁺06, eq. (23)]
- f. Dans tous les cas, on vérifie bien que :

$$T_g = T_l \text{ et } P_g = P_{\text{sat}}(T_g) \implies \Phi_\mu = 0 \text{ et } \Phi_q = 0$$

2.6 Coefficients de transport

Les coefficients reliant linéairement les forces et les flux dans les relations phénoménologiques de la thermodynamique hors équilibre sont les points les plus problématiques de ce modèle. Nous allons dans les paragraphes suivants, les étudier plus en détails et comparer les différentes expressions qui peuvent être utilisées.

Analyse dimensionnelle

Dans notre modèle, on a :

$$L_{qq} \equiv [kg \cdot K \cdot s^{-3}] \equiv [W \cdot K \cdot m^{-2}], \quad (2.22a)$$

$$L_{q\mu} \equiv [mol \cdot K \cdot s^{-1} \cdot m^{-2}], \quad (2.22b)$$

$$L_{\mu\mu} \equiv [mol^2 \cdot K \cdot s \cdot kg^{-1} \cdot m^{-4}] \equiv [mol^2 \cdot K \cdot J^{-1} \cdot s^{-1} \cdot m^{-2}]. \quad (2.22c)$$

D'autres variantes sont possible, selon que l'on travaille en 1D ou non et pour des quantité massiques, molaires ou moléculaires.

Dans certains documents, on trouve des coefficients du type $L'_{ij} = L_{ij}/T_s$ ou L_{ij}/T_l dont la dimension ne fait donc pas intervenir les K .

Sauf indication contraire, dans toute la suite du document, les coefficients seront exprimés dans les unités présentées en (2.22) même si elles ne sont pas écrites explicitement.

2.6.1 D'après la théorie cinétique

L'étude de la théorie cinétique des gaz permet de calculer des expressions pour ces coefficients. Ces coefficients sont calculés pour des gaz monoatomiques au voisinage du point triple.

Expressions

Bien qu'ils expriment parfois les coefficients de façon légèrement différentes, [BK99, p. 420], [RKBH01, p. 357], [JB04, p. 261] ou encore [XKB+06, p. 455] s'accordent sur l'allure suivante :

$$R_{qq} = \frac{\sqrt{\pi}(1 + 104/25\pi)}{4c^g RT_g^2 v_{mp}}, \quad (2.23a)$$

$$R_{q\mu} = R_{\mu q} = \frac{\sqrt{\pi}(1 + 16/5\pi)}{8c^g T_g v_{mp}}, \quad (2.23b)$$

$$R_{\mu\mu} = \frac{2R\sqrt{\pi}(1/\sigma + 1/\pi - 23/32)}{c^g v_{mp}}, \quad (2.23c)$$

$$\text{avec } v_{mp} = \sqrt{\frac{3RT_g}{\mathcal{M}}} \text{ et } c^g = \frac{n}{z-b}$$

où les R_{ij} sont les résistances définies dans la relation (2.8), c^g est la densité molaire du gaz, v_{mp} la vitesse la plus probable des particules, R est la constante des gaz parfaits et σ est le coefficient d'évaporation empirique évoqué aussi en A.1.

Des valeurs de σ entre 0,1 et 1 sont généralement utilisées.

Commentaires

- a. Dans tous les documents cités précédemment, il semble implicite que ces coefficients sont les coefficients correspondants aux coefficients (appelés précédemment L_{ij}^g) qui relie Φ_q^g aux autres grandeurs. Voir notamment les remarques d. et e. de la section 2.5.
- b. Johannessen et al. [JB04, p. 261] (et d'autres) évaluent les coefficients à la température de surface et non pas à la température du gaz. Dans notre modèle, il faudrait prendre la température du liquide T_l . Ceci ne changerait pas les ordres de grandeur.
- c. Cette formulation fait toujours intervenir le paramètre empirique σ , dont la valeur est encore discutée. Il ne semble intervenir que pour le transfert de masse dans les expressions ci-dessus mais le passage des résistances aux conductances le fait intervenir dans tous les coefficients L_{ij} .

Ordres de grandeurs

Pour des conditions initiales du type de celles utilisées au chapitre 3.1 ($T \sim 370$ K), on trouve les ordres de grandeur suivants :

$$\sigma = 0.1 : \quad L_{qq} \sim 10^{10} \quad L_{q\mu} = L_{\mu q} \sim -10^5 \quad L_{\mu\mu} \sim 10 \text{ à } 10^2 \quad (2.24a)$$

$$\sigma = 1 : \quad L_{qq} \sim 10^{10} \quad L_{q\mu} = L_{\mu q} \sim -10^6 \quad L_{\mu\mu} \sim 10^3 \quad (2.24b)$$

où les unités sont celles présentées précédemment dans les équations (2.22).

Au voisinage du point triple, les coefficients sont 5 à 10 fois plus faibles.

On vérifie bien les relations d'Onsager pour ces coefficients. Les termes de couplage représentent ici approximativement 5 à 20 % des termes directs.

Validité

Bien qu'ils soient pratiques à utiliser, la validité de ces coefficients est plusieurs fois remises en cause dans les tests expérimentaux (réels ou numériques – une revue de quelques uns de ces tests se trouve à la section A.3). En particulier, l'utilisation de ces coefficients pour des particules non monoatomiques loin du point triple semble hasardeuse.

Il semblerait que des calculs similaires existent pour les gaz moléculaires, mais que les coefficients obtenus soient « moins pratiques » [BK99, p. 420] ...

2.6.2 Expérimentaux

Dans la Table 2.1, on reporte quelques unes des valeurs obtenues par les expériences de Fang et Ward [FW99b] (exploitées dans [BK99]) et de Badam et al. [BKDD07]. Ces valeurs pourront servir à titre de comparaison avec les autres expressions ou bien directement dans une simulation numérique.

Coefficients de couplage Les données expérimentale ne permettent de calculer que deux coefficients sur trois. Une hypothèse est nécessaire pour obtenir

	P_g (Pa)	T_l (°C)	T_g (°C)	L_{qq}	$L_{\mu\mu}$
[BK99] (eau)	277	-10,2	-4,1	$1,34 \cdot 10^6$	$2,8 \cdot 10^{-2}$
[BK99] (octane)	350	-1,1	3,7	$7,47 \cdot 10^5$	$2,1 \cdot 10^{-4}$
[BK99] (C_7H_{14})	2037	3,7	7,0	$5,3 \cdot 10^5$	$3,0 \cdot 10^{-3}$
[BKDD07] (eau)	490,0	-2,96	-0,93	$2,8 \cdot 10^6$	$1,5 \cdot 10^{-3}$
	483,0	-3,18	1,04	$3,6 \cdot 10^6$	$2,2 \cdot 10^{-3}$
	567,0	-0,97	4,82	$4,1 \cdot 10^6$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
	569,2	-0,92	7,86	$4,3 \cdot 10^6$	$1,1 \cdot 10^{-3}$

TABLE 2.1 – Quelques valeurs de coefficients de transport obtenues expérimentalement pour l'eau, l'octane et le methyl-cyclohexane (C_7H_{14}). Les dimensions des coefficients sont celles présentées dans les équations (2.22).

des valeurs numériques. Pour cela, on utilise la relation suivante, issue de la théorie cinétique :

$$\frac{L_{q\mu}}{L_{\mu\mu}} = -k_h \mathcal{L}_{\text{vap}} \quad \text{avec } k_h = 0.18$$

La valeur de k_h choisie a assez peu d'impact sur le calcul de L_{qq} , mais une très grande influence sur les valeurs de $L_{\mu\mu}$ données dans le tableau 2.1.

Commentaires

- Les températures et pressions utilisés ici sont en dessous du point triple. N'oublions pas que le système est maintenu hors équilibre pour que l'évaporation ait lieu et ne doit pas nécessairement être voisin de la courbe de saturation.
- On remarque un écart de 2 à 4 ordres de grandeur avec les résultats de (2.24).
- Le rapport $L_{qq}/L_{\mu\mu}$ est du même ordre de grandeur que dans (2.24a). Par construction, $L_{q\mu}/L_{\mu\mu}$ est aussi du même ordre de grandeur que dans la théorie cinétique. On peut donc espérer que les coefficients de la théorie cinétique donnent de bons résultats à un facteur temporel près.

2.6.3 D'après la SRT

Comme il est évoqué dans [BKDD07] et [BS04], la linéarisation de la SRT (voir A.2) permet de proposer un coefficient $L_{\mu\mu}$ pour la NET. Exprimé dans les mêmes dimensions que (2.22), on obtient :

$$L_{\mu\mu} = 2 \frac{P_{\text{sat}}(T_l)}{R\sqrt{2\pi\mathcal{M}RT_l}} \exp\left(\frac{\mathcal{M}}{\rho_l RT_l}(P_{\text{sat}}(T_l) - P_l^e)\right) \quad (2.25)$$

où P_l^e est la pression du liquide dans l'état d'équilibre.

Ordres de grandeur

Avec l'hypothèse que l'on est proche de l'équilibre, on peut approcher l'exponentielle par 1. On obtient les ordres de grandeurs suivants :

$$T_l = 273\text{K} : \quad L_{\mu\mu} \simeq 1.61 \cdot 10^2 \quad (2.26a)$$

$$T_l = 373\text{K} : \quad L_{\mu\mu} \simeq 1.28 \cdot 10^3 \quad (2.26b)$$

En ordre de grandeur, ces résultats sont voisins de ceux de la théorie cinétique ($\sigma = 1$), et donc assez éloignés de l'expérience.

2.7 Équations complètes

On reprend les relations du chapitre 1. On y ajoute les équations (2.9), (2.13) et (2.17). On obtient :

$$\frac{de}{dt} = L_{qq}\Delta\frac{1}{T} + L_{q\mu}\Delta\frac{\mu}{T} + \mathcal{H}^g\frac{dn}{dt}, \quad (2.27a)$$

$$\frac{dn}{dt} = L_{q\mu}\Delta\frac{1}{T} + L_{\mu\mu}\Delta\frac{\mu}{T}, \quad (2.27b)$$

où

$$\Delta\frac{1}{T} = \frac{1}{T_{ref} + \frac{e}{c_g n}} - \frac{1}{T_{ref} + \frac{1}{c_l} \left(\frac{E-e}{N-n} + \mathcal{L}_{\text{vap}} \right)}, \quad (2.27c)$$

$$\Delta\frac{\mu}{T} = R \ln \left[\frac{P_{\text{sat}} \left[T_{ref} + \frac{1}{c_l} \left(\frac{E-e}{N-n} + \mathcal{L}_{\text{vap}} \right) \right] \left(z - \frac{(N-n)\mathcal{M}}{\rho_l} \right)}{nR \left(T_{ref} + \frac{e}{c_g n} \right)} \right], \quad (2.27d)$$

$$\mathcal{H}^g = \frac{e}{n} \left(1 + \frac{R}{c_g} \right) + RT_{ref}, \quad (2.27e)$$

$$\text{et } P_{\text{sat}}(T) = P_{\text{atm}} \exp \left(A - \frac{B}{T-C} \right). \quad (2.27f)$$

Chapitre 3

Résolutions numériques

3.1 Implémentation

Les coefficients de transport sont ceux de la théorie cinétique des gaz, tels que présentés dans l'équation (2.23). On a pris arbitrairement $\sigma = 0.1$.

Les valeurs numériques des constantes ($\mathcal{C}_g, \mathcal{C}_l, \dots$) sont présentées dans le tableau 3.1. Les petites approximations faites sur la valeur de ces constantes ne changent pas l'allure des résultats présentés ci-après. Sauf mention contraire, les tests sont fait avec les constantes de l'eau.

On écrit les deux équations différentielles (2.27) couplées en fonctions des variables e et n définies au chapitre 1, que l'on résoudra numériquement avec Maple.

Grandeur	Eau	Méthane
\mathcal{M} ($kg \cdot mol^{-1}$)	$18 \cdot 10^{-3}$	$16 \cdot 10^{-3}$
\mathcal{L}_{vap} ($J \cdot mol^{-1}$)	$37.5 \cdot 10^3$	$8.1 \cdot 10^3$
\mathcal{C}_g ($JK^{-1}mol^{-1}$)	28	40
\mathcal{C}_l ($JK^{-1}mol^{-1}$)	75	55
ρ_l ($kg \cdot m^{-3}$)	1000	416
P_{triple} (bar)	$6 \cdot 10^{-3}$	0,11
T_{triple} (K)	273	90
$P_{critique}$ (bar)	220	46
$T_{critique}$ (K)	647	190
P_{sat} A	5.083	3.98
B (K)	1663.12	443.0
C (K)	-45.62	-0.49

TABLE 3.1 – Données utilisées. Les coefficients A , B et C sont ceux de la loi d'Antoine pour la pression de saturation. Source : NIST (<http://webbook.nist.gov/chemistry/>)

3.2 Influence des conditions initiales sur les résultats

3.2.1 Cas 1. – Influence de P_0 et T_0^g

Conditions initiales

On a lancé ici 4×4 conditions initiales pour des pressions allant de 90 kPa à 120 kPa par pas de 10 kPa et des températures du gaz initiales entre 362.5 K et 377.5 K par pas de 5 K. La hauteur totale, la température initiale du liquide et la fraction initiale de liquide sont fixes, elles valent respectivement $z_0 = 1$ m, $T_0^l = 370$ K et $b_0 = 0.01 \cdot z_0$.

