

Quelques équations d'état pour les gaz et les liquides → Introduction aux transitions de phase

Richard Saurel

Plan

Motivations: De nombreux logiciels de mécanique des fluides (CFD) sont disponibles pour les écoulements de gaz parfaits. Presqu'aucun ne traite de gaz réels et de milieux condensés.

Importantes applications dans le génie chimique (écoulements de polymères), combustion, écoulements diphasiques, cavitation, mousses, gels ... Essentiel pour la compréhension de la transition de phase.

- 1) Equation d'état des gaz parfaits et son extension 'stiffened gas' pour les liquides.
- 2) Relation fondamentale pour la compatibilité des équations d'état thermiques et caloriques.
- 3) Expressions de e , h , s et g pour l'équation d'état stiffened gas.
- 4) Vitesse du son isotherme et isentropique.

Gaz parfait

Molaire

$$\begin{cases} PV = n\hat{R}T \text{ (thermique)} \\ E = n\hat{C}_v T \text{ (calorique)} \end{cases}$$

forme utilisée en
mécanique des fluides
compressibles

Massique

$$P = \frac{n\hat{M}\hat{R}}{V\hat{M}}T$$

$$P = P(\rho, T) = \rho RT$$

$$E = n\hat{M}\frac{\hat{C}_v}{\hat{M}}T = mC_v T$$

$$e = \frac{E}{m} = C_v T \quad (\text{énergie interne spécifique})$$

$$e = \frac{R}{\gamma - 1} T \Rightarrow RT = (\gamma - 1)e$$

$$P = P(\rho, e) = (\gamma - 1)\rho e$$

'stiffened gas' ou 'gaz raide'

$$P = (\gamma - 1)\rho e - \gamma p_\infty$$

Agitation thermique présente dans les gaz, liquides et solides,

Effets attractifs présent seulement dans les milieux condensés.

Effet 'aimant' à courte distance.

Disparaît lorsque l'agitation devient trop forte → transition de phase

Quelle est l'équation d'état calorique? $e = C_v T$ provient de l'expérience de Joule et est limitée aux GP.

Condition de compatibilité thermodynamique – Relation de Maxwell

Posons qu'il existe l'énergie libre,

$$F = E - TS$$

différente de l'énergie libre de Gibbs G (enthalpie libre).

$$dF = dE - TdS - SdT$$

$$= TdS - PdV - TdS - SdT$$

$$= -PdV - SdT$$

Donc,

$$P = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad S = - \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$$

Relation de compatibilité

Il s'agit d'une trivialité à partir du moment où les fonctions sont continues:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}$$

C'est-à-dire,

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \Big|_V = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \Big|_T$$

$$\frac{\partial(-P)}{\partial T} \Big|_V = \left(\frac{\partial(-S)}{\partial V} \right)_T$$

$$\boxed{\frac{\partial P}{\partial T} \Big|_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T}$$

Mais ...

$$F = E - TS \Rightarrow S = \frac{E - F}{T}$$

$$\text{Donc, } \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \right] = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + P \right]$$

La relation de compatibilité $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$ devient,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + P \right]$$

c'est-à-dire,

$$\boxed{\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P}$$

Forme pratique de la relation de compatibilité. On cherche la liaison entre $P(V,T)$ et $E(V,T)$.

Unités massiques

$$V \rightarrow v \text{ (volume massique)} = \frac{1}{\rho}$$

$$\text{Alors, } dV \rightarrow dv = d\left(\frac{1}{\rho}\right) = -\frac{1}{\rho^2} d\rho$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \quad \longrightarrow \quad -\rho^2 \left(\frac{\partial e}{\partial \rho}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\rho - P$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial e}{\partial \rho}\right)_T = \frac{P}{\rho^2} - \frac{T}{\rho^2} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\rho}$$

Forme pratique de la relation de compatibilité en unités massiques.

