



Élaboration des lois d'état d'un liquide et de sa vapeur pour les modèles d'écoulements diphasiques

Elaborating equations of state of a liquid and its vapor for two-phase flow models

O. Le Métayer^{a,b}, J. Massoni^{a,b}, R. Saurel^{a,b,c,*}

^a Polytech Marseille, UMR CNRS 6595, Université Aix-Marseille I, Technopôle de Château Gombert, 5, rue E. Fermi, 13453 Marseille cedex 13, France

^b Projet SMASH, INRIA, 2004, route des Lucioles, 06902 Sophia Antipolis, France

^c Institut Universitaire de France, France

Reçu le 12 mai 2003 ; accepté le 27 septembre 2003

Résumé

Certains modèles d'écoulements diphasiques ont montré une excellente aptitude à la résolution d'applications diverses allant des problèmes à interfaces aux mélanges à plusieurs vitesses. Ces modèles prennent en compte la propagation des ondes (acoustiques et convectives) et constituent des systèmes d'équations hyperboliques à phases séparées. Chaque phase étant compressible, la connaissance de la loi d'état de chaque fluide pur est primordiale. De nombreuses lois d'état existent (Van der Waals par exemple) et considèrent les fluides comme un mélange et non comme des phases séparées hors d'équilibre, ce qui les rend inadaptées à ce type de modèles. De plus, leur formulation conduit à un problème au niveau des états thermodynamiques à l'intérieur du dôme de saturation (vitesse du son au carré négative). Dans notre approche, chaque fluide pur est régi par une loi d'état de type « Stiffened Gas » dont la formulation contient les principales propriétés de chaque fluide pur : les effets d'attraction et de répulsion moléculaires. La détermination des paramètres associés est complexifiée lorsque le liquide est en présence de sa vapeur. Dans ce cas, les coefficients sont fortement liés. La détermination des formes analytiques des lois d'état ainsi que de leurs paramètres pour des fluides miscibles et non miscibles fait l'objet du présent article. Des comparaisons sont effectuées par rapport aux données expérimentales et montrent un excellent accord.

© 2003 Elsevier SAS. Tous droits réservés.

Abstract

Some two-phase flow models have shown an excellent ability for the resolution of a wide class of applications ranging from interface problems to mixtures with several velocities. These models account for waves propagation (acoustic and convective) and consist in hyperbolic systems of partial differential equations. In this context, each phase is compressible and necessitates the knowledge of an appropriate pure fluid equation of state. The literature abounds in equations of state (Van der Waals for example) that consider the phases as a mixture and not as a separated phases flow in thermodynamical non-equilibrium, which makes them unsuited to such models. Moreover, their formulation leads to ill-posed problems for thermodynamic states inside the saturation dome (speed of sound squared is negative). In the present approach, each fluid is governed by a 'Stiffened Gas' EOS (3). Its particularly simple analytical form allows explicit mathematical calculations of important flow relations which are at the centre of theoretical analysis and building of modern numerical methods (acoustic properties, Riemann problems, reactive Riemann solvers, ...) while retaining with a high accuracy the main physical properties of the matter (attractive and repulsive molecular effects). The determination of the corresponding parameters is complexified when the liquid is in presence of its vapor. In this case, the EOS parameters of each phase are strongly linked. The determination of the analytical forms of the EOS and their associated coefficients for miscible and non-miscible fluids is the subject of this article.

© 2003 Elsevier SAS. Tous droits réservés.

* Auteur correspondant.

Adresses e-mail : olivier.lemetayer@polytech.univ-mrs.fr (O. Le Métayer), jacques.massoni@polytech.univ-mrs.fr (J. Massoni), richard.saurel@polytech.univ-mrs.fr (R. Saurel).

Mots-clés : Stiffened gas ; Diphasique ; Méthodes de relaxation ; Hyperbolique ; Transfert de masse

Keywords: Stiffened gas; Two-phase flows; Relaxation methods; Hyperbolic; Mass transfer

1. Introduction

Le présent article concerne la détermination des lois d'état des fluides purs monophasiques, en particulier des liquides associés à leurs vapeurs. De telles lois d'état sont nécessaires dans les modèles d'écoulement diphasiques à phases séparées. Les lois d'état qui sont à déterminer sont relatives à des états en deçà du point critique : cette étude ne s'applique pas aux fluides supercritiques.

La littérature abonde en lois d'état qui sont en principe valides dans le domaine liquide, vapeur et mélange. Malheureusement, le choix qui consiste à avoir inclus le mélange dans la loi d'état contraint le retour vers l'équilibre des états métastables et contraint aussi le choix du modèle d'écoulement qui se restreint alors aux modèles de mélange (équilibre de pression et de température). Ces contraintes amènent deux problèmes de consistance :

- la vitesse du son peut devenir imaginaire dans le mélange ;
- le retour vers l'équilibre ne fait pas intervenir la notion de temps de relaxation. Ce retour correspond à un trajet thermodynamique et non cinétique.

Trois types de modèles ne souffrent pas de ces défauts. Le premier est connu sous le nom de modèle du second gradient [1,2]. Le deuxième est connu sous le nom de modèle à 5 équations [3–5]. Le troisième modèle, proposé initialement par Baer et Nunziato [6], suscite un grand intérêt en raison de son aptitude à traiter une large gamme de problèmes. Il comporte 7 équations [7–11]. Les modèles à 5 et 7 équations sont inconditionnellement hyperboliques. Ils ont permis en outre la résolution de problèmes à interfaces entre fluides non miscibles ainsi qu'une large gamme de problèmes d'écoulements à deux vitesses (dans le cadre du modèle à 7 équations). Récemment, des choix plus généraux en ce qui concerne les fermetures de ce dernier modèle ont été proposés [10] à l'aide d'une analyse obtenue à partir d'une nouvelle méthode d'homogénéisation [12].

Pour les modèles à 5 et 7 équations, qui sont les seuls considérés ici, la connaissance de la loi d'état de chaque phase est indispensable. Leur détermination est rendue délicate lorsque les deux fluides correspondent au liquide et à sa vapeur. En effet, dans ce cas, les constantes des lois d'état ne sont pas indépendantes et leur détermination doit être réalisée avec précaution. C'est l'objet du présent article qui est organisé comme suit.

Dans la deuxième partie, des généralités thermodynamiques sur les changements de phases sont rappelées. Dans la troisième partie, on introduit l'équation d'état « Stiffened Gas » qui, sous une formulation minimale, contient l'essen-

tiel des propriétés nécessaires à la traduction des effets attractifs et répulsifs des liquides et des gaz. On examine dans la quatrième partie la façon dont il faut déterminer les paramètres de cette équation d'état, dans deux cas. Le premier est relatif à la propagation d'ondes de forte amplitude (ondes de choc) dans les liquides ou les solides. L'équation d'état utilise alors comme courbe de référence la polaire de choc du matériau considéré. La deuxième application concerne la détermination des mêmes paramètres pour un liquide et sa vapeur. Les courbes de référence sont alors les courbes de saturation du mélange considéré. On termine en présentant les validations du couple d'équations d'état sur deux mélanges particuliers : dodécane/vapeur et eau/vapeur. Le choix de ces couples est lié à leur importance dans l'injection de carburant pour le premier et dans de nombreuses applications pour le second. Les accords obtenus sont excellents.