Graphiques

Voir Figures 3.1 et 3.2.

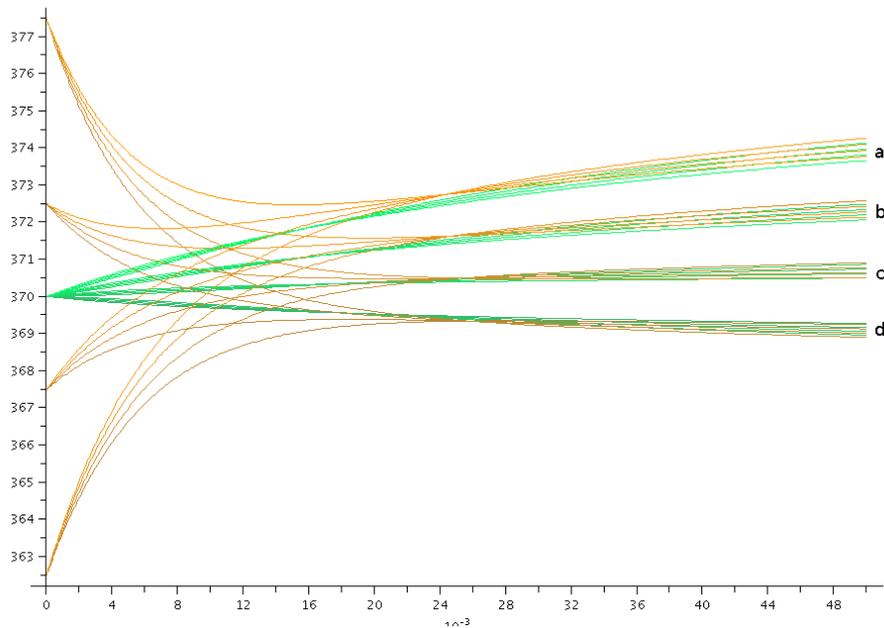


FIGURE 3.1 – *En orange* la température du gaz (K) et *en vert* la température du liquide (K) en fonction du temps (s).

Cas 1. $P_g = 90 + 10i$ kPa ($i \in [0, 3]$), $T_g = 362.5 + 5j$ K ($j \in [0, 3]$), $z_0 = 1$ m, $T_0^l = 370$ K et $b_0 = 0.01 \cdot z_0$

Interprétation

Les faisceaux (a), (b) et (c) sont des diminutions de pression, donc des condensations. Au contraire, (d) est une vaporisation.

Dans ces simulations, où l'eau liquide représente 1 % du volume, mais 95 % de la quantité de matière, le critère le plus important pour déterminer l'état final

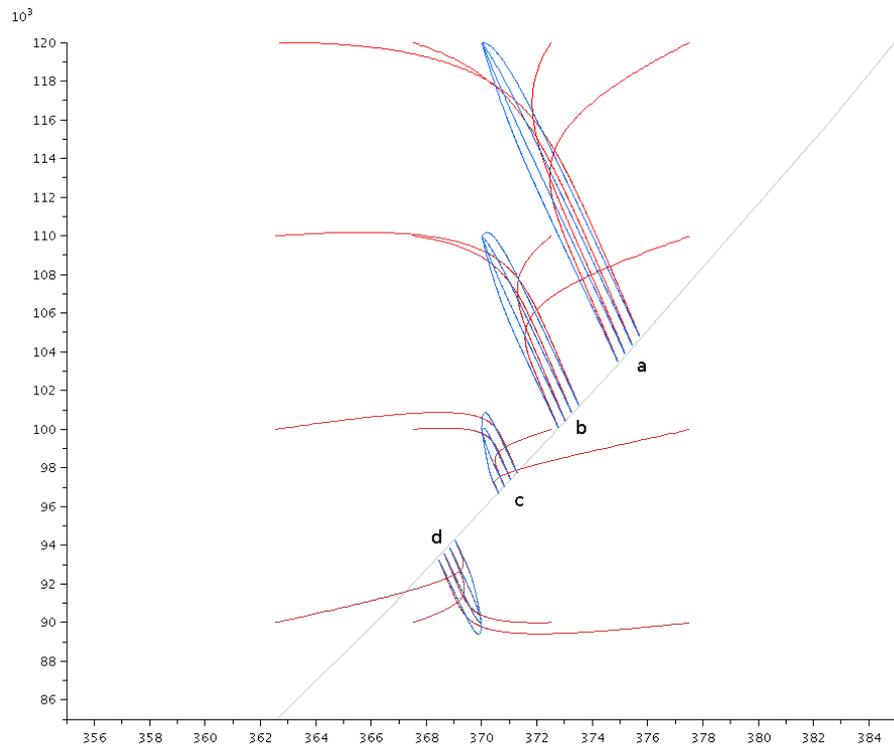


FIGURE 3.2 – Diagramme pression (kPa) en fonction de la température (K).
En rouge l'évolution de la phase gaz, *en bleu* l'évolution de la phase liquide. *En gris* la courbe de saturation $P = P_{\text{sat}}(T)$.
Cas 1. $P_g = 90 + 10i$ kPa ($i \in [0, 3]$), $T_g = 362.5 + 5j$ K ($j \in [0, 3]$), $z_0 = 1$ m,
 $T_0^l = 370$ K et $b_0 = 0.01 \cdot z_0$

semble être la pression initiale du gaz P_0^g . Une pression initiale plus importante entraîne une pression finale plus importante.

De façon plus surprenante, on observe l'effet inverse pour la température initiale du gaz : à pression fixée une température initiale plus élevée entraîne une température finale plus faible.

L'allure des courbes met en évidence deux étapes dans la relaxation. Les retours à l'équilibre chimique et thermique se font dans des échelles de temps différentes. L'équilibre thermique est ici le plus rapide (~ 25 ms), alors que l'équilibre liquide-vapeur est atteint plus tard (~ 200 ms).

3.2.2 Cas 2. – Influence de la quantité de liquide initiale

Conditions initiales

On fait maintenant varier la fraction de liquide par rapport au gaz. Le tableau suivant présente les valeurs utilisées. Les autres paramètres sont : $T_0^g = 360$ K, $T_0^l = 380$ K, $P_0 = 1$ bar et $z_0 = 1$ m.

Indice de la courbe	Fraction en volume	Fraction en quantité de matière
a	13 %	99.5 %
b	1.8 %	97 %
c	0.24 %	80 %
d	0.034 %	35 %
e	0.0045 %	7 %
f	0.00061 %	1 %

Graphique

Voir Figure 3.3.

Interprétation

L'état d'équilibre final dépend fortement de la quantité de liquide présente initialement. Même si l'écart à la courbe de saturation est le même, l'énergie latente de vaporisation a un impact différent sur les température selon la quantité de matière (dans notre modèle, de liquide) qui la fournira/gagnera et le système sera donc orienté vers un état d'équilibre différent.

On retrouve ici deux cas asymptotiques :

- Les courbes (a) et (b) tendent vers le cas $n_{\text{liquide}} \gg n_{\text{gaz}}$: le liquide fait office de thermostat, sa température varie peu, c'est cette température qui fixe l'état final du système. La pression du gaz augmente avec la température et l'augmentation de quantité de matière.
- Les courbes (e) et (f) tendent vers le cas $n_{\text{liquide}} \ll n_{\text{gaz}}$. La pression du gaz ne peut rejoindre l'équilibre qu'en augmentant sa température.

Au voisinage de l'asymptote, un phénomène peu intuitif apparaît : du gaz se condense, le liquide obtenu a une température plus élevée en raison de l'énergie latente obtenue, la conduction thermique rééquilibre les

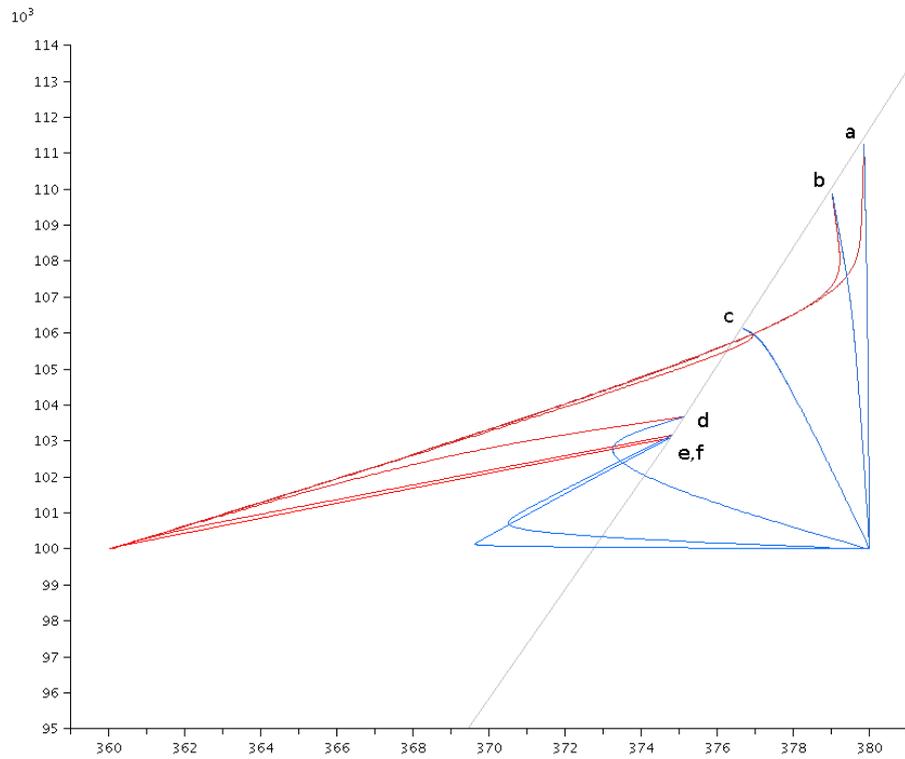


FIGURE 3.3 – Diagramme pression (kPa) en fonction de la température (K). *En rouge* l'évolution de la phase gaz, *en bleu* l'évolution de la phase liquide. *En gris* la courbe de saturation $P = P_{\text{sat}}(T)$

Cas 2. $T_0^g = 360$ K, $T_0^l = 380$ K, $P_0 = 1$ bar, $z_0 = 1$ m

températures. Le gaz a finalement une pression plus importante : la variation de température et de volume l'emportent sur la diminution de quantité de matière.

Voir aussi [B.1](#) pour une étude analytique de ce phénomène.

3.2.3 Cas 3. – Influence de la hauteur totale du système

Conditions initiales

On prendra $z_0 = 1/i$ mètre, pour $i \in [1, 10]$.

Les autres paramètres seront $T_0^g = 360$ K, $T_0^l = 380$ K, $P_0 = 1$ bar et $b_0 = 0.05\% \cdot z_0$ (soit environ 50 % en quantité de matière).

Graphique

Voir Figure [3.4](#).

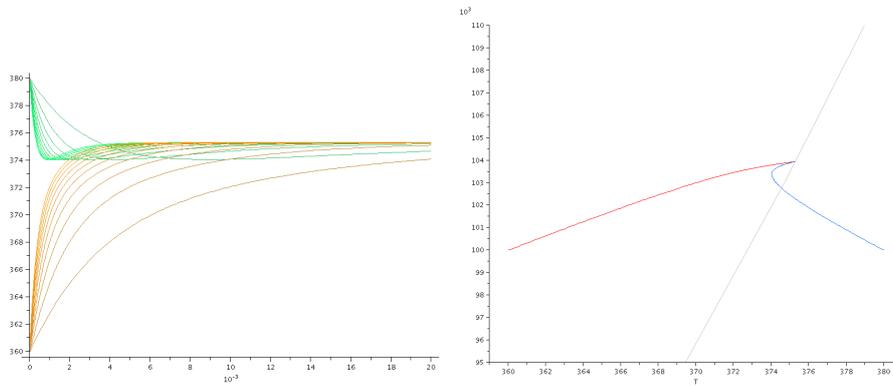


FIGURE 3.4 – *A gauche* : en orange la température du gaz (K) et en vert la température du liquide (K) en fonction du temps (s).

A droite : diagramme pressions (kPa) en fonction de la température (K). En rouge l'évolution de la phase gaz, en bleu l'évolution de la phase liquide. En gris la courbe de saturation $P = P_{\text{sat}}(T)$

Cas 3. $z_0 = 1/i$ m ($i \in [1, 10]$), $T_0^g = 360$ K, $T_0^l = 380$ K, $P_0 = 1$ bar et $b_0 = 0.05\% \cdot z_0$

Interprétation

La hauteur totale du système n'influence pas le parcours du système dans le diagramme $P(T)$ (les parcours sont superposés sur le graphe). Seule l'échelle de temps de la relaxation du système est modifiée. La relaxation est similaire à la courbe (d) du Cas 2.