Application aux lois d'état GP et SG

- GP: ici on connaît les deux lois d'état

$$P = \rho RT$$

$$e = C_v T$$

Sont elles compatibles ? $\left. \frac{\partial e}{\partial p} \right)_T = \frac{P}{\rho^2} - \frac{T}{\rho^2} \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right)_\rho$

$$\left. \frac{\partial P}{\partial T} \right)_\rho = \rho R$$

$$\left. \frac{\partial e}{\partial p} \right)_T = 0$$

$$0 = \frac{P}{\rho^2} - \frac{T}{\rho^2} \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right)_\rho = \frac{P}{\rho^2} - \frac{T}{\rho^2} \rho R = 0$$

Compatibilité de SG

Proposition: $P = (\gamma - 1)\rho e - \gamma p_\infty$ et $e = C_v T + \frac{p_\infty}{\rho}$

$$\left. \frac{\partial e}{\partial \rho} \right)_T = \frac{P}{\rho^2} - \frac{T}{\rho^2} \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right)_\rho ? \quad \left. \frac{\partial e}{\partial \rho} \right)_T = \frac{p_\infty}{\rho^2} \quad \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right)_\rho = ?$$

$$P = (\gamma - 1)\rho \left(C_v T + \frac{p_\infty}{\rho} \right) - \gamma p_\infty = (\gamma - 1)\rho C_v T - p_\infty \longrightarrow \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right)_\rho = (\gamma - 1)\rho C_v$$

Alors, $\left. \frac{\partial e}{\partial \rho} \right)_T = \frac{P}{\rho^2} - \frac{T}{\rho^2} \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right)_\rho$ devient $\frac{p_\infty}{\rho^2} = \frac{P}{\rho^2} - \frac{T}{\rho^2} (\gamma - 1)\rho C_v$

$$(\gamma - 1)\rho C_v T = P + p_\infty$$

Ce qui est conforme à la loi d'état du dessus. Le couple d'équations d'état de départ est donc compatible.

h, s et g

La formulation SG incluant la formulation GP les formules qui suivent sont valides pour les deux formulations.

$$h = e + Pv = e + \frac{P}{\rho} = C_v T + \frac{P_\infty}{\rho} + \frac{P}{\rho} = C_v T + \frac{(P_\infty + P)}{\rho}$$

Mais,

$$P = (\gamma - 1)\rho C_v T - p_\infty$$

Donc,

$$h = \gamma C_v T = h(T)$$

L'énergie interne dépend de T et ρ mais l'enthalpie ne dépend que de T.

Expression de l'entropie.

$$de = Tds - Pdv$$

$$ds = \frac{de}{T} + \frac{P}{T} dv$$

Or,

$$e = C_v T + \frac{P_\infty}{\rho}$$

$$de = C_v dT - \frac{P_\infty}{\rho^2} d\rho$$

Donc,

$$ds = C_v \frac{dT}{T} - \frac{P_\infty}{\rho^2 T} d\rho - \frac{P}{\rho^2 T} d\rho$$

$$ds = C_v \frac{dT}{T} - \frac{P + P_\infty}{\rho^2 T} d\rho$$

Or,

$$P + P_\infty = (\gamma - 1) \rho C_v T$$

Donc,

$$ds = C_v \left(\frac{dT}{T} - (\gamma - 1) \frac{d\rho}{\rho} \right)$$

$$s - s_0 = C_v \left(\ln \left(\frac{T}{T_0} \right) - (\gamma - 1) \ln \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right) \right)$$

Energie libre

$$g = h - Ts = \gamma C_v T - C_v T \left(\ln \left(\frac{T}{T_0} \right) - (\gamma - 1) \ln \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right) \right) - Ts_0$$

$$g = C_v T \left\{ \gamma - \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + (\gamma - 1) \ln \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right) \right\} - Ts_0$$

Conséquence pour l'équilibre liquide-vapeur

Equilibre thermodynamique =

$$T_1 = T_2 = T \quad p_1 = p_2 = p \quad g_1 = g_2$$

$$g_1 = C_{v1}T \left\{ \gamma_1 - \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + (\gamma_1 - 1) \ln\left(\frac{\rho_1}{\rho_{01}}\right) \right\} - Ts_{01} = C_{v2}T \left\{ \gamma_2 - \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + (\gamma_2 - 1) \ln\left(\frac{\rho_2}{\rho_{02}}\right) \right\} - Ts_{02} = g_2$$

Or, $C_{v1}, \gamma_1, T_0, \rho_{01}, s_{01}, C_{v2}, \gamma_2, \rho_{02}, s_{02}$ sont des constantes.