2. Généralités thermodynamiques

En thermodynamique classique, deux variables d'état suffisent pour représenter l'état thermodynamique d'un fluide pur monophasique. Elles peuvent être choisies parmi les cinq variables suivantes ou toute combinaison de ces variables : énergie interne, entropie, volume massique, pression ou température. La loi d'état permet de relier entre elles trois des variables citées précédemment. Il existe dans la littérature plusieurs formes de lois d'état, plus ou moins complexes en fonction du milieu qui est à représenter. Dans le cas où de l'évaporation se produit, la loi d'état doit reproduire non seulement le comportement de chaque fluide pur (liquide et vapeur) mais également le comportement du mélange diphasique qui apparaît dans une zone particulière du diagramme de phase (P, v) représenté schématiquement sur la Fig. 1.

Sur cette figure, on aperçoit une zone de mélange où les deux phases coexistent : le dôme de saturation. Cette zone de mélange est délimitée par deux courbes (l'une concerne

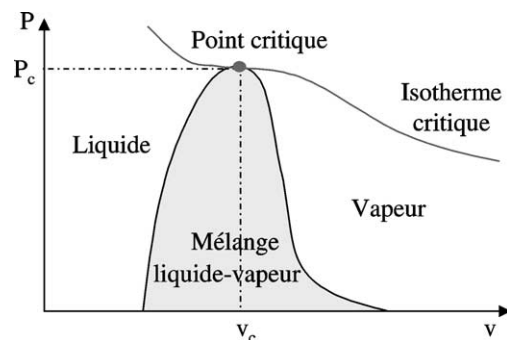


Fig. 1. Diagramme de phase liquide-vapeur schématisé.

Nomenclature

C_v	capacité calorifique à volume constant	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$	P_{sat}	pression de vapeur saturante	Pa
C_p	capacité calorifique à pression constante	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$	T	température	K
L_v	chaleur latente de vaporisation	$J \cdot kg^{-1}$	u	vitesse matérielle	$m \cdot s^{-1}$
e	énergie interne massique	$J \cdot kg^{-1}$	v	volume massique	$m^3 \cdot kg^{-1}$
F	$= e - Ts$ énergie libre de Helmholtz	$J \cdot kg^{-1}$	Indices		
h	$= e + Pv$ enthalpie massique	$J \cdot kg^{-1}$	0, 1	états thermodynamiques de référence	
s	entropie massique	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$	sat	état thermodynamique saturé	
G	$= h - Ts$ fonction de Gibbs	$J \cdot kg^{-1}$	g	phase vapeur	
P	pression	Pa	l	phase liquide	
			exp	valeurs issues de résultats expérimentaux	

le liquide et l'autre la vapeur) se rejoignant au point critique (P_c, v_c) situé sur l'isotherme critique $T = T_c$. Une autre courbe très importante, concernant indistinctement les deux phases, relie la pression et la température : la pression de vapeur saturante $P_{sat}(T)$.

Ces courbes, obtenues de façon expérimentale, correspondent à l'état d'équilibre en température, pression et potentiel chimique des deux phases. Les expressions de ces courbes sont nombreuses dans la littérature [13]. Citons par exemple celle proposée par Frost et Kallkwarf [14], utilisée pour décrire les courbes de saturation de certains hydrocarbures :

$$\ln P = A - \frac{B}{T} + C \ln T + \frac{DP}{T^2} \quad (1)$$

où P et T désignent respectivement la pression de saturation et la température associée. Les coefficients A, B, C et D sont des constantes obtenues expérimentalement.

Une autre courbe concerne la chaleur latente de vaporisation $L_v(T)$. Elle représente l'énergie nécessaire pour faire évaporer une certaine quantité de liquide à une température donnée. A nouveau, les expressions sont diverses et nombreuses dans la littérature [13]. On peut citer notamment la célèbre loi de Clausius–Clapeyron :

$$L_v(T) = T(v_g(T) - v_l(T)) \frac{dP_{sat}}{dT} \quad (2)$$

où $v_g(T)$ et $v_l(T)$ sont respectivement les volumes massiques de la vapeur et du liquide à saturation à la température T .

Il est bien entendu évident que pour chaque couple liquide-vapeur, les courbes de saturation associées peuvent avoir des formes différentes. Les lois d'état utilisées pour décrire le comportement des fluides purs et de la zone de mélange doivent donc être fortement dépendantes de ces courbes de saturation. Généralement, ces lois d'état sont de type « cubique ». On peut citer par exemple les lois d'état de Van der Waals et al. [15,16] ou encore Benedict et al. [13]. Malheureusement, l'utilisation de ces équations dans un modèle d'écoulement pour le mélange (équations d'Euler) implique une perte d'hyperbolicité dans la zone de mélange diphasique. En effet, à l'intérieur du dôme de saturation, une

zone où $c^2 = -v^2(\partial P / \partial v)_s < 0$ apparaît (c étant la vitesse du son du milieu). Cette zone, appelée zone spinodale, est en fait le lieu de connexion artificielle de l'isentrope du liquide pur et celle de sa vapeur sèche. C'est également le lieu de transition des équations hyperboliques traduisant les lois de conservation aux équations elliptiques. Afin de préserver l'hyperbolicité du milieu, il est nécessaire d'utiliser deux lois d'état (une pour chaque phase) de telle sorte que chaque fluide possède sa propre thermodynamique et en particulier sa propre entropie ($c^2 > 0$ pour les deux phases). Ainsi, la connexion entre les deux isentropes n'est plus un trajet thermodynamique mais plutôt un trajet cinétique qu'il s'agit de traiter par ailleurs sous la forme de termes sources [17]. Cette stratégie, qui élude le problème de la zone spinodale, nécessite cependant la détermination des lois d'état de chaque phase car les fluides purs ont des comportements thermodynamiques totalement différents. La détermination de ces lois d'état représente l'objet de ce travail.

Il est une équation d'état alliant richesse du point de vue physique et facilité d'utilisation : la loi d'état « Stiffened Gas ». Dans la partie suivante, nous verrons que cette loi particulière permet de traduire simplement les principales propriétés d'un fluide pur.

3. Équation d'état « Stiffened Gas »

La loi d'état calorique $P = P(v, e)$, sous l'approximation « Stiffened Gas », peut être écrite sous la forme suivante :

$$P = (\gamma - 1) \frac{e - q}{v} - \gamma P_\infty \quad (3)$$

où P, v, e et q sont respectivement la pression, le volume massique, l'énergie interne et l'énergie de formation du fluide considéré. Les paramètres γ, P_∞ et q sont des coefficients constants traduisant les propriétés thermodynamiques du fluide. Cette loi d'état décrite dans [18] et [19] est une forme linéarisée des équations d'état de type Mie–Grüneisen. Le terme $(\gamma - 1) \frac{e - q}{v}$ traduit un effet répulsif, présent dans tous les milieux (gaz, liquide et solide), lié à l'agitation moléculaire. Le terme γP_∞ traduit les effets d'at-

traction moléculaires garantissant la cohésion de la matière à l'état liquide ou solide [20].

Pour certaines applications, la détermination de la température est primordiale. Il est alors nécessaire de déterminer les lois d'état thermiques $T = T(v, e)$ ou $T = T(v, P)$ dont nous ne connaissons pas encore les expressions à ce stade. Afin d'établir ces lois, plusieurs relations fondamentales de thermodynamique classique sont nécessaires : les lois de Maxwell.

3.1. Lois de Maxwell

Ces relations sont obtenues à partir de l'égalité des dérivées secondes des potentiels thermodynamiques tels que l'énergie libre de Helmholtz $F = e - Ts$ et la fonction de Gibbs $G = h - Ts$ ($h = e + Pv$ étant l'enthalpie massique). Pour plus de détails concernant l'obtention de ces relations, on peut se référer à [21], par exemple.