3.3 Influence des termes de couplage

3.3.1 Expériences

On réalise 3×10 expériences en multipliant le terme de couplage par un facteur entier variant entre 0 et 9 pour trois jeux de conditions initiales. Les courbes résultantes de ces trois expériences sont affichées sur un même graphe dans les Figures 3.5, 3.6 et 3.7; les indices 0 et 9 permettent de situer les différents couplages.

Les trois expériences ont pour conditions initiales :

1. $P_0^g = 1 \text{ bar}$, $T_0^g = 370 \text{ K}$, $T_0^l = 380 \text{ K}$, $z_0 = 1 \text{ m}$, $b_0 = 0.01 \cdot z_0$
2. $P_0^g = 1 \text{ bar}$, $T_0^g = 370 \text{ K}$, $T_0^l = 380 \text{ K}$, $z_0 = 1 \text{ m}$, $b_0 = 0.00001 \cdot z_0$
3. $P_0^g = 1 \text{ bar}$, $T_0^g = 380 \text{ K}$, $T_0^l = 370 \text{ K}$, $z_0 = 1 \text{ m}$, $b_0 = 0.001 \cdot z_0$

3.3.2 Résultats

Voir les Figures 3.5, 3.6 et 3.7.

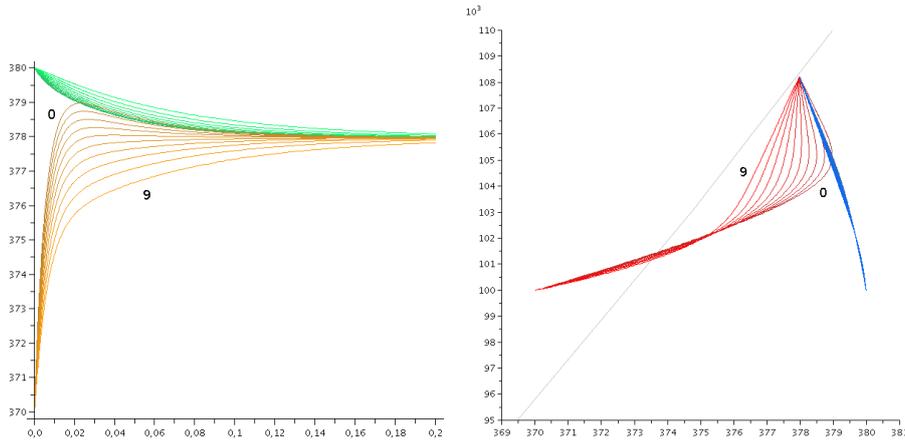


FIGURE 3.5 – *A gauche* : température en fonction du temps *A droite* : diagramme $P(T)$. Les légendes sont les mêmes que dans les graphes précédents. On a tracé ici les dix courbes pour une multiplication des coefficients des couplage par un indice allant de 0 à 9.

Comme attendu les termes de couplages n'ont pas d'impact sur le résultat final. En effet l'état final est déterminé par la résolution de $T_g = T_l$ et $\mu_g = \mu_l$ qui ne dépendent pas des coefficients de transport.

Dans la première expérience, ils ont clairement un effet de ralentissement de la relaxation : la courbe 0 converge plus rapidement que la courbe 9. Cet effet est moins visible dans les deux autres expériences. Il était attendu que le couplage s'oppose à la relaxation en raison du signe négatif de ces coefficients.

Négliger le couplage La comparaison de l'allure des deux premières courbes de chaque graphes (courbes 0 et 1 – pas de couplage et couplage normal) semble justifier la possibilité de négliger les termes de couplage.

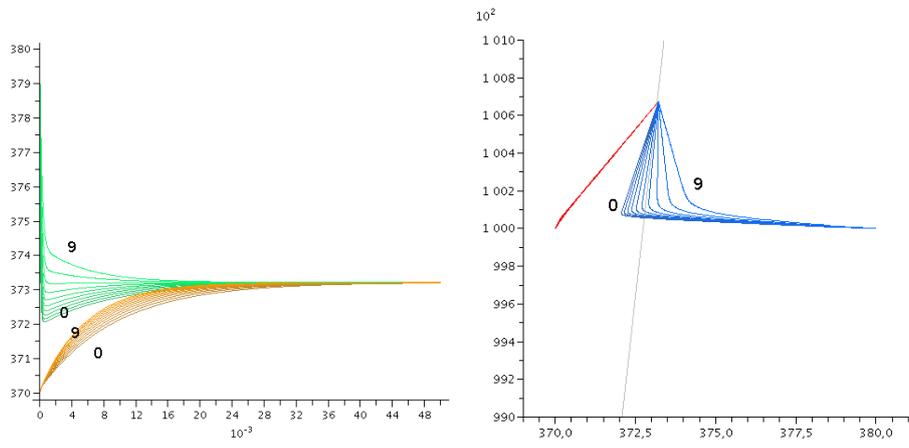


FIGURE 3.6 – Idem pour le deuxième jeu de conditions initiales.

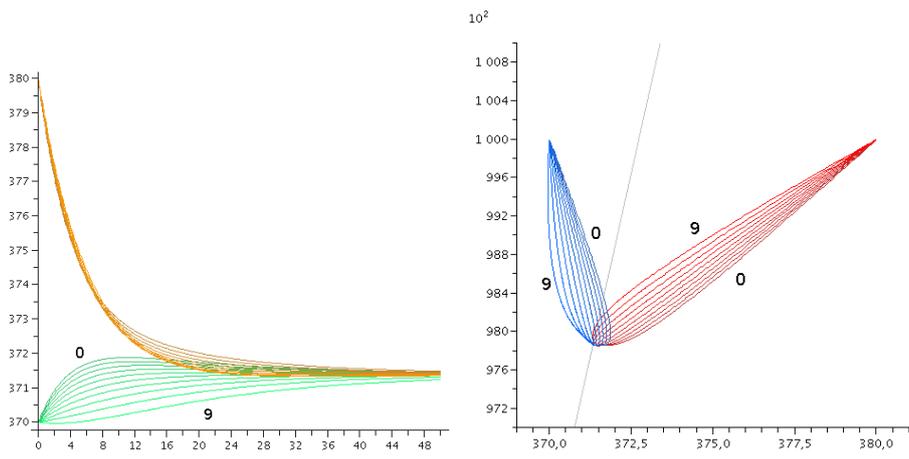


FIGURE 3.7 – Idem pour le troisième jeu de conditions initiales..

3.4 Autres résultats

3.4.1 Approximation de la force thermodynamique

Dans l'expression de la force thermodynamique (2.17), nous avons évoqués la possibilité de ne conserver que le terme en logarithme. On peut vérifier numériquement cette hypothèse.

La figure 3.8 présente les valeurs relatives des différents termes pour $P_0 = 1$ bar, $T_0^g = 370$ K, $T_0^l = 380$ K, $z_0 = 1$ m et $b_0 = 0.01 \cdot z_0$.

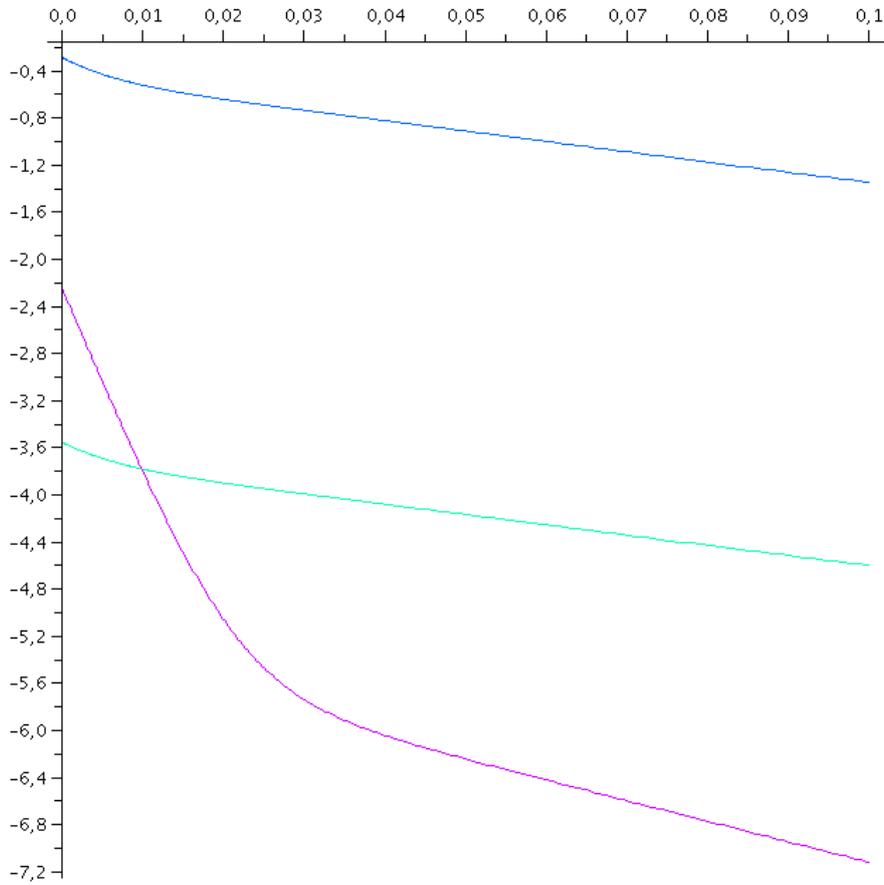


FIGURE 3.8 – Valeurs absolues dans une échelle logarithmique décimale des différents termes de $(\mu_l(T_l) - \mu_g(T_l))/T_l$ en fonction du temps (s) : le terme principal $R \ln(P_{\text{sat}}(T_l)/P_g)$ (en bleu), et les termes négligés $\mathcal{M}/\rho_l T_l (P_l - P_{\text{sat}}(T_l))$ (en vert) et $\frac{1}{2} \mathcal{C}_g (1 - T_g/T_l)^2$ (en violet).

Des résultats similaires sont observés dans tous les cas testés dans ce document. Les termes négligeables sont deux à trois ordres de grandeur inférieurs au terme principal.

Remarquons que les deux termes négligeables sont souvent de signes opposés et peuvent s'annuler l'un l'autre.

3.4.2 Variation des coefficients de la théorie cinétique

Les coefficients de transports issus de la théorie cinétique (présentés dans les équations (2.23)) sont utilisés ici pour la résolution numérique. Les graphes de la figure 3.9 présentent leur variation au cours du temps pour quelques uns des cas tests issus des sections 3.2.1 et 3.2.2.

On peut en tirer plusieurs informations :

- a. Le coefficient L_{qq} est le plus grand mais aussi celui qui varie le plus au cours du temps (jusqu'à 120 % de sa valeur initiale). A l'inverse $L_{\mu\mu}$ est le plus petit et est celui qui varie relativement le moins.
- b. Les variations sont plus importantes pour des quantités de gaz faibles face au liquide. Cela peut se comprendre au vu de la dépendance des coefficients en les paramètres du gaz.

En conclusion, l'hypothèse de coefficients constants dans le temps facilite grandement les calculs mais n'est pas toujours conforme au modèle original.

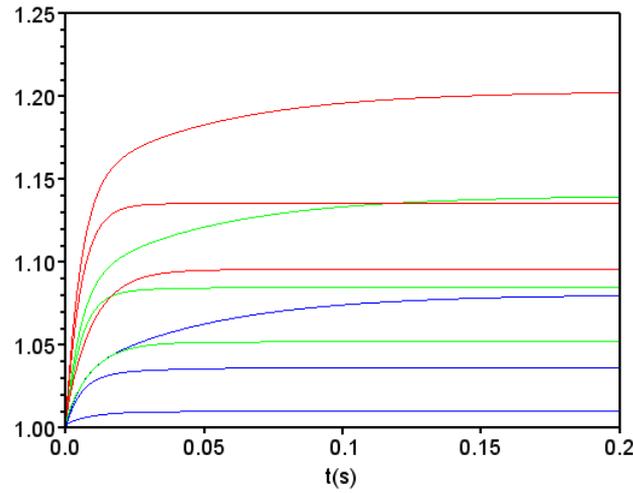
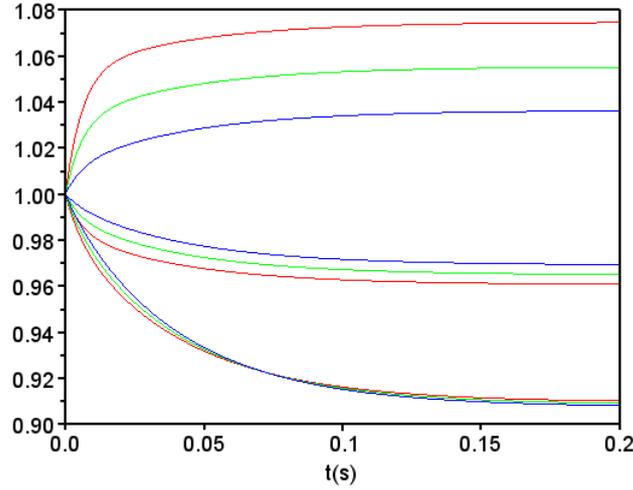


FIGURE 3.9 – Variations relative des coefficients de transport au cours du temps par rapport à leur valeur initiale.