Donc la relation du dessus se résume à:

$$f(T, \rho_1, \rho_2) = 0$$

Mais,

$$P = (\gamma - 1)\rho C_v T - p_\infty$$

Donc,

$$\rho = \frac{P + P_\infty}{(\gamma - 1)C_v T} = \rho(P, T)$$

Alors la condition d'équilibre $g_1 = g_2$ ou $f(T, \rho_1, \rho_2) = 0$
se résume à: $f(T, P) = 0$

On note cette condition 'relation de saturation':

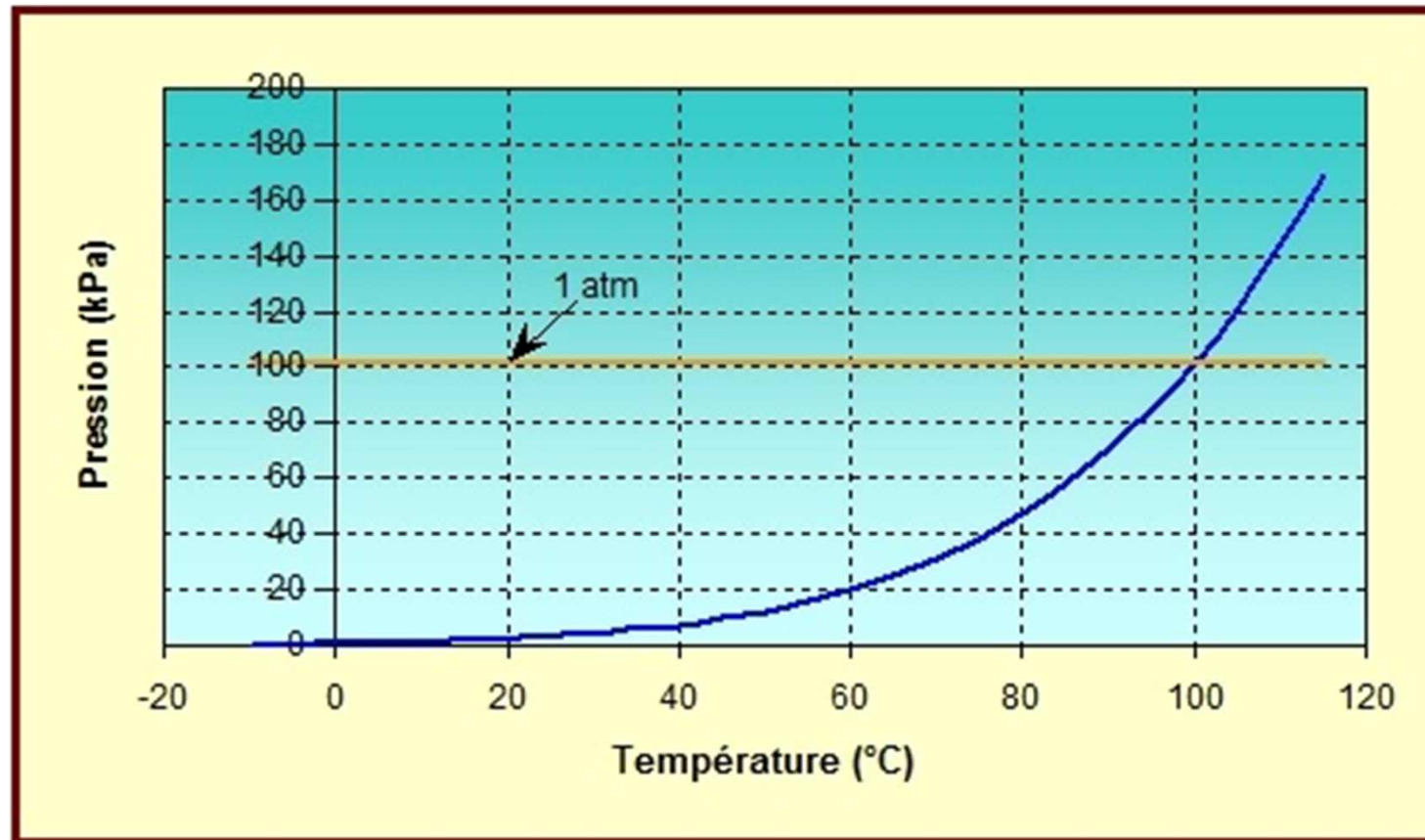
$$T = T_{\text{sat}}(P)$$

ou

$$P = P_{\text{sat}}(T)$$

A l'équilibre, pression et températures sont contraintes par la relation de saturation. A la pression de 1 atm, l'eau s'évapore à 100°C.