Les relations que nous utiliserons plus loin sont données par :

$$\left(\frac{\partial e}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P \quad (4)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \quad (5)$$

3.2. Obtention des lois d'état « Stiffened Gas »

Notre objectif est maintenant de chercher l'expression de la loi d'état $P(v, T)$, dans le cadre « Stiffened Gas », qui permettra la détermination de la température.

En inversant la loi d'état (3), on obtient :

$$e(v, T) = \frac{P(v, T) + \gamma P_\infty}{\gamma - 1} v + q \quad (6)$$

où la loi $P(v, T)$ nous est inconnue jusqu'à présent.

De la relation (6), on déduit les dérivées partielles suivantes :

$$\left(\frac{\partial e}{\partial T}\right)_v = \frac{v}{\gamma - 1} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \quad (7)$$

$$\left(\frac{\partial e}{\partial v}\right)_T = \frac{v}{\gamma - 1} \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T + \frac{P + \gamma P_\infty}{\gamma - 1} \quad (8)$$

On combine maintenant la loi de Maxwell (4) et l'expression précédente (8) afin d'obtenir la relation suivante :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = \frac{(\gamma - 1)T}{v} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - \frac{\gamma(P + P_\infty)}{v} \quad (9)$$

Par ailleurs, on a la relation $C_v = (\partial e / \partial T)_v$ où C_v est par définition la capacité calorifique à volume constant du fluide. Ce paramètre est constant dans l'approximation « Stiffened Gas ». Ainsi, en utilisant la relation (7), on a :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \frac{(\gamma - 1)C_v}{v} \quad (10)$$

d'où en intégrant par rapport à la température T :

$$P(v, T) = \frac{(\gamma - 1)C_v T}{v} + K(v) \quad (11)$$

où $K(v)$ est uniquement une fonction du volume massique v .

Nous dérivons l'expression (11) par rapport à v à température constante pour obtenir :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = -\frac{(\gamma - 1)C_v T}{v^2} + \frac{dK}{dv} \quad (12)$$

Par ailleurs, on injecte les expressions (10) et (11) dans la relation (9) :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = -\frac{(\gamma - 1)C_v T}{v^2} - \frac{\gamma}{v}(K(v) + P_\infty) \quad (13)$$

L'égalité des relations (12) et (13) conduit à une équation différentielle ordinaire du premier ordre à résoudre :

$$\frac{dK}{dv} + \frac{\gamma}{v}(K(v) + P_\infty) = 0 \quad (14)$$

La solution est donnée par (C étant une constante à déterminer) :

$$K(v) = \frac{C}{v^\gamma} - P_\infty \quad (15)$$

L'expression de la loi $P(v, T)$ est par conséquent donnée par :

$$P(v, T) = \frac{(\gamma - 1)C_v T}{v} + \frac{C}{v^\gamma} - P_\infty \quad (16)$$

La constante C est calculée de telle sorte que la relation précédente (16) soit vérifiée pour un état de référence donné (P_0, T_0, v_0) :

$$P(v_0, T_0) = \frac{(\gamma - 1)C_v T_0}{v_0} + \frac{C}{v_0^\gamma} - P_\infty = P_0 \quad (17)$$

L'expression de C est alors donnée par :

$$C = v_0^\gamma \left(P_0 + P_\infty - \frac{(\gamma - 1)C_v T_0}{v_0} \right) \quad (18)$$

Une analyse des ordres de grandeur nous informe que cette constante peut être négative. Dans ce cas, un problème apparaît car les isothermes d'un fluide ne sont pas monotones. En d'autres termes, pour une pression et une température données, plusieurs valeurs du volume massique correspondent, ce qui est inacceptable. De plus, l'hyperbolicité des modèles d'écoulement que nous utilisons n'est plus respectée car la vitesse du son au carré peut devenir négative. Afin de rejeter ces situations non physiques, liées au terme C/v^γ présent dans la loi $P(v, T)$ (16), on choisit une autre solution particulière de (14) en prenant la constante C égale à zéro. La loi devient alors :

$$P(v, T) = \frac{(\gamma - 1)C_v T}{v} - P_\infty \quad (19)$$

Dès lors, l'état de référence n'est plus utilisé. Néanmoins, nous verrons plus loin que la détermination des paramètres

pour chaque fluide pur s'appuiera sur celui-ci. L'expression de la loi d'état $P(v, T)$ étant obtenue, l'objectif est maintenant de mettre toutes les autres variables thermodynamiques en fonction des deux variables indépendantes P et T .

En inversant la relation (19), on obtient :

$$v(P, T) = \frac{(\gamma - 1)C_v T}{P + P_\infty} \quad (20)$$

En reprenant l'expression (6) et en utilisant la loi précédente, on a :

$$\begin{aligned} e(P, T) &= \frac{P + \gamma P_\infty}{\gamma - 1} v(P, T) + q \\ &= \frac{P + \gamma P_\infty}{P + P_\infty} C_v T + q \end{aligned} \quad (21)$$

De même, l'expression de l'enthalpie massique devient :

$$\begin{aligned} h(P, T) &= e(P, T) + P v(P, T) \\ &= \gamma C_v T + q = h(T) \end{aligned} \quad (22)$$

La constante q est calculée de telle sorte qu'à un état de référence (P_0, T_0) , l'énergie interne du fluide soit égale à e_0 . En prenant l'expression (21), on a :

$$e(P_0, T_0) = \frac{P_0 + \gamma P_\infty}{P_0 + P_\infty} C_v T_0 + q = e_0 \quad (23)$$

d'où l'expression de q :

$$q = e_0 - \frac{P_0 + \gamma P_\infty}{P_0 + P_\infty} C_v T_0 \quad (24)$$

Puisque $h_0 = e_0 + P_0 v_0 = e_0 + P_0 \frac{(\gamma-1)C_v T_0}{P_0 + P_\infty}$, on a également :

$$q = h_0 - \gamma C_v T_0 \quad (25)$$

Il est important de remarquer dès à présent que l'enthalpie h ne dépend que de la température T et non de la pression. C'est un résultat remarquable dont nous nous servirons par la suite. Un paramètre supplémentaire, qui est important pour la suite, est la capacité calorifique à pression constante définie par $C_P = (\partial h / \partial T)_P$.

Dans notre cas, elle devient, en utilisant l'expression (22) :

$$C_P = \gamma C_v \quad (26)$$

Afin de déterminer l'entropie, on utilise maintenant la loi de Maxwell (5) et on dérive l'expression (20) :

$$\left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = - \frac{(\gamma - 1)C_v}{P + P_\infty} \quad (27)$$

L'intégration est immédiate et donne :

$$s(P, T) = -(\gamma - 1)C_v \ln(P + P_\infty) + K(T) \quad (28)$$

où, cette fois-ci, $K(T)$ est une fonction de la température. On reprend ensuite l'expression du potentiel chimique $G = h - Ts$ et on le dérive par rapport à la température à pression constante :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P - s - T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P \quad (29)$$

Or, $(\partial G / \partial T)_P = -s$, d'où en utilisant (22) :

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P = \frac{\gamma C_v}{T} \quad (30)$$