En rouge : L_{qq} ; en vert : $L_{q\mu}$; en bleu : $L_{\mu\mu}$.

Au dessus : pour des relaxations issues du Cas 1 (de bas en haut) :

$P_0^g = 110$ kPa, $T_0^g = 372.5$ K, $z_0 = 1$ m, $T_0^l = 370$ K et $b_0 = 0.01 \cdot z_0$

$P_0^g = 100$ kPa, $T_0^g = 372.5$ K, $z_0 = 1$ m, $T_0^l = 370$ K et $b_0 = 0.01 \cdot z_0$

$P_0^g = 90$ kPa, $T_0^g = 362.5$ K, $z_0 = 1$ m, $T_0^l = 370$ K et $b_0 = 0.01 \cdot z_0$

En dessous : pour les relaxations a , c et e issues du Cas 2 (les plus grandes variations correspondent à a , les plus faibles à e).

Deuxième partie

Piston mobile

Chapitre 4

Modèle complet dimensionnel et adimensionné

4.1 Description du système

On reprend le système présenté au chapitre 1. La paroi supérieure de l'enceinte est maintenant un piston mobile.

On considère le même jeu de variables (e, E, n, N, z) ; E et z ne sont maintenant plus constants. On ajoutera la variable \dot{z} au système si l'on veut obtenir un système différentiel du premier ordre.

On pourra considérer une pression extérieure (au-dessus du piston) P_u constante ou bien une cavité contenant un gaz compressible mais non condensable au-dessus du piston pour retrouver le modèle de Bagnold.

4.2 Équations différentielles

Le système d'équation différentielles gouvernant le système devient :

$$\frac{d}{dt}e = \Phi_q(e, E, n, N, z) + \dot{W}_{\text{piston}}(e, E, n, N, z), \quad (4.1a)$$

$$\frac{d}{dt}n = \Phi_\mu(e, E, n, N, z), \quad (4.1b)$$

$$\frac{d}{dt}E = \dot{W}_{\text{piston}}(e, E, n, N, z), \quad (4.1c)$$

$$\frac{d}{dt}N = 0. \quad (4.1d)$$

Équation du mouvement du piston

La dernière équation du système est la relation fondamentale de la dynamique appliquée au piston :

$$\frac{d^2}{dt^2}z = \frac{P_g(e, E, n, N, z) - P_u(z)}{M_{\text{piston}}} \quad (4.1e)$$

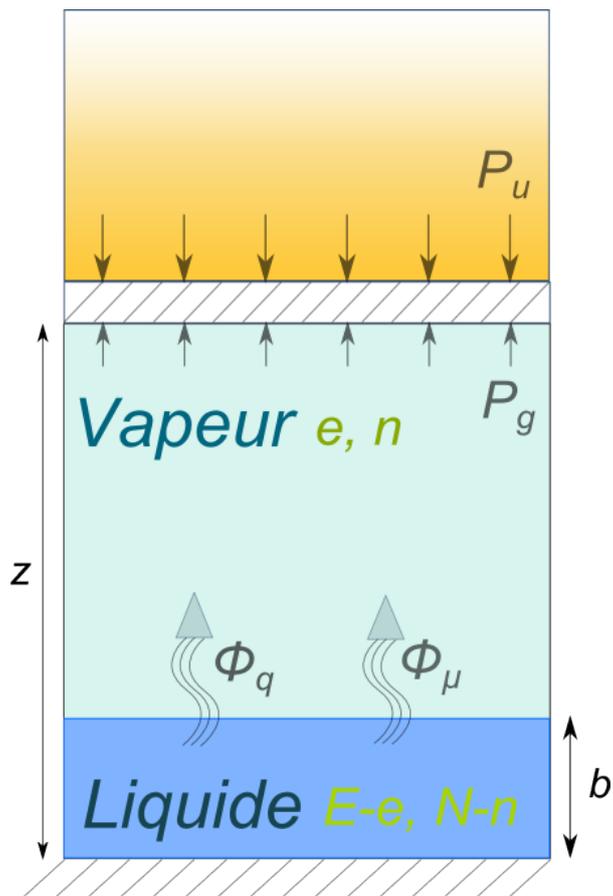


FIGURE 4.1 – Schéma du système étudié

où $P_u(z)$ est la pression au dessus du piston et M_{piston} est la masse du piston. On ajoutera une nouvelle condition initiale \dot{z}_0 au système (e_0, n_0, E_0, N, z_0) .

Travail échangé

Le travail échangé par le gaz avec l'extérieur dans le mouvement du piston est

$$\dot{W}_{\text{piston}}(e, E, n, N, z) = -P_g(e, E, n, N, z)\dot{z}. \quad (4.2)$$

Remarque Le travail fourni par le piston est (au signe près) $(P_g - P_u)\dot{z}$. Cette énergie est échangée avec le gaz sous le piston (terme $P_g\dot{z}$) et avec la gaz au dessus du piston (terme $P_u\dot{z}$). Le système sur lequel nous faisons un bilan d'énergie est le gaz sous le piston : l'équation (4.2) ne contient bien que le terme $P_g\dot{z}$.

Pression extérieure

La pression au dessus du piston peut dépendre de z si la cavité au dessus du piston est de volume fini.

$$P_u(z) = P_{ext} \left(1 + a \left(1 - \frac{z}{z_0} \right) \right)^{-\chi} \quad \text{où } a = \frac{z_0}{H_{sup}}. \quad (4.3)$$

On a χ la constante du gaz (supposé parfait) et H_{sup} la hauteur de la cavité au dessus du piston à l'instant initial. Pour une pression constante (ou de manière équivalente une cavité de taille infinie) on prendra $a = 0$.

Flux entre les phases

Φ_μ et Φ_q sont les flux de matière et d'énergie échangés entre les phases liquides et vapeur. Les expressions seront celles du chapitre 2, déjà appliquées au chapitre 3.

4.3 Équations adimensionnées

4.3.1 Définitions préalables

Hypothèses

Plusieurs hypothèses sont faites afin de simplifier l'allure des équations adimensionnées :

- Dans cette section, on considère l'évolution du système à partir d'un état d'équilibre initial et au voisinage de celui-ci. C'est-à-dire $T_{ref} = T_0^g = T_0^l \equiv T_0$ et $P_{ref} = P_{\text{sat}}(T_0) \equiv P_0$.
- On choisit de négliger les termes de couplage $L_{q\mu} = L_{\mu q} = 0$. On prend les deux autres coefficients constants.
- De plus, les différences de températures inverses $1/T_1 - 1/T_2$ sont approchées par une différence de température $(T_2 - T_1)/T_0^2$ en considérant les deux températures T_1 et T_2 comme voisines de T_0 .

d. Enfin, on néglige complètement les variations de volume engendrées par l'évaporation ou la condensation du gaz. A piston fixé, le volume disponible pour le gaz sera le même quel que soit la quantité de matière sous forme liquide. On notera z cette hauteur¹.

En outre, on utilise ici la relation de la pression de saturation donnée par la relation de Clapeyron (1.3b). Les énergies de références (voir (1.1)) sont $\mathcal{E}_{ref}^g = 0$ et $\mathcal{E}_{ref}^l = -\mathcal{L}_{vap}$.

Variables adimensionnées

On considère les variables adimensionnées ϵ , η , ν , ζ , v définies par :

$$e(t) = N_0 \mathcal{L}_{vap} \epsilon(\tau), \quad (4.4a)$$

$$E(t) = N_0 \mathcal{L}_{vap} \eta(\tau), \quad (4.4b)$$

$$n(t) = N_0 \nu(\tau), \quad (4.4c)$$

$$z(t) = z_0 \zeta(\tau), \quad (4.4d)$$

$$v(t) = v_0 v(\tau), \quad (4.4e)$$

$$\text{avec } \tau = \omega t = \frac{v_0}{z_0} t.$$

Nombres sans dimensions

L'adimensionnement du système fait apparaitre les grandeurs sans dimensions suivantes :

$$\kappa_g = \frac{C_g}{R}, \quad \kappa_l = \frac{C_l}{R}, \quad (4.5a)$$

$$\Lambda = \frac{\mathcal{L}_{vap}}{RT_0}, \quad \nu_0 = \frac{n_0}{N_0}. \quad (4.5b)$$

On retrouve également le nombre adimensionné S (le *nombre d'impact*) comme dans le modèle de Bagnold sans changement de phase.

$$S = \frac{M_{\text{piston}} v_0^2}{P_0 z_0} \quad (4.5c)$$

Enfin on constate l'apparition de deux nombres sans dimensions, assimilables à des fréquences caractéristiques pour le transfert d'énergie et de matière :

$$\Omega_e = \frac{L_{qq}}{N_0 T_0^2 C_l} \frac{1}{\omega} = \frac{\nu_0}{\kappa_l} L_{qq} \frac{1}{P_0 z_0 T_0} \frac{1}{\omega}, \quad (4.5d)$$

$$\Omega_n = \frac{L_{\mu\mu} R}{N_0} \frac{1}{\omega} = L_{\mu\mu} \frac{R^2 T_0}{P_0 z_0} \frac{1}{\omega}. \quad (4.5e)$$

1. Dans les sections précédentes, le volume du gaz était $z - b$. Maintenant que les variations de b sont négligées, le volume de gaz est noté simplement z .

Expressions adimensionnées des grandeurs thermodynamiques du système

Les grandeurs thermodynamiques usuelles du système ont pour expression :

$$T_g = T_0 \left(1 + \frac{\Lambda}{\kappa_g} \frac{\epsilon}{\nu} \right), \quad (4.6a)$$

$$T_l = T_0 \left(1 + \frac{\Lambda}{\kappa_l} \left(\frac{\eta - \epsilon}{1 - \nu} + 1 \right) \right), \quad (4.6b)$$

$$P_g = \frac{P_0}{\nu_0} \left(\frac{\nu + \epsilon \frac{\Lambda}{\kappa_g}}{\zeta} \right). \quad (4.6c)$$

4.3.2 Équations différentielles adimensionnées

Les équations différentielles du système s'écrivent :

$$\frac{d\epsilon}{d\tau} = \Omega_e \left(\frac{\eta - \epsilon}{1 - \nu} + 1 - \frac{\epsilon}{\nu} \frac{\kappa_l}{\kappa_g} \right) + \left(\frac{\epsilon}{\nu} \left(1 + \frac{1}{\kappa_g} \right) + \frac{1}{\Lambda} \right) \frac{d\nu}{d\tau} + \frac{d\eta}{d\tau}, \quad (4.7a)$$

$$\frac{d\eta}{d\tau} = -\frac{1}{\Lambda} \frac{\nu + \frac{\Lambda}{\kappa_g} \epsilon}{\zeta} v, \quad (4.7b)$$

$$\frac{d\nu}{d\tau} = \Omega_n \left[\ln \left(\frac{\nu_0 \zeta}{\nu + \frac{\Lambda}{\kappa_g} \epsilon} \right) + \frac{\Lambda^2}{\kappa_l} \left(\frac{\eta - \epsilon}{1 - \nu} + 1 \right) \right], \quad (4.7c)$$

$$\frac{d\zeta}{d\tau} = v, \quad (4.7d)$$

$$\frac{dv}{d\tau} = \frac{1}{S} \left(\frac{\nu + \frac{\Lambda}{\kappa_g} \epsilon}{\nu_0 \zeta} - \frac{P_u}{P_0} \right). \quad (4.7e)$$

Remarque La forte présence du nombre sans dimensions Λ s'explique plus par le choix de l'adimensionnement des énergies par $N_0 \mathcal{L}_{\text{vap}}$ que par le fait que nous étudions un changement de phase.

Conditions initiales

Les conditions initiales associées à ce problème sont

$$\epsilon(0) = 0, \quad (4.8a)$$

$$\eta(0) = \nu_0 - 1, \quad (4.8b)$$

$$\nu(0) = \nu_0, \quad (4.8c)$$

$$\zeta(0) = 1, \quad (4.8d)$$

$$v(0) = \pm 1. \quad (4.8e)$$

4.4 Retrouver le modèle de Bagnold

Dans le même formalisme, on peut réécrire le modèle de Bagnold sans changement de phase (ni échanges thermiques entre les phases).

Équations dimensionnées

En posant $\Phi_q = 0$ et $\Phi_\mu = 0$:

$$\frac{d}{dt}e = \dot{W}_{\text{piston}}(e, n, z), \quad (4.9a)$$

$$\frac{d}{dt}n = 0, \quad (4.9b)$$

$$\frac{d}{dt}E = \dot{W}_{\text{piston}}(e, n, z), \quad (4.9c)$$

$$\frac{d}{dt}N = 0, \quad (4.9d)$$

$$\frac{d^2}{dt^2}z = \frac{P_g(e, n, z) - P_u(z)}{M_{\text{piston}}}. \quad (4.9e)$$

On remarquera que l'on peut aussi étudier (comme en 5.3.1) le cas intermédiaire d'un système liquide-vapeur sans changement de phase mais avec des échanges thermiques entre les phases en posant uniquement $\Phi_\mu = 0$.

Le cas d'un système sans échange thermique mais avec changement de phase serait peu pertinent dans notre modèle. (Comment répartir la chaleur latente créée?)