Pour l'eau

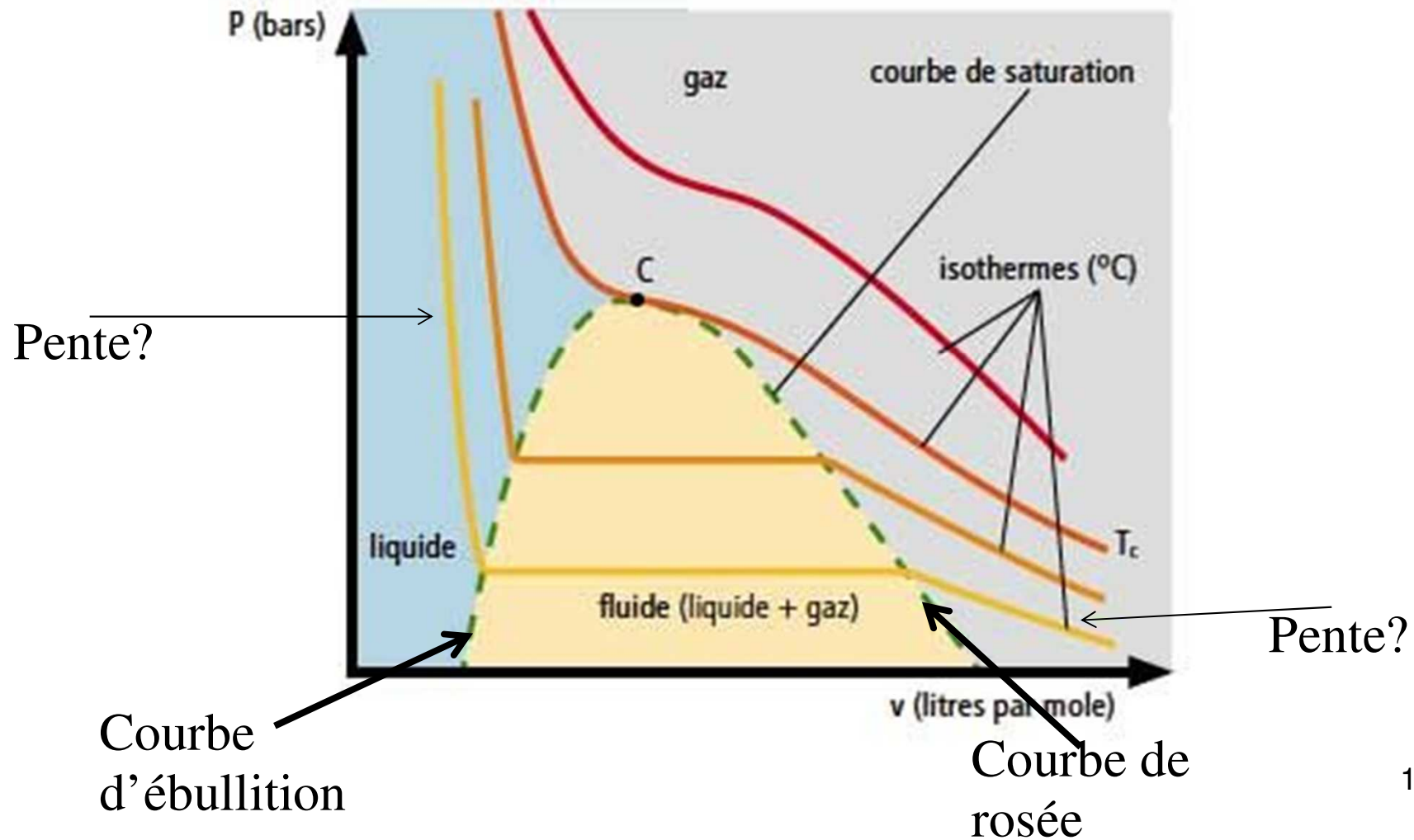


A 40°C l'eau bout à environ 0,1 atm. Si la pression extérieure est supérieure, l'eau ne peut pas bouillir à cette température.