En dérivant l'expression (28) par rapport à T à pression constante et en utilisant la relation précédente (30), la fonction $K(T)$ devient :

$$K(T) = \gamma C_v \ln T + q' \quad (31)$$

où q' est une constante. L'expression générale de la loi $s(P, T)$ devient :

$$s(P, T) = C_v \ln \frac{T^\gamma}{(P + P_\infty)^{\gamma-1}} + q' \quad (32)$$

La constante q' est calculée de telle sorte qu'à l'état de référence (P_0, T_0) , l'entropie soit égale à s_0 :

$$q' = s_0 - C_v \ln \frac{T_0^\gamma}{(P_0 + P_\infty)^{\gamma-1}} \quad (33)$$

Nous pouvons maintenant calculer l'expression du potentiel chimique G :

$$\begin{aligned} G(P, T) &= h(P, T) - Ts(P, T) \\ &= (\gamma C_v - q')T - C_v T \ln \frac{T^\gamma}{(P + P_\infty)^{\gamma-1}} + q \end{aligned} \quad (34)$$

Divers coefficients, jouant un rôle plus ou moins important en fonction de l'application que l'on désire traiter, peuvent être calculés. En mécanique des fluides où les équations aux dérivées partielles sont hyperboliques, le calcul de la vitesse du son dans le milieu est fondamental. En effet, la propagation des ondes acoustiques dans un milieu dépend fortement de la vitesse du son qui est elle-même caractéristique du matériau utilisé. La définition de la vitesse du son est donnée par :

$$c^2 = -v^2 \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_s = \gamma v (P + P_\infty) \quad (35)$$

3.3. Récapitulatif des lois d'état « Stiffened Gas »

Les formes de lois d'état que nous utiliserons par la suite sont :

$$e(P, v) = \frac{P + \gamma P_\infty}{\gamma - 1} v + q \quad (36)$$

$$v(P, T) = \frac{(\gamma - 1)C_v T}{P + P_\infty} \quad (37)$$

$$h(P, T) = \gamma C_v T + q = h(T) \quad (38)$$

$$G(P, T) = (\gamma C_v - q')T - C_v T \ln \frac{T^\gamma}{(P + P_\infty)^{\gamma-1}} + q \quad (39)$$

Les paramètres qu'il s'agit maintenant de déterminer sont γ , P_∞ , C_v , q et q' .

4. Calcul des paramètres des lois d'état « Stiffened Gas »

Le but de cette section est de constater que la façon de déterminer les paramètres des lois d'état « Stiffened Gas » (γ , P_∞ , C_v , q et q') est différente selon l'application étudiée. Cependant, dans tous les cas, la détermination de ces constantes s'appuie systématiquement sur des résultats expérimentaux.

Dans un premier temps, nous verrons comment obtenir ces coefficients à partir de l'étude de la dynamique des ondes de choc dans un milieu donné. Puis, dans une deuxième partie, nous étudierons l'obtention de ces coefficients en ce qui concerne un liquide et sa vapeur.

4.1. Étude de la dynamique des ondes de choc

Dans cette section, les coefficients sont calculés à partir de données expérimentales qui sont la célérité de l'onde de choc D se propageant dans un milieu donné (solide ou liquide) et la vitesse matérielle u derrière le choc. Les expériences consistent à mesurer la vitesse u pour chaque valeur de D . Ces données montrent qu'il existe une relation liant D et u , caractéristique du comportement du matériau sous choc :

$$D = c_0 + au \quad (40)$$

où c_0 est la vitesse du son dans le matériau non choqué et a est une constante sans dimension. La relation (40) est appelée adiabatique dynamique du milieu considéré. Par exemple, les données expérimentales pour l'eau sont $c_0 = 1647 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ et $a = 1,921$. Des mesures systématiques de ces paramètres ont été réalisées pour une gamme importante de matériaux condensés [22].

Afin de déterminer les paramètres γ et P_∞ des lois d'état « Stiffened Gas », il suffit d'obtenir la relation théorique entre D et u . Pour cela, nous considérons les relations de Rankine–Hugoniot pour les équations d'Euler, valides pour toute onde de discontinuité se propageant dans un fluide pur. Ces relations traduisent les bilans respectifs de masse, quantité de mouvement et énergie à travers la discontinuité et peuvent s'écrire de la manière suivante (où l'indice 0 représente l'état non choqué) :

$$\begin{cases} \frac{v}{v_0} = 1 - \frac{(u - u_0)}{(D - u_0)} \\ P - P_0 = \frac{(D - u_0)}{v_0} (u - u_0) \\ e - e_0 = \frac{1}{2} (P + P_0) (v_0 - v) \end{cases} \quad (41)$$

En reprenant l'expression de la loi $e(P, v)$ (36), l'équation d'énergie devient :

$$\frac{v}{v_0} = \frac{(\gamma + 1)(P_0 + P_\infty) + (\gamma - 1)(P + P_\infty)}{(\gamma + 1)(P + P_\infty) + (\gamma - 1)(P_0 + P_\infty)} \quad (42)$$

Cette relation, liant la pression P et le volume massique v , correspond à l'adiabatique d'Hugoniot (ou polaire de choc).

En introduisant les relations de masse et de quantité de mouvement (41) dans l'équation précédente, on obtient la relation reliant la vitesse du choc D à la vitesse matérielle u :

$$D = \left[c_0^2 + \left(\frac{\gamma + 1}{4} u \right)^2 \right]^{1/2} + \frac{\gamma + 1}{4} u \quad (43)$$

où $c_0^2 = \gamma v_0 (P_0 + P_\infty)$ est l'expression de la vitesse du son au carré et où l'on a posé $u_0 = 0$, ce qui correspond aux conditions expérimentales.

Comme nous pouvons le voir sur la Fig. 2, pour un domaine de variation de la vitesse u donné, on détermine le coefficient γ qui correspond à la meilleure concordance entre les courbes empirique (40) et théorique (43). Une fois le coefficient γ choisi, il suffit de reprendre l'expression de la vitesse du son pour déterminer le paramètre P_∞ :

$$P_\infty = \frac{c_0^2}{\gamma v_0} - P_0 \quad (44)$$

Ainsi, pour l'eau et pour le domaine de vitesse matérielle utilisé (voir la Fig. 2), les coefficients sont $\gamma = 5,5$ et $P_\infty = 4,931 \times 10^8 \text{ Pa}$.

Le coefficient C_v est déterminé à partir de sa définition $C_v = (\partial e / \partial T)_v$ par calorimétrie. A ce stade, chaque milieu est monophasique. Les constantes q et q' peuvent alors être prises arbitrairement égales à 0 puisque les énergies sont définies à une constante près. Cependant, si le milieu est diphasique et constitué de corps chimiquement réactifs (transfert de masse comme par exemple en détonique), il suffit de fixer arbitrairement les constantes d'un fluide pur (réactif ou produit), celles de l'autre fluide s'en déduisant par la connaissance de l'énergie libérée durant la transformation chimique [23].

La procédure décrite ici est très utile en physique des ondes de choc et en détonique par exemple. Par contre, la détermination des paramètres γ et P_∞ n'est pas du tout adaptée au traitement d'un liquide en présence de sa vapeur.

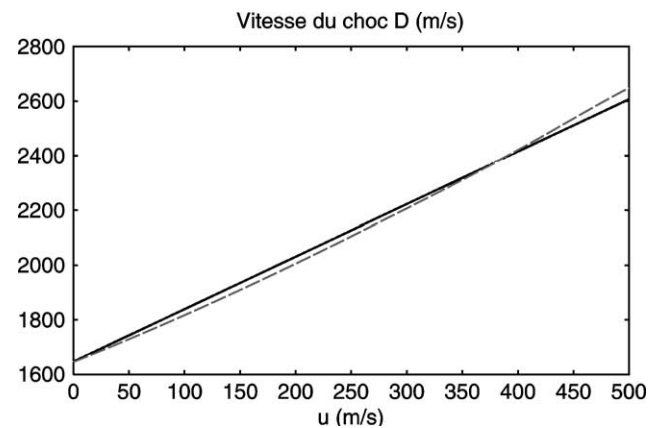


Fig. 2. Adiabatiques dynamiques expérimentale (lignes) et théorique (pointillés) de l'eau liquide.