Équations adimensionnées

En posant $\Omega_e = 0$ et $\Omega_n = 0$:

$$\frac{d\epsilon}{d\tau} = \frac{d\eta}{d\tau}, \quad (4.10a)$$

$$\frac{d\eta}{d\tau} = -\frac{1}{\Lambda} \frac{\nu + \frac{\Lambda}{\kappa_g} \epsilon}{\zeta} v, \quad (4.10b)$$

$$\frac{d\nu}{d\tau} = 0, \quad (4.10c)$$

$$\frac{d\zeta}{d\tau} = v, \quad (4.10d)$$

$$\frac{dv}{d\tau} = \frac{1}{S} \left(\frac{\nu + \frac{\Lambda}{\kappa_g} \epsilon}{\nu_0 \zeta} - \frac{P_u}{P_0} \right). \quad (4.10e)$$

L'intervention des grandeurs ν_0 et Λ est une conséquence du choix de l'adimensionnement des grandeurs énergétiques par $N_0 \mathcal{L}_{\text{vap}}$ (adimensionnement peu pertinent dans le cadre du modèle de Bagnold sans changement de phase).

C'est à ce système que l'on se référera par la suite dans les résolutions numériques adimensionnées du modèle de Bagnold.

Chapitre 5

Résolutions numériques

5.1 Généralités

Implémentation

Les résultats présentés ci-après sont la résolution des équations adimensionnées (4.7) par Matlab. On reprend les valeurs numériques du tableau 3.1.

Plan du chapitre

On peut observer deux phénomènes :

- a. un effet dû uniquement aux échanges thermiques (présenté et interprété en 5.3.1)
- b. un effet dû au changement de phase.

Ces deux effets (au moins) se superposent dans les résultats de 5.2, de 5.3.2, ainsi qu'en 5.3.3.

5.2 Résultats : fonctions du temps

Résultats

Les figures 5.1 et 5.2 présentent deux exemples de résultats typiques. Ils illustrent en particulier l'influence de ν_0 dans la dynamique du système.

Commentaires

Allure générale Les résultats sont des oscillations plus ou moins amorties. Leur période est assez proche de celle du modèle de Bagnold.

Rôle de ν_0 Selon les conditions initiales choisies, l'amplitude des oscillations est plus ou moins amortie. Le paramètre déterminant semble être ν_0 : pour de grandes valeurs de ν_0 les oscillations sont légèrement amorties (figure 5.1) ; pour de faibles valeur de ν_0 les oscillations sont très amorties (figure 5.2).

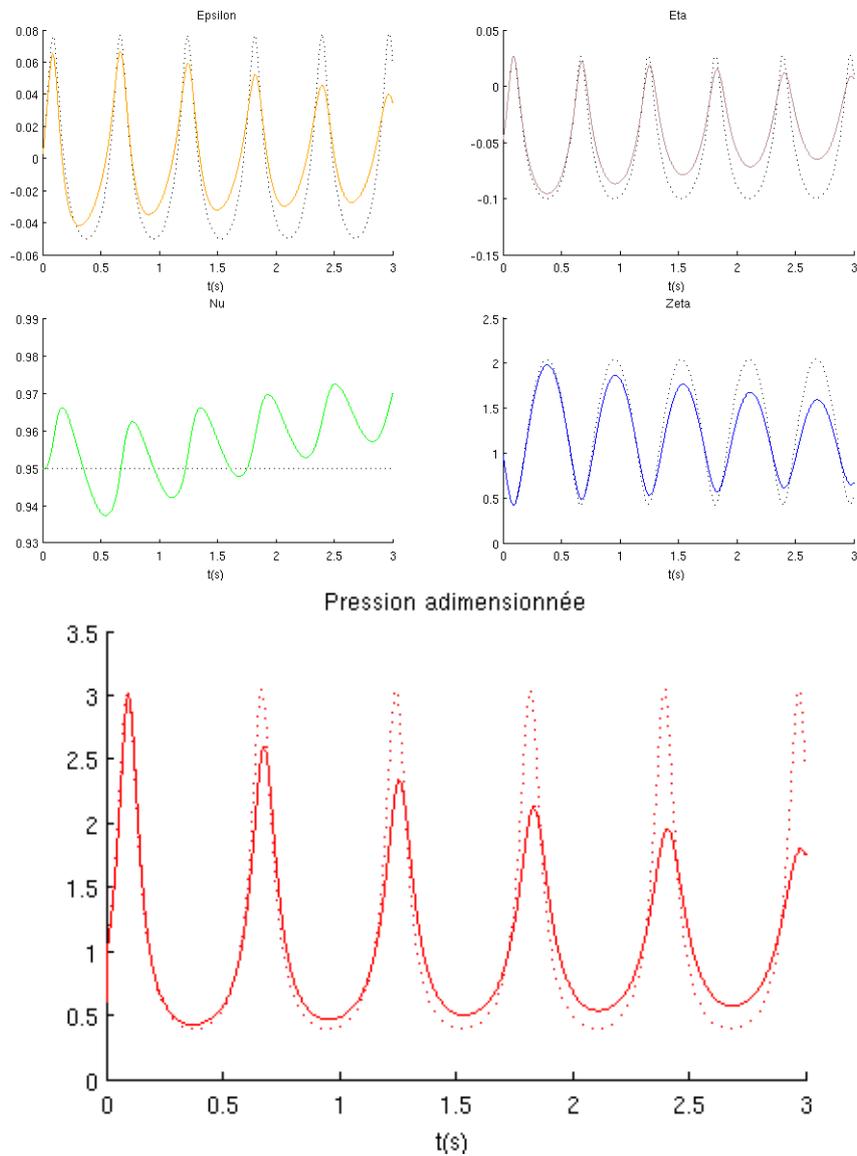


FIGURE 5.1 – Résultats de la résolution numérique des équations adimensionnées pour les paramètres suivants :
 $\nu_0 = 0.95$, $T_0 = 373$ K, $S = 0.8$, $\omega = 8.9$ s $^{-1}$, $L_{qq} = 10^9$, $L_{\mu\mu} = 1$.

En haut à gauche : ϵ , énergie du gaz ;
en haut à droite : η , énergie totale ;
au milieu à gauche : ν , quantité de matière ;
au milieu à droite : ζ , hauteur du piston ;
en bas : P/P_0 , pression.

Les courbes en pointillés correspondent au modèle de Bagnold (sans changement de phase) pour les mêmes conditions initiales.

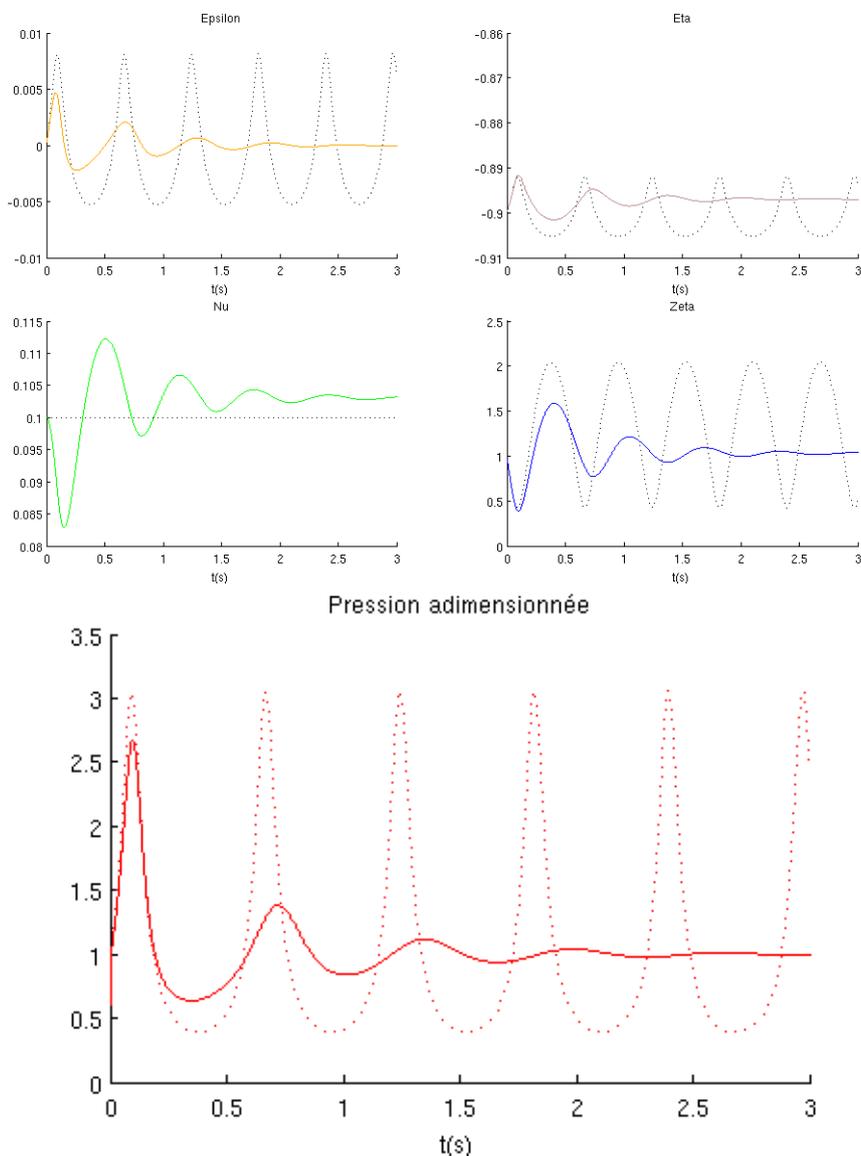


FIGURE 5.2 – Résultat de la résolution numérique des équations adimensionnées pour les paramètres suivants :
 $\nu_0 = 0.1$, $T_0 = 373$ K, $S = 0.8$, $\omega = 8.9$ s $^{-1}$, $L_{qq} = 10^9$, $L_{\mu\mu} = 1$.

En haut à gauche : ϵ , énergie du gaz ;
en haut à droite : η , énergie totale ;
au milieu à gauche : ν , quantité de matière ;
au milieu à droite : ζ , hauteur du piston ;
en bas : P/P_0 , pression.

Les courbes en pointillés correspondent au modèle de Bagnold (sans changement de phase) pour les mêmes conditions initiales.

Rôle de S Le rôle du nombre d'impact S est le même que dans le modèle de Bagnold : un plus grand S entraîne des pics de pressions plus marqués et plus hauts.

On se rapportera aussi à la section 5.3.2 pour plus de détails sur l'influence de S et ν_0 .

5.3 Résultats : fonctions des paramètres

Plutôt que de s'intéresser à l'ensemble du signal temporel, on étudiera dans les paragraphes suivants les variations de deux grandeurs :

- la hauteur du premier pic de pression (à comparer avec la hauteur des oscillations dans le modèle de Bagnold) ;
- la différence de hauteur entre les deux premiers pic de pression (pour juger de l'amortissement des oscillations).

5.3.1 Échanges thermiques seuls

Résultats

La figure 5.3 présente la pression pour différentes valeurs de Ω_e . Elle a été obtenue en faisant varier artificiellement L_{qq} , les autres paramètres étant fixés.

Commentaires et interprétation

- a. $\Omega_e \ll 1$: Le transfert thermique est trop lent pour avoir une influence sur les oscillations. Les pics de pression sont identiques à ceux du modèle de Bagnold.
- b. $\Omega_e \gg 1$: Les oscillations sont sinusoïdales, mais on remarque un léger écart avec le modèle de Bagnold. On remarque numériquement que cet écart est d'autant plus grand que la quantité de liquide est grande (sans pour autant dépasser les $\sim 0,1 P_0$ pour $S = 0,5$). De plus, on peut remarquer une diminution de l'amplitude des variations de ϵ (non tracé ici).

On peut interpréter ces observations grâce au rôle de « stockage d'énergie » que joue le liquide. Le résultat obtenu est en effet similaire à celui du modèle de Bagnold pour une capacité thermique du gaz supérieure :

$$n_g \mathcal{C}_g^{\text{eq}} = n_l \mathcal{C}_l + n_g \mathcal{C}_g \quad (5.1)$$

- c. $\Omega_e \sim 1$: On observe un phénomène d'amortissement des oscillations : le paragraphe suivant tente une interprétation du phénomène.

Interprétation de la résonance

On va tenter ici pour interprétation physique du phénomène d'amortissement en comparant notre système à une machine thermique réceptrice de travail. On prendra l'exemple du cycle de Carnot.