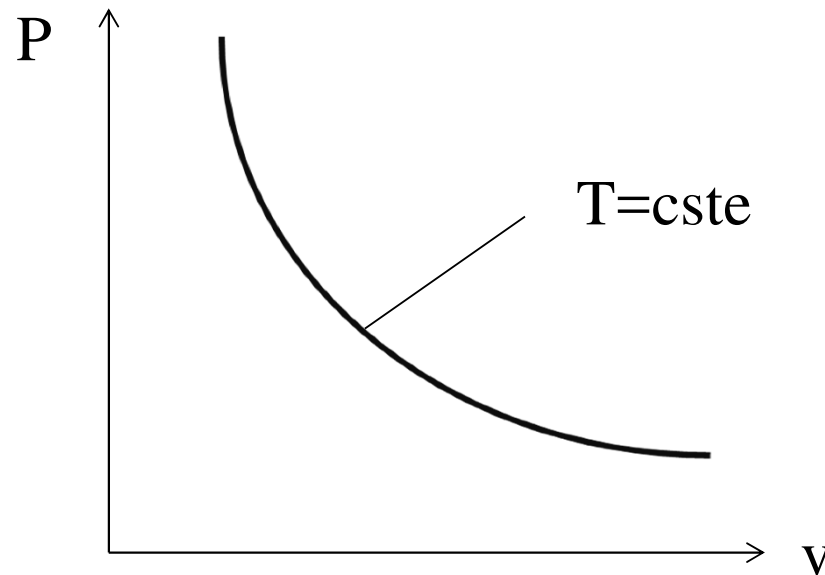
A 100°C l'eau bout à environ 1 atm.

Par contre, à cette température, l'ébullition est possible pour toute pression inférieure à $P_{\text{sat}}(T)$.

Pente des isothermes et isentropes dans le plan (P,v)



Pente des isothermes



$$P = (\gamma - 1)\rho C_v T - p_\infty = \frac{(\gamma - 1)C_v T}{v} - p_\infty \quad (\text{hyperbole})$$

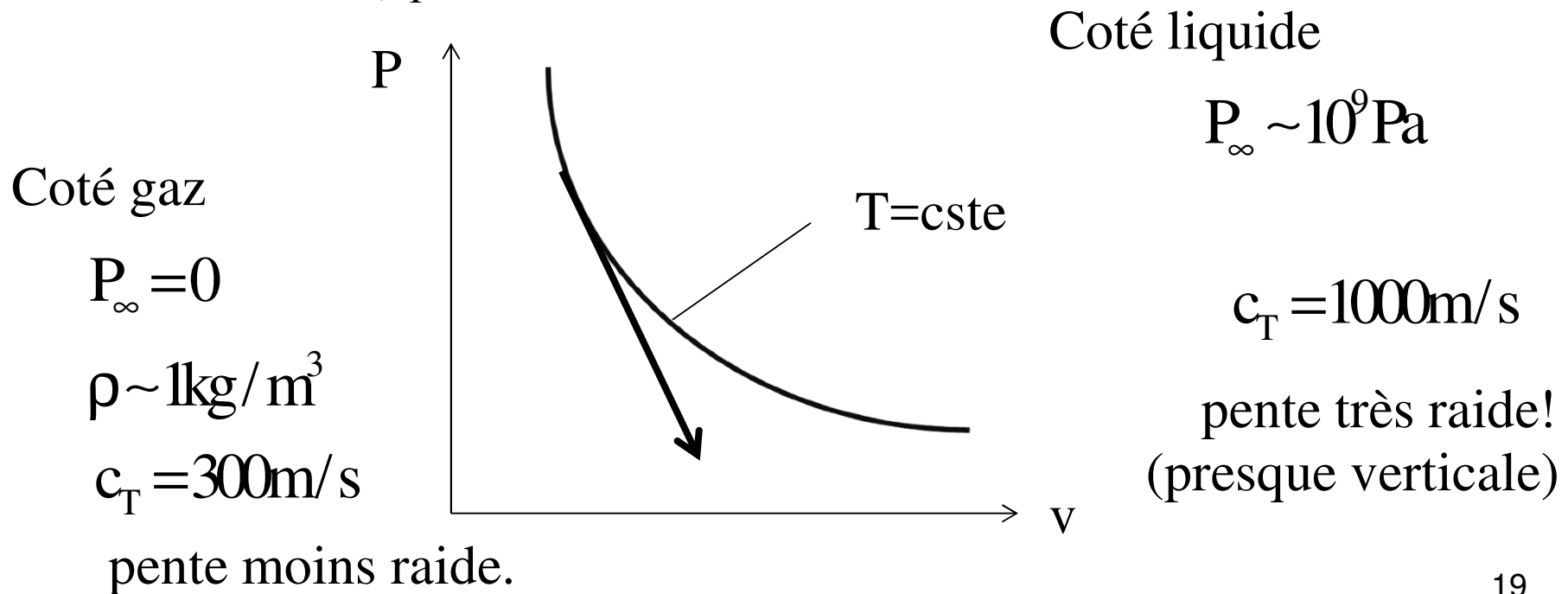
Vitesse du son (définition) $c^2 = \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_s$