4.2. Étude d'un liquide et de sa vapeur

Dans cette section, les coefficients de la phase liquide et de la phase vapeur vont être calculés à partir d'autres courbes expérimentales : les courbes de saturation. Les points expérimentaux, constituant ces courbes, sont obtenus en faisant varier soit la pression soit la température d'un mélange liquide-vapeur en équilibre (équilibre des pressions, températures et potentiels chimiques). A chaque valeur de la température, correspond une unique pression (appelée pression de vapeur saturante) et un unique potentiel chimique. Par ailleurs, à chaque état d'équilibre, correspond un unique volume massique et une unique enthalpie massique pour chaque phase. Dans ce qui suit, les indices *l* et *g* désigneront respectivement la phase liquide et la phase vapeur.

Nous disposons donc, à ce stade, des courbes expérimentales (sous forme analytique ou tabulée) $P = P_{\text{sat}}(T)$, $h_{l,\text{exp}}(T)$, $h_{g,\text{exp}}(T)$, $v_{l,\text{exp}}(T)$, $v_{g,\text{exp}}(T)$ et enfin la chaleur latente de vaporisation $L_{v,\text{exp}}(T) = h_{g,\text{exp}}(T) - h_{l,\text{exp}}(T)$. Dans cette partie, il s'agit dès lors de calculer les coefficients γ , C_v , P_∞ , q et q' en ce qui concerne les deux phases afin de satisfaire le mieux possible les courbes de saturation expérimentales, comme ce fût le cas dans la précédente partie. Pour cela, nous reprenons les expressions des lois d'état « Stiffened Gas » de la section précédente.

L'expression de la loi $h(T)$ (38) s'écrit, pour les deux phases :

$$h_l(T) = \gamma_l C_{v,l} T + q_l = \gamma_l C_{v,l} (T - T_0) + h_{l,0} \quad (45)$$

$$h_g(T) = \gamma_g C_{v,g} T + q_g = \gamma_g C_{v,g} (T - T_0) + h_{g,0} \quad (46)$$

La connaissance des enthalpies à un état de référence 0 nous donne directement les valeurs $h_{l,0}$ et $h_{g,0}$ car $h_l(T_0) = h_{l,0} = h_{l,\text{exp}}(T_0)$ et $h_g(T_0) = h_{g,0} = h_{g,\text{exp}}(T_0)$.

Bien entendu, ces valeurs vérifient $h_{g,0} - h_{l,0} = L_{v,\text{exp}}(T_0)$.

En dérivant maintenant les expressions (45) et (46) par rapport à T , on obtient :

$$\frac{dh_l}{dT} = \gamma_l C_{v,l} = C_{P,l} \quad (47)$$

$$\frac{dh_g}{dT} = \gamma_g C_{v,g} = C_{P,g} \quad (48)$$

On utilise maintenant un autre état de référence, indicé par 1, afin d'obtenir les formes discrètes des dérivées précédentes :

$$C_{P,l} = \frac{h_l(T_1) - h_l(T_0)}{T_1 - T_0} = \frac{h_{l,\text{exp}}(T_1) - h_{l,0}}{T_1 - T_0} \quad (49)$$

$$C_{P,g} = \frac{h_g(T_1) - h_g(T_0)}{T_1 - T_0} = \frac{h_{g,\text{exp}}(T_1) - h_{g,0}}{T_1 - T_0} \quad (50)$$

Ceci nous permet de déterminer des coefficients moyens $C_{P,l}$ et $C_{P,g}$, uniquement valides entre les deux états 0 et 1. Cependant, étant donné l'aspect quasi-linéaire des courbes expérimentales $h_{l,\text{exp}}(T)$ et $h_{g,\text{exp}}(T)$ que nous visualiserons par la suite, il est important de remarquer que ces coefficients permettront également de bien reproduire

ces courbes à l'extérieur du domaine utilisé (sauf bien entendu à l'approche du point critique). Ceci souligne en effet l'aspect quasi-invariant des capacités calorifiques C_P des deux phases, ce qui est le cas pour la plupart des fluides.

Il est aisé maintenant d'en déduire les constantes q_g et q_l par les relations suivantes :

$$q_l = h_{l,0} - C_{P,l} T_0 \quad (51)$$

$$q_g = h_{g,0} - C_{P,g} T_0 \quad (52)$$

Prenons l'exemple du dodécane liquide et de sa vapeur. L'état de référence 0 correspond à $T_0 = 298$ K, $h_{l,\text{exp}}(T_0) = 0$ J·kg⁻¹ et $h_{g,\text{exp}}(T_0) = 360,02 \times 10^3$ J·kg⁻¹. L'état de référence 1 correspond à $T_1 = 473$ K, $h_{l,\text{exp}}(T_1) = 443,53 \times 10^3$ J·kg⁻¹ et $h_{g,\text{exp}}(T_1) = 710,94 \times 10^3$ J·kg⁻¹. Les valeurs des coefficients calculées sont alors $C_{P,l} = 2534,46$ J·kg⁻¹·K⁻¹, $C_{P,g} = 2005,26$ J·kg⁻¹·K⁻¹, $q_l = -755,269 \times 10^3$ J·kg⁻¹ et $q_g = -237,547 \times 10^3$ J·kg⁻¹.

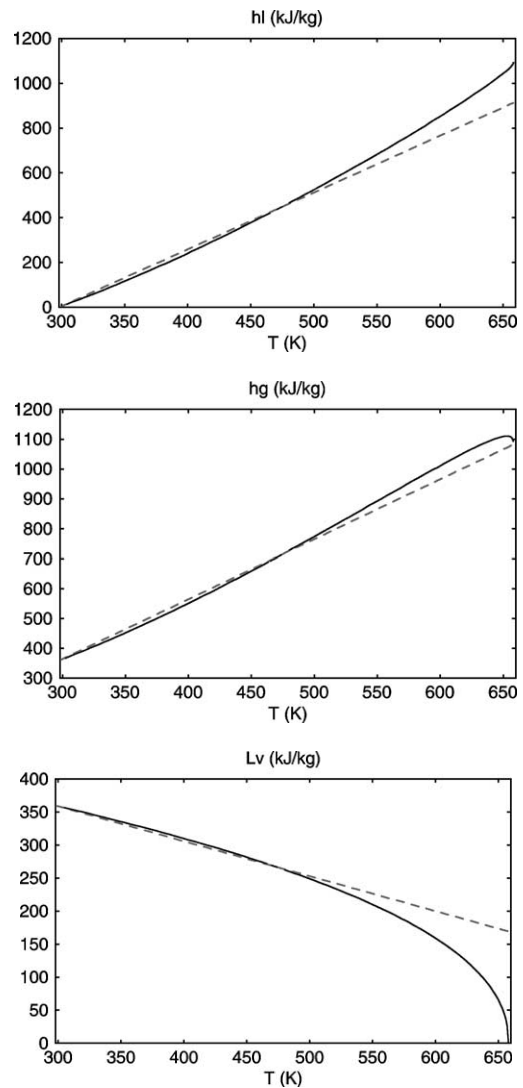


Fig. 3. Courbes de saturation expérimentales (lignes) et théoriques (pointillés) du dodécane.