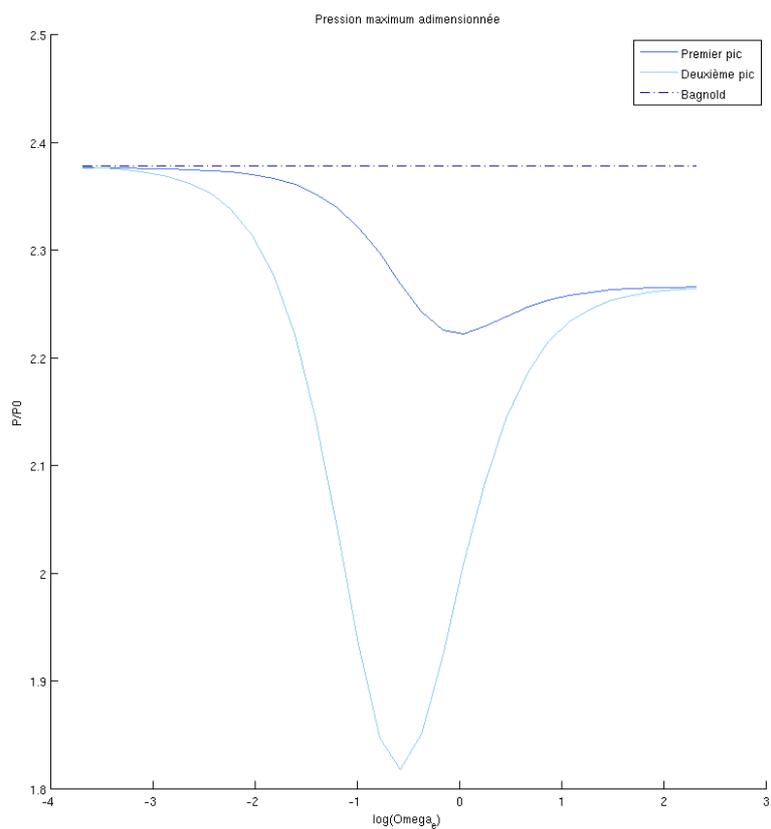


FIGURE 5.3 – Pression adimensionnée en fonction de $\log(\Omega_e)$ en l'absence d'échanges de matière.

$\Omega_n = 0$, $S = 0.5$, $\nu_0 = 0.5$, $T_0 = 373$ K

En bleu foncé : premier pic de pression ; *en bleu clair* : deuxième pic de pression ; *en pointillés* : modèle de Bagnold.

Cycle de Carnot (récepteur) Un tel cycle se divise en quatre phases :

1. compression adiabatique ;
2. échange thermique avec une *source froide* ;
3. détente adiabatique ;
4. échange thermique avec une *source chaude*.

Il convertit le travail du piston en énergie thermique dissipée dans les thermostats. Plus l'écart de température entre les sources est grand, meilleure est l'efficacité du cycle.

Dans notre système Le liquide (dont la température oscille) joue alternativement le rôle de source chaude et froide. Le temps caractéristique de l'échange d'énergie entre les phases étant non nul, la température du liquide est « en retard » sur celle du gaz.

- La température du liquide est inférieure à celle du gaz dans la phase de compressions (étapes 1 et 2 ci-dessus).
- La température du liquide est supérieure à celle du gaz dans la phase de décompression (étapes 3 et 4 ci-dessus).

Notre système se comporte donc comme une machine thermique (dont l'efficacité sera cependant très faible). Pour une fréquence d'échange thermique bien choisie, la température du liquide sera minimale au moment où il sera « source froide » et maximale au moment où il sera « source chaude ». L'efficacité de la machine thermique augmente alors, et on observe un amortissement sur la courbe 5.3.

5.3.2 Influence de S et ν_0

Pression

La figure 5.4 présente les résultats obtenus pour différentes valeurs de S et ν_0 .

Cas extrêmes en ν_0 Les figures 5.1 et 5.2 correspondent aux extrémités droites et gauches du graphe 5.4.

Pour des valeurs de ν_0 inférieures à 0.1, on rencontre des cas où tout le gaz passe sous forme liquide et le piston touche le fond de la cuve. De même, pour des valeurs de ν_0 supérieures à 0.9, on rencontre des cas où tout le liquide s'évapore lors de la première remontée du piston.

Raising time

La figure présente le *raising time* (instant où le premier pic de pression est atteint) en fonction de S .

Le changement de phase a relativement peu d'impact sur cette valeur, et ceci quelque soit la valeur de ν_0 choisie.

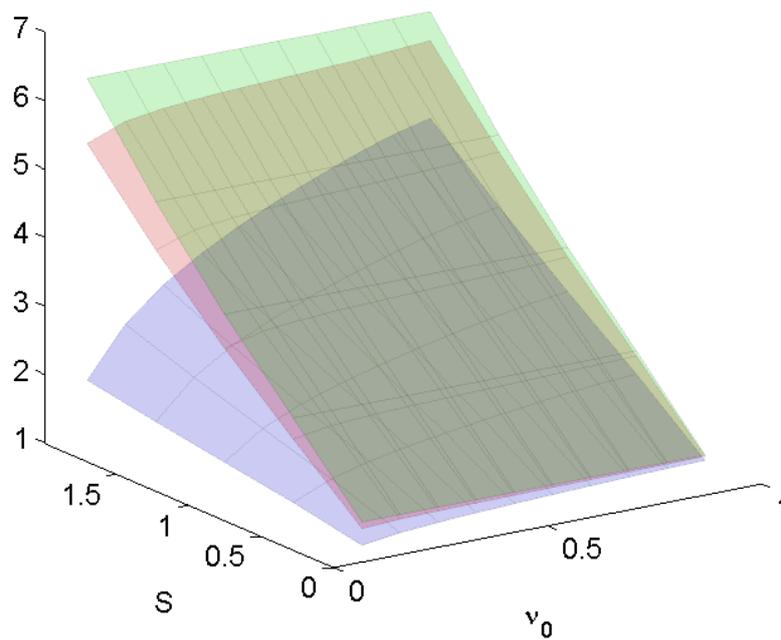


FIGURE 5.4 – Pression maximale adimensionnée en fonction des deux paramètres ν_0 (horizontalement) et S (en profondeur).

$T_0 = 373 \text{ K}$, $L_{qq} = 10^9$, $L_{\mu\mu} = 1$

ω est calculé à partir de $M_{\text{piston}} = 1000 \text{ kg}$, $z_0 = 1 \text{ m}$ et de S

En vert : modèle de Bagnold ;

en rouge : premier pic de pression ;

en bleu : deuxième pic de pression.

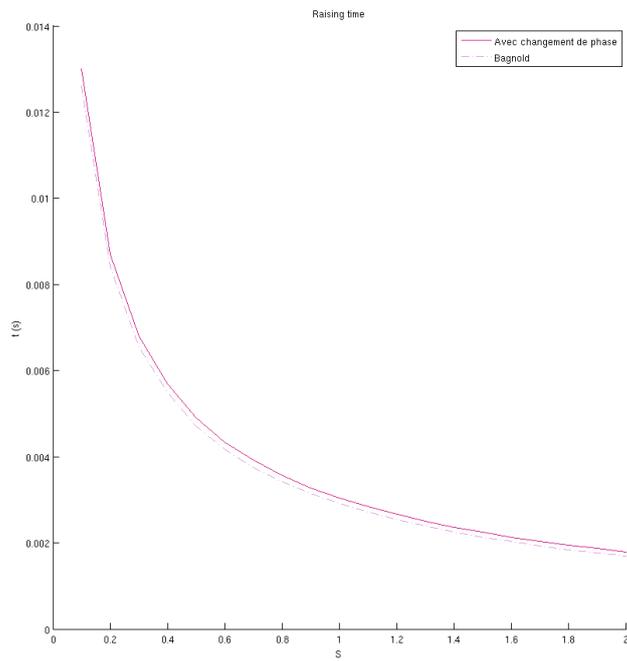


FIGURE 5.5 – *Raising time* (instant où le premier pic de pression est atteint) en fonction de S .

$\nu_0 = 0.95$, $T_0 = 373$ K, $L_{qq} = 10^9$, $L_{\mu\mu} = 1$

ω est calculé à partir de $M_{\text{piston}} = 1000$ kg, $z_0 = 1$ m et de S

En pointillés : modèle de Bagnold; *en trait plein* : modèle avec changement de phase.

5.3.3 Influence de L_{qq} et $L_{\mu\mu}$

La figure 5.6 présente la pression pour différentes valeurs de Ω_e et Ω_n . Elle a été obtenue en faisant varier artificiellement L_{qq} et $L_{\mu\mu}$, les autres paramètres étant fixés.

On remarque deux phénomènes de résonance :

- une résonance thermique en Ω_e , déjà étudiée en 5.3.1 ;
- une résonance de plus grande amplitude en Ω_n .

On pourra se référer aux interprétations de la section 5.3.1 pour tenter de comprendre ce phénomène.

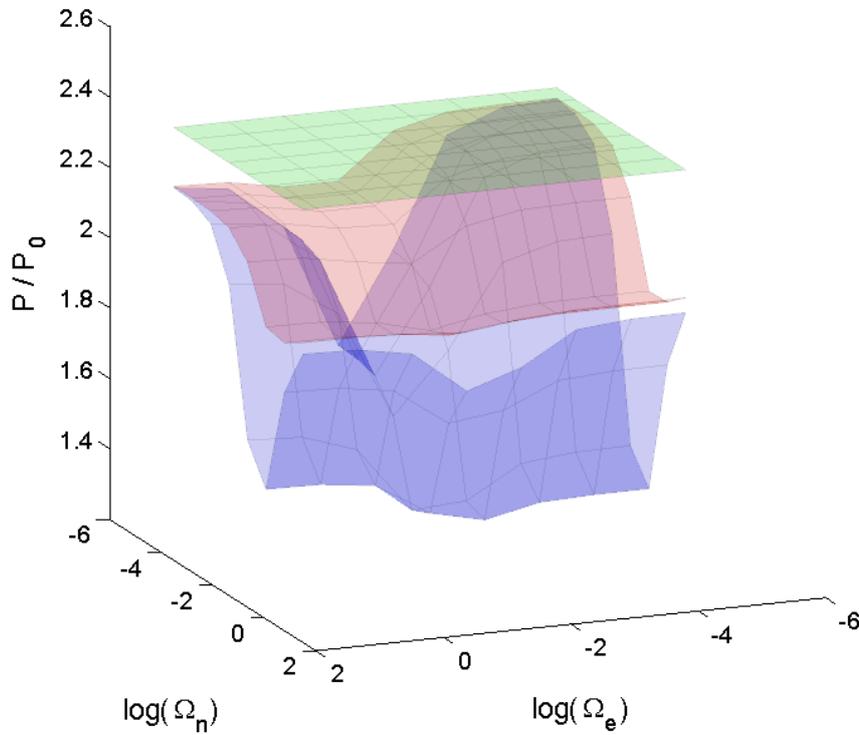


FIGURE 5.6 – Pression maximale en fonction de $\log(\Omega_e)$ et $\log(\Omega_n)$
 $T_0 = 373 \text{ K}$, $\omega = 7.07 \text{ s}^{-1}$, $S = 0.5$, $\nu_0 = 0.1$
En vert : modèle de Bagnold ;
en rouge : premier pic de pression ;
en bleu : deuxième pic de pression.

Chapitre 6

Conclusion

6.1 Conclusion

On a montré au cours de ce travail l'effet d'un changement de phase dans le modèle de Bagnold. L'atténuation des oscillations dans ce modèle pourrait expliquer les résultats expérimentaux précédents.

On se souviendra cependant que beaucoup d'hypothèses ont été faites au cours de ce travail. En autres :

- a. Gaz parfait, capacités thermiques constantes, masse volumique du liquide constante ;
- b. Températures homogènes dans le gaz et dans le liquide ;
- c. Équations forces/flux linéaires avec des coefficients L_{qq} et $L_{\mu\mu}$ dont les valeurs restent à déterminer ;
- d. Utilisation en régime transitoire d'équations développées pour le régime permanent.

L'intervalle de validité de ces dernières approximations est a priori difficile à déterminer.

La validité de ce modèle dans le cadre d'une application industrielle reste donc à vérifier.

6.2 Propositions d'améliorations

Parmi les nombreuses améliorations qu'il est possible d'apporter au modèle pour le rendre plus proche de la réalité, on retiendra ici les trois suivantes, par ordre d'importance.

Gradient de température

On a vu dans les résultats précédents l'importance de la question du stockage de l'énergie, de son transport et de son échange. Par exemple l'augmentation de la quantité de liquide entraîne une augmentation de la capacité thermique globale du système et influe directement sur les résultats.

Pour une meilleure pertinence des résultats, il serait donc nécessaire d'introduire un gradient de température le long de l'axe z .

Remarquons que les équations de transfert utilisées dans ce document peuvent s'adapter au problème à une dimension.

Cas limites : première goutte, dernière bulle

Tel qu'il est, le modèle ne permet pas de résoudre les cas limites de l'équilibre liquide-vapeur, comme par exemple l'apparition d'une goutte de liquide dans un système purement gazeux. Une étude plus précise des phénomènes de changement de phase est ici nécessaire.

Ajouté à l'idée du gradient de température, ce phénomène pourrait considérablement enrichir le modèle. En effet, il permettrait de prendre en compte des changements de phase *en dehors de* l'interface. Si on considère par exemple un volume élémentaire d'eau liquide loin de l'interface, il est envisageable qu'une partie de ce volume se vaporise (sous l'effet d'une température trop élevée par exemple), le gaz s'échappant ensuite vers la surface.

Plus d'échanges de chaleur

Toujours dans la même idée (comment voyage l'énergie dans le système?), on peut aussi considérer la possibilité d'ajouter plus d'échanges thermiques avec l'extérieur de mon système.