Par analogie on définit la vitesse du son isotherme $c_T^2 = \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T$

$$c_T^2 = \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T = (\gamma - 1) C_V T = \frac{P + P_\infty}{\rho}$$

Pente des isothermes,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T = - \frac{1}{v^2} \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T = - \frac{c_T^2}{v^2} = - \rho^2 c_T^2 = - \rho^2 \left(\frac{P + P_\infty}{\rho} \right) \approx - \rho P_\infty$$



Isentropes ?

Utilité ? → cavitation !

Equation de l'isentrope ($ds=0$) dans le plan (p,v)

$$de = -Pdv$$

$$\left. \frac{\partial e}{\partial \rho} \right)_P d\rho + \left. \frac{\partial e}{\partial P} \right)_\rho dP = \frac{P}{\rho^2} d\rho$$

$$P = (\gamma - 1)\rho e - \gamma p_\infty \longrightarrow e = \frac{P + \gamma p_\infty}{(\gamma - 1)\rho}$$

$$\left. \frac{\partial e}{\partial \rho} \right)_P = \frac{P + \gamma p_\infty}{(\gamma - 1)\rho^2} \qquad \left. \frac{\partial e}{\partial P} \right)_\rho = \frac{1}{(\gamma - 1)\rho}$$

$$\left(\frac{\partial e}{\partial \rho}\right)_P d\rho + \left(\frac{\partial e}{\partial P}\right)_\rho dP = \frac{P}{\rho^2} d\rho$$

$$\frac{P + \gamma P_\infty}{(\gamma - 1)\rho^2} d\rho + \frac{1}{(\gamma - 1)\rho} dP = \frac{P}{\rho^2} d\rho$$

$$\frac{dP}{P + P_\infty} = \gamma \frac{d\rho}{\rho}$$

$$\ln(P + P_\infty) = \gamma \ln(\rho) + c$$

$$(P + P_\infty)v^\gamma = (P_0 + P_\infty)v_0^\gamma$$

$$P = (P_0 + P_\infty) \left(\frac{v_0}{v}\right)^\gamma - P_\infty$$

hyperbole plus raide

Vitesse du son:

$$c^2 = \left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_s$$

$$P = (P_0 + P_\infty) \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^\gamma - P_\infty$$