Sur la Fig. 3, on représente les courbes de saturation expérimentales et théoriques $h_l(T)$ (en haut), $h_g(T)$ (au milieu) et $L_v(T)$ (en bas). On peut noter l'excellent accord entre les relations linéarisées et les données expérimentales à l'intérieur du domaine de validité des paramètres obtenus pour la gamme de température 298–473 K. En dehors, l'accord se dégrade bien évidemment, de façon plus accentuée lorsque la température approche celle du point critique. Si une meilleure précision avait été souhaitée à plus haute température, il aurait suffi d'ajuster le domaine de température pour l'obtention des paramètres moyens qui ont été obtenus précédemment, ainsi que ceux qui suivent.

Comme $C_P = \gamma C_v$ pour les deux phases, la connaissance de C_v implique directement la connaissance de γ . Par conséquent, les coefficients qu'il nous reste à déterminer sont C_v , P_∞ et q' pour chaque phase.

Pour cela, nous allons maintenant utiliser les courbes expérimentales $v_{l,\text{exp}}(T)$ et $v_{g,\text{exp}}(T)$.

Les lois d'état théoriques de chaque phase sont données par l'expression (37) :

$$v_l(P, T) = \frac{(\gamma_l - 1)C_{v,l}T}{P + P_{\infty,l}} = \frac{(C_{P,l} - C_{v,l})T}{P + P_{\infty,l}} \quad (53)$$

$$v_g(P, T) = \frac{(\gamma_g - 1)C_{v,g}T}{P + P_{\infty,g}} = \frac{(C_{P,g} - C_{v,g})T}{P + P_{\infty,g}} \quad (54)$$

Maintenant, en utilisant la courbe expérimentale $P_{\text{sat}}(T)$, les relations (53) et (54) se réécrivent :

$$v_l(T) = \frac{(C_{P,l} - C_{v,l})T}{P_{\text{sat}}(T) + P_{\infty,l}} \quad (55)$$

$$v_g(T) = \frac{(C_{P,g} - C_{v,g})T}{P_{\text{sat}}(T) + P_{\infty,g}} \quad (56)$$

En exprimant les expressions précédentes sous forme logarithmique et en les différentiant, on obtient :

$$d \ln v_l(T) = d \ln T - d \ln(P_{\text{sat}}(T) + P_{\infty,l}) \quad (57)$$

$$d \ln v_g(T) = d \ln T - d \ln(P_{\text{sat}}(T) + P_{\infty,g}) \quad (58)$$

En utilisant deux états de référence 0 et 1, les formes discrètes des différentielles précédentes s'écrivent :

$$\begin{aligned} \ln v_l(T_1) - \ln v_l(T_0) &= \ln T_1 - \ln T_0 - \ln(P_{\text{sat}}(T_1) + P_{\infty,l}) \\ &\quad + \ln(P_{\text{sat}}(T_0) + P_{\infty,l}) \end{aligned} \quad (59)$$

$$\begin{aligned} \ln v_g(T_1) - \ln v_g(T_0) &= \ln T_1 - \ln T_0 - \ln(P_{\text{sat}}(T_1) + P_{\infty,g}) \\ &\quad + \ln(P_{\text{sat}}(T_0) + P_{\infty,g}) \end{aligned} \quad (60)$$

d'où les expressions du coefficient P_∞ pour les deux phases :

$$P_{\infty,l} = \frac{v_l(T_0)T_1 P_{\text{sat}}(T_0) - v_l(T_1)T_0 P_{\text{sat}}(T_1)}{v_l(T_1)T_0 - v_l(T_0)T_1} \quad (61)$$

$$P_{\infty,g} = \frac{v_g(T_0)T_1 P_{\text{sat}}(T_0) - v_g(T_1)T_0 P_{\text{sat}}(T_1)}{v_g(T_1)T_0 - v_g(T_0)T_1} \quad (62)$$

En reprenant les valeurs expérimentales associées au dodécane, données par $v_{l,\text{exp}}(T_0) = 1,33 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$, $v_{g,\text{exp}}(T_0) = 948,16 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$, $v_{l,\text{exp}}(T_1) = 1,63 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$, $v_{g,\text{exp}}(T_1) = 0,3239 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$, $P_{\text{sat}}(T_0) = 15 \text{ Pa}$ et $P_{\text{sat}}(T_1) = 67349 \text{ Pa}$, les coefficients précédents sont entièrement déterminés : $P_{\infty,l} = 228144 \text{ Pa}$ et $P_{\infty,g} = -0,1 \text{ Pa}$. La valeur calculée de $P_{\infty,g}$ étant insignifiante, nous l'assimilons à 0. Afin de calculer C_v pour les deux phases, les expressions (55) et (56), pour l'état 0, s'écrivent :

$$v_{l,0} = \frac{(C_{P,l} - C_{v,l})T_0}{P_{\text{sat}}(T_0) + P_{\infty,l}} \quad (63)$$

$$v_{g,0} = \frac{(C_{P,g} - C_{v,g})T_0}{P_{\text{sat}}(T_0) + P_{\infty,g}} \quad (64)$$

d'où :

$$C_{v,l} = C_{P,l} - \frac{v_{l,0}}{T_0}(P_{\text{sat}}(T_0) + P_{\infty,l}) \quad (65)$$

$$C_{v,g} = C_{P,g} - \frac{v_{g,0}}{T_0}(P_{\text{sat}}(T_0) + P_{\infty,g}) \quad (66)$$

On en déduit ensuite :

$$\gamma_l = \frac{C_{P,l}}{C_{v,l}} \quad \text{et} \quad \gamma_g = \frac{C_{P,g}}{C_{v,g}} \quad (67)$$

Les valeurs calculées pour le dodécane sont : $C_{v,l} = 2533,4 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $C_{v,g} = 1956,45 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $\gamma_l = 1,0004$ et $\gamma_g = 1,025$.

Nous représentons, sur la Fig. 4, les courbes de saturation expérimentales et théoriques $v_l(T)$ (en haut) et $v_g(T)$ (en bas, sous échelle logarithmique). Sur cette figure, on peut remarquer que les courbes théorique et expérimentale sont

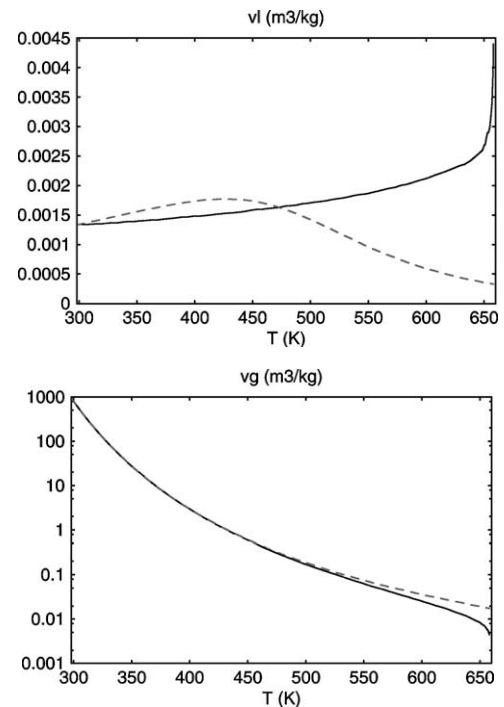


Fig. 4. Volumes massiques saturés expérimentaux (lignes) et théoriques (pointillés) du dodécane.