En particulier, on pourra envisager que :

- le piston ne soit pas adiabatique et échange de l'énergie thermique avec le système ;
- le piston échange de la matière par changement de phase avec le gaz et ne soit donc pas de masse constante.

Si le premier effet peut jouer un rôle important dans l'évolution du système, le second effet sera a priori négligeable : l'ordre de grandeurs de la masse du piston étant supérieur à celui de la masse de matière changeant de phase au cours d'une oscillation.

De même, il pourrait être utile d'étudier plus en détails le rôle de fuites thermiques sur les parois et le fond de la cuve.

Troisième partie
Annexes et bibliographie

Annexe A

Chronologie et bibliographie des modèles

Dans ce chapitre, on présente les différents modèles trouvés dans la littérature pour les échanges liquide-vapeur.

Bond [Bon04] ainsi que Badam et al. [BKDD07] présentent en introduction de leur travail une vue d'ensemble des différents modèles qui ont été proposés.

A.1 Hertz et Knudsen

Les premiers travaux dans le domaine sont ceux de Hertz (~ 1885) puis de Knudsen (~ 1915). En se basant sur la théorie cinétique des gaz, ils déduisent la relation suivante :

$$\Phi_\mu = \sqrt{\frac{M}{2\pi R}} \left(\sigma_{ev} \frac{P_{\text{sat}}(T_l)}{\sqrt{T_l}} - \sigma_{con} \frac{P_g}{\sqrt{T_g}} \right) \quad (\text{en } kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}) \quad (\text{A.1})$$

où σ_{ev} et σ_{con} sont les coefficients (empiriques) d'évaporation et de condensation, ajoutés a posteriori dans la théorie pour la rendre conforme à l'expérience. La plupart des travaux qui suivront, comme ceux de Schrage (~ 1950), se baseront sur cette équation.

On peut trouver des détails sur la démonstration de cette formule par exemple dans [Bon04].

Coefficients

On peut interpréter grossièrement ces coefficients comme la probabilité de changer de phase pour une molécule en contact avec l'interface liquide-vapeur. Ils valent donc entre 0 et 1 et sont souvent considérés comme égaux (ils doivent l'être à l'équilibre). Ils ont été (et sont encore) étudiés en détails, sans qu'une valeur ou expression définitive n'ait pu en être tirée.

Eames et al. [EMS97] ainsi que Marek et Straub [MS01] synthétisent quelques unes de ces mesures expérimentales.

La recherche sur ce sujet est encore très active et de nombreux papiers explorent les expressions possibles pour ces coefficients (par exemple dans [Bon04], repris dans [BS04])

Remarque La relation (A.1) pourrait être en contradiction avec les principes de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement [BKDD07, p.285]

A.2 Ward et Fang (Toronto, Canada)

Résultats expérimentaux

A la fin des années 1990, le dispositif expérimental de Fang et Ward [FW99b], plus précis que les études précédentes, met en évidence un saut en température au voisinage de la surface entre les deux phases. Ce saut est 10 à 20 fois plus important que celui prévu par les modèles existants [BKDD07, p.285].

Ces travaux, qui apportent un grand nombre de mesures expérimentales, relancent l'intérêt pour le sujet.

SRT

Ward et Fang proposent eux-même un nouveau modèle basé sur la *Statistical Rate Theory* (SRT) [WF99, FW99a, War02]. L'expression du flux de matière est la suivante :

$$\Phi_\mu = 2K_e \sinh\left(\frac{\Delta s_{lg}}{k}\right) \quad \Delta s_{lg} = \frac{\mu_l}{T_l} - \frac{\mu_g}{T_g} + \mathcal{H}^g\left(\frac{1}{T_g} - \frac{1}{T_l}\right) \quad (\text{A.2})$$

où k est la constante de Boltzmann et K_e vaut :

$$K_e = \frac{P_{sat}(T_l)}{\sqrt{2\pi m k T_l}} \exp\left(\frac{v^l}{k T_l} (P_{eq}^l - P_{sat}(T_l))\right) \quad (\text{en } m^{-2} \cdot s^{-1}) \quad (\text{A.3})$$

où m est la masse d'une particule, P_{eq}^l est la pression du liquide à l'équilibre et v^l le volume massique de la phase liquide.

Ils présentent, de plus, une expression de la différence de potentiels chimiques en fonction des pressions, des températures et des caractéristiques microscopiques des molécules (fonctions de partition de vibrations).

Cette formulation présente l'avantage de ne laisser aucun paramètre libre. Cependant, elle ne fournit pas d'expression pour le flux de chaleur, qui est négligé dans sa démonstration.

A.3 Bedeaux et Kjelstrup (Trondheim, Norvège)

Dick Bedeaux, Signe Kjelstrup et leurs collaborateurs ont travaillé en profondeur sur la modélisation des transferts de masse, d'énergie et de charges au travers des interfaces, et ceci en appliquant les principes de la *Thermodynamique Hors Équilibre* ou *Non-Equilibrium Thermodynamic* (NET) – aussi parfois appelée *Thermodynamique des Processus Irréversibles* (TIP).

A.3.1 Expressions générales de la NET

On retrouve les expressions de ce modèle dans [BK99], [BK05], [KB08], ainsi que dans de manière plus ou moins partielles dans d'autres documents cités dans cette section.

[BK05] présente une approche théorique générale des échanges de masse, charges et énergie au travers d’une interface. Les mêmes équations sont développées dans [KB08] et appliquées plus spécifiquement au cas du changement de phase liquide-vapeur.

L’allure des équations est la suivante (voir sections 2.3 et 2.4 pour plus de détails) :

$$\Phi_e = L_{ee} \left(\frac{1}{T_g} - \frac{1}{T_l} \right) + L_{e\mu} \left(\frac{\mu_l}{T_l} - \frac{\mu_g}{T_g} \right) \quad (\text{A.4a})$$

$$\Phi_\mu = L_{\mu e} \left(\frac{1}{T_g} - \frac{1}{T_l} \right) + L_{\mu\mu} \left(\frac{\mu_l}{T_l} - \frac{\mu_g}{T_g} \right) \quad (\text{A.4b})$$

Les coefficients L_{ij} (paramètres libres de la théorie) peuvent être calculés théoriquement à partir de la théorie cinétique des gaz (voir équations 2.23), par le *Van der Waals square gradient model* [JB04] ou par d’autres méthodes expérimentales ou numériques. Ils sont étudiés plus en détails dans la section 2.6.

L’expression de la différence de potentiels chimiques est développée en 2.4.

A.3.2 Tests expérimentaux

Dans [BK99], les résultats sont confrontés aux expériences sur l’eau de Ward et Fang [FW99b]. Les résultats théoriques semble en désaccord avec les résultats expérimentaux. Il a été remarqué a posteriori que certaines données collectées étaient incomplètes [KB08, p.8].

Badam et al. [BKDD07] ont également confrontés ce modèle à leurs résultats expérimentaux sur l’évaporation de l’eau. La forme générale des équations de la NET s’accorde bien avec les résultats expérimentaux, mais la valeur numérique des coefficients semble encore très approximative.

A.3.3 Simulations numériques au niveau moléculaire

Face au faible nombre de données expérimentales disponibles, les coefficients ont été confrontés à plusieurs modèles numériques d’interactions au niveau moléculaire. Les paragraphes suivants passent en revue quelques uns des articles liés à cette question.

NEMD Røsjorde et al. [RFB⁺00, RKBH01] simulent numériquement le changement de phase par *Nonequilibrium Molecular Dynamic* (NEMD). Le système est constitué d’atomes d’Argon interagissant par un *Lennard-Jones spline potential*.

Les résultats montrent notamment que l’hypothèse d’équilibre local est respectée (voir 2.1) même pour d’importants gradients de température et vérifient l’existence d’une dépendance linéaire entre les flux et les forces conformément à la NET. Les coefficients de transport mesurés sont compatibles avec les expressions données par la théorie cinétique et ceci du point triple jusqu’au milieu de la courbe de saturation.

Xu et al. [XKB⁺06] prolongent ce travail et confirment ces résultats. Ils vérifient de plus la validité des relations de réciprocité d’Onsager dans le cadre de ce problème.

Ge et al. [GKB⁺07] continuent la modélisation numérique en utilisant une interaction à plus longue portée entre les particules (*long-range Lennard-Jones spline particles*). L’hypothèse d’équilibre local est toujours vérifiée, mais un écart est remarqué avec les valeurs des coefficients de la théorie cinétique (même pour des particules de type Argon).

Relations intégrales Dans [JB06] et [GBSK07], sont présentés les liens entre les coefficients de transport locaux (conductivités – 1D) et les coefficients globaux (conductances – 0D). Les coefficients globaux peuvent être exprimés à partir d’un seul coefficient local fonction de l’espace.

Simon et al. [SBK⁺06] vérifient ces relations dans leurs simulations, validant indirectement les résultats de la NET. Ils réalisent en outre des tests sur un gaz non monoatomique (molécules de n-octane) et donnent des valeurs de coefficients de transport pour ce gaz.

A.3.4 Multi-composants

De nombreux autres documents traitent du changement de phase d’un mélange de plusieurs composants. On peut citer par exemple [KK03] qui étudie la distillation de l’éthanol et l’eau par la NET avec des coefficients tirés de la cinétique des gaz. Leurs résultats correspondent, aux marges d’erreur près, aux données d’un dispositif expérimental.

On trouve dans [ORK02] une expérience de simulation par NEMD du changement de phase d’un mélange de deux composants.

De nombreux autres travaux sur le sujet ne sont pas cités ici.

A.4 Synthèse

A.4.1 Lien entre les modèles

Malgré leurs différences apparentes, les trois formulations sont liées :

De la SRT à la NET Dans l’équation (A.2) de la SRT, l’approximation $\sinh(x) \approx x$ et la relation de Gibbs-Helmholtz (équation (2.10)) nous permettent d’obtenir une formulation semblable à celle de la NET sans termes de couplage. Cette absence de couplage s’explique facilement par le fait que la SRT ne modélise pas les échanges de chaleur entre les phases et ne peut donc pas inclure de couplage entre les deux types d’échanges. Ce raisonnement nous permet de proposer le K_e de la SRT comme coefficient $L_{\mu\mu}$ pour la NET.

De la NET à Hertz-Knudsen On peut également montrer [BKDD07, Bon04] qu’un développement de la NET sans couplage (ou de la SRT linéarisée) au voisinage de l’équilibre nous donne l’équation (A.1) de Hertz-Knudsen avec des coefficients de condensation et d’évaporation égaux à 1.

A.4.2 Conclusion

Après avoir passé en revue les modèles existants, Bond [Bon04] conclue qu’ils peuvent tous se révéler pertinents pour modéliser ce problème. Badam et al.

[BKDD07] semble porter plus de crédit aux modèles basés sur la NET qu'aux autres.

Nous avons choisi de travailler principalement sur le modèle de la thermodynamique hors équilibre (NET). Parmi les arguments qui jouent en la faveur de ce modèle :

- La conservation de l'énergie était un des objectifs du projet : le modèle nous assure le respect des deux premiers principes de la thermodynamique.
- Le modèle est « complet » et ne néglige pas les transferts thermiques comme le fait la SRT.
- La question épineuse de la valeur des coefficients phénoménologiques n'est pas plus problématique que celle des coefficients d'évaporation et de condensation dans les relations dérivées de Hertz-Knudsen.
- Même si le modèle reste plus jeune que celui de Hertz-Knudsen, il a fait l'objet de nombreux travaux d'approfondissement et de validation et continue d'être étudié à l'heure actuelle.
- Les principes de la NET sont adaptables à une modélisation 1D (ou plus) du même problème.

Annexe B

Autres remarques

B.1 Relation entre dP et dn

Considérons un système liquide-vapeur similaire à celui décrit au chapitre 1, c'est-à-dire dans une enceinte fermée adiabatique de volume fixe.

Pour pouvoir calculer formellement le résultat suivant, on fera une hypothèse supplémentaire : le liquide et la vapeur sont en permanence à l'équilibre thermique, leur température commune est notée T .

La dérivation de la loi d'état du gaz parfait $PV = nRT$ donne :

$$\frac{dP}{dt} = R \left(\frac{T}{V} \frac{dn}{dt} + \frac{n}{V} \frac{dT}{dt} - \frac{nT}{V^2} \frac{dV}{dt} \right) \quad (\text{B.1})$$

Pour une enceinte isolée, la conservation de l'énergie globale donne :

$$(nC_g + (N - n)C_l) \frac{dT}{dt} = -\mathcal{L}_{\text{vap}} \frac{dn}{dt} \quad (\text{B.2})$$

ou autrement dit, le changement de phase d'une certaine quantité de matière entraîne la consommation/récupération d'une certaine chaleur latente de vaporisation qui va influencer sur la température du système entier.