$$c^2 = \gamma \frac{P + P_\infty}{\rho}$$

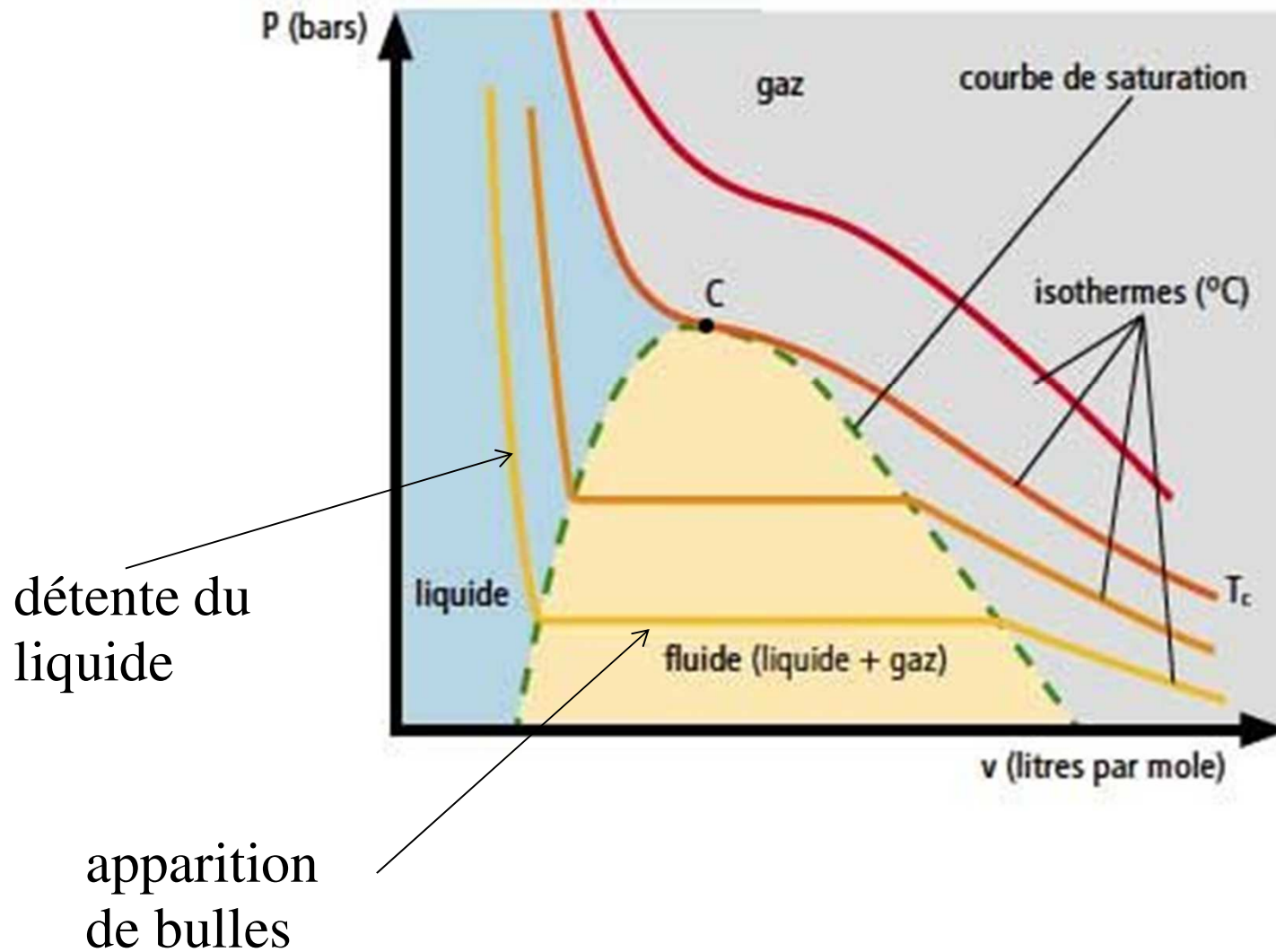
Equation de l'isentrope

Généralisation de la loi de Laplace pour les gaz parfaits:

$$PV^\gamma = \text{cste}$$

$$\frac{P}{\rho^\gamma} = \text{cste}$$

Cavitation ?