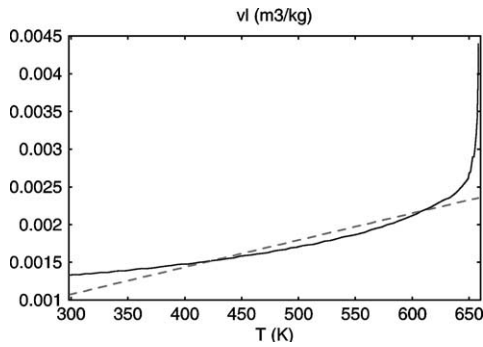


Fig. 5. Volume massique saturé expérimental (lignes) et théorique (pointillés) du dodécane liquide.

confondues en ce qui concerne la vapeur. Par contre, nous pouvons constater, en ce qui concerne le liquide, une divergence entre les deux courbes. Pour éluder ce problème, nous proposons d'utiliser deux autres états de référence de telle sorte que les courbes soient les plus proches possibles.

Les nouveaux états de référence choisis pour le liquide sont : $T_0 = 423 \text{ K}$, $P_{\text{sat}}(T_0) = 15149 \text{ Pa}$, $v_{l,\text{exp}}(T_0) = 1,52 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$, $T_1 = 608 \text{ K}$, $P_{\text{sat}}(T_1) = 903184 \text{ Pa}$, $v_{l,\text{exp}}(T_1) = 2,18 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$. Les coefficients calculés par les expressions (61) et (65) sont : $P_{\infty,l} = 4 \times 10^8 \text{ Pa}$, $C_{v,l} = 1077,7 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et $\gamma_l = 2,35$.

Sur la Fig. 5, on représente à nouveau les courbes théorique et expérimentale du dodécane liquide avec ces nouveaux coefficients. Les deux courbes sont ainsi beaucoup plus proches que précédemment.

A ce stade, il est important de remarquer que nous avons utilisé les courbes expérimentales $P = P_{\text{sat}}(T)$, $h_{l,\text{exp}}(T)$, $h_{g,\text{exp}}(T)$, $v_{l,\text{exp}}(T)$ et $v_{g,\text{exp}}(T)$. Nous avons construit les courbes théoriques $h_l(T)$, $h_g(T)$, $v_l(T)$ et $v_g(T)$ à partir des courbes expérimentales mais nous n'avons pas encore élaboré la courbe théorique analogue à $P = P_{\text{sat}}(T)$. Cette construction revient à calculer la constante q' des deux phases intervenant dans l'expression du potentiel chimique (39) :

$$G_l(P, T) = (\gamma_l C_{v,l} - q'_l)T - C_{v,l}T \ln \frac{T^{\gamma_l}}{(P + P_{\infty,l})^{\gamma_l - 1}} + q_l \quad (68)$$

$$G_g(P, T) = (\gamma_g C_{v,g} - q'_g)T - C_{v,g}T \ln \frac{T^{\gamma_g}}{(P + P_{\infty,g})^{\gamma_g - 1}} + q_g \quad (69)$$

En égalisant les potentiels des deux phases, on obtient la relation théorique recherchée :

$$\ln(P + P_{\infty,g}) = A + \frac{B}{T} + C \ln T + D \ln(P + P_{\infty,l}) \quad (70)$$

où les coefficients sont donnés par :

$$A = \frac{C_{P,l} - C_{P,g} + q'_g - q'_l}{C_{P,g} - C_{v,g}}$$

$$B = \frac{q_l - q_g}{C_{P,g} - C_{v,g}}$$

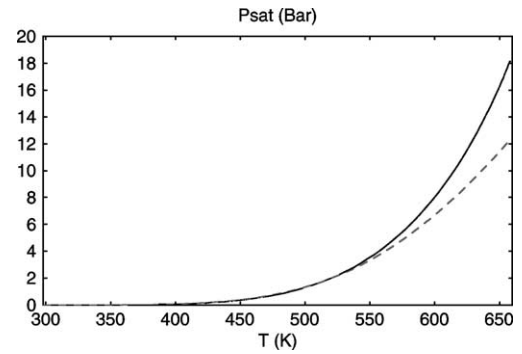


Fig. 6. Pression de vapeur saturante expérimentale (lignes) et théorique (pointillés) du dodécane (zoom sur le dessin du bas).

$$C = \frac{C_{P,g} - C_{P,l}}{C_{P,g} - C_{v,g}}$$

$$D = \frac{C_{P,l} - C_{v,l}}{C_{P,g} - C_{v,g}}$$

Les coefficients B , C et D sont connus grâce aux paramètres calculés précédemment. La seule inconnue est $q'_g - q'_l$ dans le coefficient A . Puisque q'_l est définie à une constante près, nous prenons comme convention $q'_l = 0 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Il suffit, dès lors, de choisir q'_g de telle sorte que les courbes expérimentale et théorique soient les plus proches possibles, comme le montre la Fig. 6 avec la valeur $q'_g = -2,4485 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Tous les paramètres des lois d'état ont été calculés en fonction des courbes de saturation expérimentales du liquide et de sa vapeur. De plus, nous avons vu que le choix des états de référence n'influait presque pas la détermination de la plupart des paramètres, si ce n'est le cas des coefficients C_v et P_{∞} du liquide.

Récapitulatif des coefficients du dodécane liquide et de sa vapeur

Les valeurs des coefficients sont données par :

$$P_{\infty,l} = 4 \times 10^8 \text{ Pa} \quad \text{et} \quad P_{\infty,g} = 0 \text{ Pa}$$

$$C_{P,l} = 2534 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad \text{et}$$

$$C_{P,g} = 2005 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$C_{v,l} = 1077 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad \text{et}$$