De plus, si on suppose la masse volumique du liquide constante :

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\mathcal{M}}{\rho_l} \frac{dn}{dt} \quad (\text{B.3})$$

En remplaçant $\frac{dn}{dt}$ et $\frac{dV}{dt}$ dans (B.1), on obtient :

$$\frac{dP}{dt} = \frac{R}{V} \left(T - \frac{n\mathcal{L}_{\text{vap}}}{(nC_g + (N - n)C_l)} - \frac{nT\mathcal{M}}{V\rho_l} \right) \frac{dn}{dt} \quad (\text{B.4})$$

ou encore

$$\frac{dP}{dt} = \frac{R}{V} \left(T \left(1 - \frac{\rho_g}{\rho_l} \right) - \frac{\mathcal{L}_{\text{vap}}}{C_g + \frac{N-n}{n}C_l} \right) \frac{dn}{dt} \quad (\text{B.5})$$

Dans des conditions normales, $\rho_g \ll \rho_l$, d'où finalement :

$$\frac{dP}{dt} = \frac{R}{V} \left(T - \frac{\mathcal{L}_{\text{vap}}}{C_g + \left(\frac{N}{n} - 1\right) C_l} \right) \frac{dn}{dt} \quad (\text{B.6})$$

La quantité entre parenthèses s'annule pour :

$$\frac{n}{N} = \nu_c \equiv \frac{C_l}{C_l - C_g + \frac{\mathcal{L}_{\text{vap}}}{T}} \quad (\text{B.7})$$

Pour un rapport de quantités de matière inférieur à ν_c , dP est de même signe que dn : il faut vaporiser pour augmenter la pression du gaz.

Pour un rapport de quantités de matière supérieur à ν_c , dP est de signe opposé à dn : il faut condenser pour augmenter la pression du gaz.

Pour l'eau vers 300 K, $\nu_c \sim 0,5$.

Ce résultat est peu intuitif. La notion de changement de phase est généralement étudiée à pression et/ou à température constante et nous n'avons pas vraiment de notions intuitives de ce que serait un changement de phase dans une enceinte complètement isolée.

B.2 Tension de surface du liquide

La tension de surface du liquide a été ignorée dans les sections précédentes de ce documents. Elle est néanmoins très présente dans plusieurs documents de la bibliographie (notamment les études de simulations numériques citées en section A.3.3). Cette section présente brièvement quelques uns des aspects de cette grandeur.

B.2.1 Présentation succincte

La tension de surface est une énergie surfacique présente à l'interface liquide-vapeur. Elle est responsable de différents phénomènes, dont la forme sphérique des bulles et des gouttes ou encore la fait que certains corps plus dense que l'eau puissent tenir à la surface.

Elle dépend de la température de la surface (et de l'espèce chimique considérée). Elle s'exprime en $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$.

Ordre de grandeur $\gamma \simeq 60 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ pour l'eau à 100 °C.

B.2.2 Pression du liquide

La tension de surface a pour conséquence une différence de pression entre le liquide et le gaz au niveau de la surface.

$$P_l = P_g + \frac{2\gamma}{r} \quad (\text{B.8})$$

où γ est la tension de surface et r est le rayon de courbure [BK99].

On remarque que prendre une tension de surface nulle ($\gamma = 0$) ou une surface plane ($r = \infty$) est équivalent.

Pour une courbure de l'ordre du centimètre, la différence de pression est de l'ordre d'une dizaine de pascals. On peut la négliger dans notre étude.

B.2.3 Équation de Kelvin

Dans le cas de surfaces non planes, la pression de vapeur saturante au voisinage de la surface peut être différente de la pression de saturation usuelle. L'équation de Kelvin relie la tension de surface et le rayon de courbure à la pression de saturation. [BGK03, section 2.5]

$$\ln\left(\frac{P_{\text{sat}}^{\text{courb}}}{P_{\text{sat}}}\right) = \frac{2\gamma\mathcal{M}}{\rho_g RT r} \quad (\text{B.9})$$

où γ est la tension de surface du liquide et r est le rayon de courbure de la surface.

La pression de vapeur autour de gouttelettes est plus élevée que sur une surface plane (courbure positive). À l'inverse, elle est plus faible à l'intérieur d'une bulle d'air (courbure négative).

$2\gamma\mathcal{M}/\rho_g RT$ est de l'ordre du nanomètre pour l'eau à des valeurs de ρ et T usuelles. Le changement de pression de saturation est négligeable pour des rayons de courbure supérieurs au micromètre.

Bibliographie

- [Bal03] Roger Balian. Introduction à la thermodynamique hors équilibre, 2003. <http://e2phy.in2p3.fr/2003/actesBalian.pdf>.
- [BGK03] H.J. Butt, K. Graf, and M. Kappl. *Physics and chemistry of interfaces*. Physics textbook. Wiley-VCH, 2003.
- [BK99] D. Bedeaux and S. Kjelstrup. Transfer coefficients for evaporation. *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications*, 270(3-4) :413–426, 1999.
- [BK05] D. Bedeaux and S. Kjelstrup. Heat, mass and charge transport, and chemical reactions at surfaces. *Int. J. of Thermodynamics*, 8(1) :25–41, 2005.
- [BKDD07] VK Badam, V. Kumar, F. Durst, and K. Danov. Experimental and theoretical investigations on interfacial temperature jumps during evaporation. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 32(1) :276–292, 2007.
- [Bon04] M. Bond. Non-equilibrium evaporation and condensation. Master’s thesis, University of Victoria, 2004.
- [BS04] M. Bond and H. Struchtrup. Mean evaporation and condensation coefficients based on energy dependent condensation probability. *Physical Review E*, 70(6) :061605, 2004.
- [EMS97] IW Eames, NJ Marr, and H. Sabir. The evaporation coefficient of water : a review. *International journal of heat and mass transfer*, 40(12) :2963–2973, 1997.
- [FW99a] G. Fang and CA Ward. Examination of the statistical rate theory expression for liquid evaporation rates. *Physical Review E*, 59(1) :441, 1999.
- [FW99b] G. Fang and CA Ward. Temperature measured close to the interface of an evaporating liquid. *Physical Review E*, 59(1) :417, 1999.
- [GBSK07] J. Ge, D. Bedeaux, JM Simon, and S. Kjelstrup. Integral relations, a simplified method to find interfacial resistivities for heat and mass transfer. *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications*, 385(2) :421–432, 2007.
- [GKB⁺07] J. Ge, S. Kjelstrup, D. Bedeaux, JM Simon, and B. Rousseau. Transfer coefficients for evaporation of a system with a lennard-jones long-range spline potential. *Physical Review E*, 75(6) :061604, 2007.
- [JB04] E. Johannessen and D. Bedeaux. The nonequilibrium van der waals square gradient model.(iii). heat and mass transfer coefficients. *Physica A : Statistical and Theoretical Physics*, 336(3-4) :252–270, 2004.

- [JB06] E. Johannessen and D. Bedeaux. Integral relations for the heat and mass transfer resistivities of the liquid-vapor interface. *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications*, 370(2) :258–274, 2006.
- [KB08] S. Kjelstrup and D. Bedeaux. Heat and mass transfer across phase boundaries : Estimates of coupling coefficients. *AAPP— Physical, Mathematical, and Natural Sciences*, 86(0), 2008.
- [KK03] S. Kjelstrup and G.M. Koeijer. Transport equations for distillation of ethanol and water from the entropy production rate. *Chemical engineering science*, 58(7) :1147–1161, 2003.
- [MS01] R. Marek and J. Straub. Analysis of the evaporation coefficient and the condensation coefficient of water. *International journal of heat and mass transfer*, 44(1) :39–53, 2001.
- [ORK02] M.L. Olivier, J.D. Rollier, and S. Kjelstrup. Equilibrium properties and surface transfer coefficients from molecular dynamics simulations of two-component fluids. *Colloids and Surfaces A : Physico-chemical and Engineering Aspects*, 210(2-3) :199–222, 2002.
- [RFB⁺00] A. Røsørde, DW Fossmo, D. Bedeaux, S. Kjelstrup, and B. Hafskjold. Nonequilibrium molecular dynamics simulations of steady-state heat and mass transport in condensation : i. local equilibrium. *Journal of colloid and interface science*, 232(1) :178–185, 2000.
- [RKBH01] A. Røsørde, S. Kjelstrup, D. Bedeaux, and B. Hafskjold. Nonequilibrium molecular dynamics simulations of steady-state heat and mass transport in condensation. ii. transfer coefficients. *Journal of colloid and interface science*, 240(1) :355–364, 2001.
- [SBK⁺06] JM Simon, D. Bedeaux, S. Kjelstrup, J. Xu, and E. Johannessen. Interface film resistivities for heat and mass transfers integral relations verified by non-equilibrium molecular dynamics. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(37) :18528–18536, 2006.
- [War02] CA Ward. Liquid-vapour phase change rates and interfacial entropy production. *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics*, 27(3) :289–303, 2002.
- [WF99] CA Ward and G. Fang. Expression for predicting liquid evaporation flux : Statistical rate theory approach. *Physical Review E*, 59(1) :429, 1999.
- [XKB⁺06] J. Xu, S. Kjelstrup, D. Bedeaux, A. Røsørde, and L. Rekvig. Verification of onsager’s reciprocal relations for evaporation and condensation using non-equilibrium molecular dynamics. *Journal of colloid and interface science*, 299(1) :452–463, 2006.

Table des notations

		Variables principales du système
e	J	Énergie interne de la phase gaz
E	J	Énergie interne de l'ensemble liquide-vapeur
n	mol	Quantité de matière en phase gaz
N	mol	Quantité de matière totale
z	m	Hauteur du système
		Autres grandeurs thermodynamiques
T_i	K	Température de la phase i
P_g	Pa ou bar	Pression de la phase gaz
b	m	Hauteur de liquide
ρ_i	kg m ⁻³	Masse volumique de la phase i
μ_i	J mol ⁻¹	Potentiel chimique de la phase i (voir (2.17))
\mathcal{E}^i	J mol ⁻¹	Énergie interne molaire de la phase i
\mathcal{H}^i	J mol ⁻¹	Enthalpie molaire de la phase i (voir (1.4))
		Constantes
R	J mol ⁻¹ K ⁻¹	Constante des gaz parfaits
\mathcal{L}_{vap}	J mol ⁻¹	Chaleur latente d'évaporation
\mathcal{C}_i	J mol ⁻¹ K ⁻¹	Capacité thermique à volume constant de la phase i
\mathcal{M}	kg mol ⁻¹	Masse molaire
$P_{\text{sat}}(T)$	Pa ou bar	Fonction pression de saturation (voir (1.3))
A, B, C	∅, K, K	Constantes de la loi d'Antoine pour P_{sat} (voir (1.3a))
		Échanges liquide-vapeur
Φ_μ	mol m ⁻² s ⁻¹	Flux de matière échangé entre les deux phases
Φ_q	J m ⁻² s ⁻¹	Flux d'énergie entre les deux phases (voir (2.9))
L_{ij}	voir (2.22)	Coefficients de transport (voir (2.13), (2.20) et 2.6)
R_{ij}	id.	Résistivités (voir (2.8))
σ	∅	Coefficient d'évaporation (voir (2.23) et A.1)
		Dynamique du piston
M_{piston}	kg	Masse du piston
v_0	m s ⁻¹	Vitesse initiale du piston
$P_u(z)$	Pa ou bar	Fonction pression au dessus du piston (voir (4.3))
a	∅	Aspect ratio (id.)
		Variables adimensionnées
ϵ	∅	Énergie interne du gaz adimensionnée (voir (4.4))
η	∅	Énergie interne totale adimensionnée (id.)
ν	∅	Quantité de gaz adimensionnée (id.)
ζ	∅	Hauteur du système adimensionnée (id.)
v	∅	Vitesse du piston adimensionnée (id.)
$\kappa_i, \Lambda, S, \Omega_k$	∅	Nombres sans dimensions (voir (4.5))

Table des figures

1.1	Schéma du système étudié	5
1.2	Trois expressions de la pression de saturation	8
3.1	Conditions Initiales – Cas 1. – $T(t)$	21
3.2	Conditions Initiales – Cas 1. – $P(T)$	22
3.3	Conditions Initiales – Cas 2. – $P(T)$	24
3.4	Conditions Initiales – Cas 3. – $T(t)$ et $P(T)$	25
3.5	Coefficients de couplage – Première expérience – $T(t)$ et $P(T)$	26
3.6	Coefficients de couplage – Deuxième expérience – $T(t)$ et $P(T)$	27
3.7	Coefficients de couplage – Troisième expérience – $T(t)$ et $P(T)$	27
3.8	Termes de la force thermodynamique en fonction du temps dans une échelle logarithmique	28
3.9	Coefficients de transport en fonction du temps	30
4.1	Schéma du système étudié	33
5.1	Évolution temporelle des grandeurs adimensionnées pour un système légèrement amorti par le changement de phase	39
5.2	Évolution temporelle des grandeurs adimensionnées pour un système très amorti par le changement de phase	40
5.3	Pression en fonction de $\log(\Omega_e)$ en l'absence d'échange de matière	42
5.4	Pression en fonction de ν_0 et S	44
5.5	<i>Raising time</i> en fonction de S	45
5.6	Pression en fonction de $\log(\Omega_e)$ et $\log(\Omega_n)$	46

Liste des tableaux

2.1 Coefficients de transports expérimentaux	18
3.1 Données utilisées pour l'eau et le méthane	20
3.- Correspondances des fractions en volume et en matière pour l'eau	23
Table des notations	60