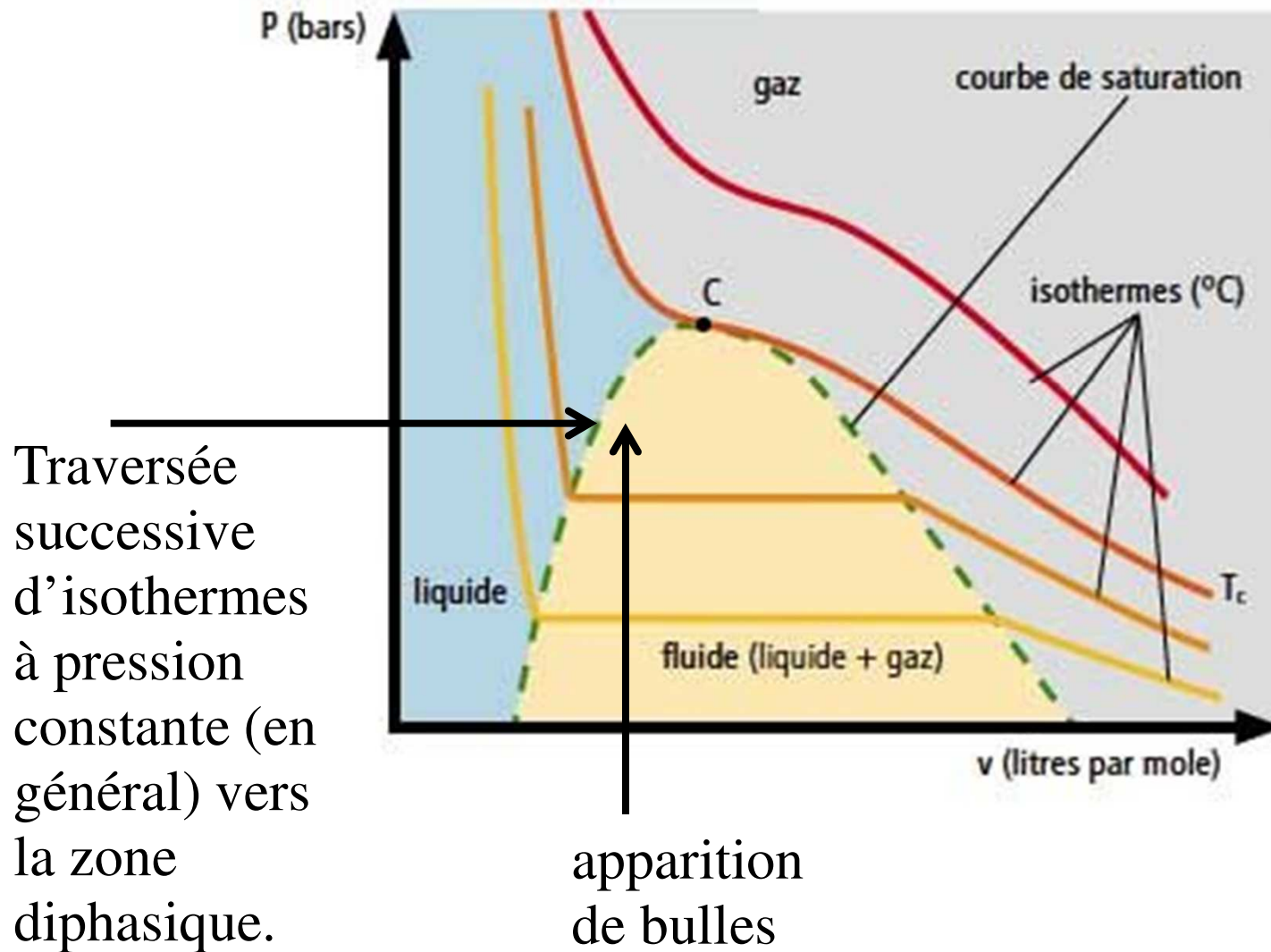




Le liquide accélère autour des pales, se détend (sa pression chute) et atteint la pression de saturation, à la température courante (généralement invariante ici) et commence à s'évaporer en formant des bulles → érosion des pales et chute de la poussée.

Aucun apport de chaleur nécessaire = la détente du liquide suffit.

Ebullition





Le liquide reçoit un apport de chaleur extérieur qui lui permet de changer d'isotherme progressivement.

Il atteint ainsi la température de saturation à la pression courante et commence à l'évaporer.

Ici un apport de chaleur est nécessaire contrairement à la cavitation.