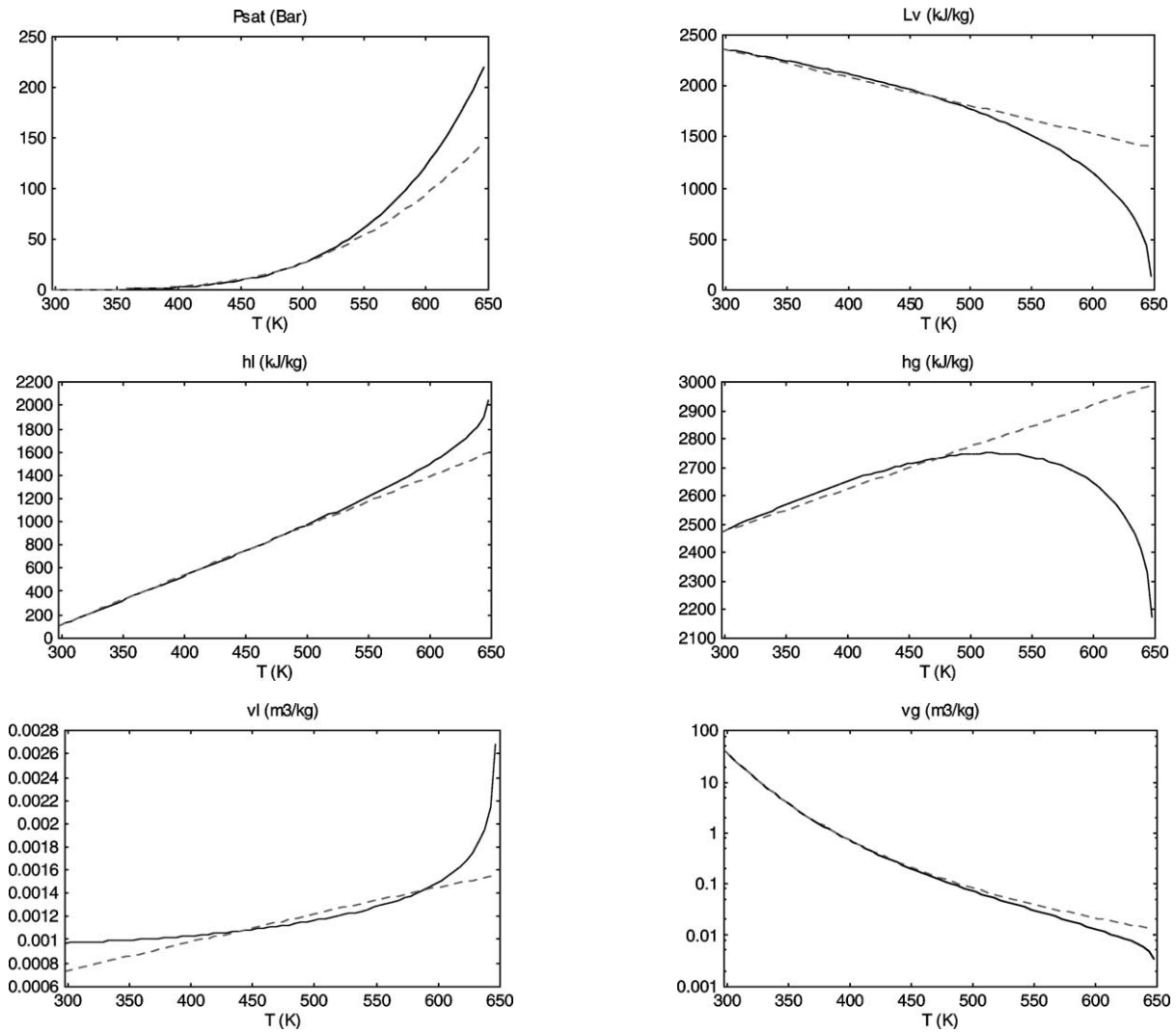


Fig. 7. Courbes de saturation expérimentale (lignes) et théorique (pointillés) de l'eau.

$$C_{v,g} = 1956 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\gamma_l = 2,35 \text{ et } \gamma_g = 1,025$$

$$q_l = -755 \times 10^3 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ et}$$

$$q_g = -237 \times 10^3 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$$

$$q'_l = 0 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \text{ et } q'_g = -24 \times 10^3 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

Les valeurs des paramètres principaux au point critique sont : $P_c = 18,16527 \times 10^5 \text{ Pa}$, $T_c = 658,2 \text{ K}$ et $v_c = 4,19 \times 10^{-3} \text{ m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$. Dans notre cas, les températures n'excédant pas 500 K, les erreurs dues à l'utilisation des lois d'état « Stiffened Gas » sont très faibles, ce qui est rassurant quant à la stratégie adoptée.

Calcul des coefficients de l'eau et de sa vapeur

A titre illustratif et pour montrer que la stratégie adoptée peut s'étendre à des liquides quelconques, on effectue le calcul des coefficients précédents dans le cas de l'eau et

de sa vapeur. Les courbes expérimentales issues de la littérature se trouvent, par exemple, dans [24]. Pour l'état de référence 0, nous prenons $T_0 = 298 \text{ K}$, $P_{\text{sat}}(T_0) = 3166 \text{ Pa}$, $h_{l,\text{exp}}(T_0) = 104,74 \times 10^3 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$, $h_{g,\text{exp}}(T_0) = 2473,42 \times 10^3 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$ et $v_{g,\text{exp}}(T_0) = 42,41 \text{ m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$. L'état de référence 1 correspond à $T_1 = 473 \text{ K}$, $P_{\text{sat}}(T_1) = 15,551 \times 10^5 \text{ Pa}$, $h_{l,\text{exp}}(T_1) = 851,6 \times 10^3 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$, $h_{g,\text{exp}}(T_1) = 2733,669 \times 10^3 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$ et $v_{g,\text{exp}}(T_1) = 0,124 \text{ m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$.

Comme précédemment, le calcul des coefficients C_v et P_∞ du liquide nous conduit à utiliser deux autres états de référence qui sont : $T_0 = 439 \text{ K}$, $P_{\text{sat}}(T_0) = 7,152 \times 10^5 \text{ Pa}$, $v_{l,\text{exp}}(T_0) = 1,0756 \times 10^{-3} \text{ m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$, $T_1 = 588 \text{ K}$, $P_{\text{sat}}(T_1) = 105,3 \times 10^5 \text{ Pa}$, $v_{l,\text{exp}}(T_1) = 1,4267 \times 10^{-3} \text{ m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$.

Les valeurs des coefficients calculés sont :

$$P_{\infty,l} = 10^9 \text{ Pa} \text{ et } P_{\infty,g} = 0 \text{ Pa}$$

$$C_{P,l} = 4267 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \text{ et}$$

$$C_{P,g} = 1487 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$C_{v,l} = 1816 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \quad \text{et}$$

$$C_{v,g} = 1040 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\gamma_l = 2,35 \quad \text{et} \quad \gamma_g = 1,43$$

$$q_l = -1167 \times 10^3 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1} \quad \text{et}$$

$$q_g = 2030 \times 10^3 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$$

$$q'_l = 0 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \quad \text{et} \quad q'_g = -23 \times 10^3 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

Les valeurs des paramètres principaux au point critique sont : $P_c = 220,64 \times 10^5 \text{ Pa}$, $T_c = 647,14 \text{ K}$ et $v_c = 3,01 \times 10^{-3} \text{ m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$. A partir de ces coefficients, on représente les courbes de saturation expérimentales (lignes) et théoriques (pointillés) de l'eau et de sa vapeur sur la Fig. 7. On peut remarquer sur ces courbes le bon comportement des courbes théoriques par rapport aux courbes expérimentales.

5. Conclusion

Deux manières de calculer les constantes des lois d'état « Stiffened Gas » pour chaque fluide pur ont été proposées. L'une concerne l'étude d'un matériau sous choc et dans ce cas les coefficients sont calculés afin de reproduire la courbe expérimentale appelée adiabatique dynamique ou courbe d'Hugoniot. L'autre concerne l'étude d'un liquide et de sa vapeur. Dans ce cas, les coefficients des deux phases sont couplés et sont obtenus afin de reproduire les courbes de saturation expérimentales. L'accord entre les courbes théoriques et expérimentales est très bon dans un domaine de température assez large. On peut alors en conclure que la loi d'état « Stiffened Gas », tout en étant une forme simplifiée, possède cependant les principaux termes pour décrire de façon satisfaisante les principales propriétés thermodynamiques d'un fluide. La simplicité des formules algébriques obtenues est favorable à l'analyse théorique ainsi qu'à l'efficacité et rapidité des simulations numériques. En particulier, les formules s'éloignant peu des expressions des gaz parfaits, le problème de Riemann en est facilité [19,25,26]. Le problème de Riemann est en effet la pierre angulaire des méthodes numériques utilisées pour la résolution des problèmes d'hydrodynamique. Dans ce contexte, le problème de Riemann réactif [27] peut être résolu. Quand il est introduit, pour la détermination du taux de transfert de masse, dans un système diphasique tel que le modèle à 7 équations [17], il permet de résoudre l'inconsistance des modèles classiques utilisant les équations d'état cubiques (transition des équations hyperboliques aux équations elliptiques).

Abridged English version

We first use thermodynamic considerations to determine the different forms of this EOS in terms of specific volume (37), specific enthalpy (38) and Gibbs function (39). Obviously, the complete determination of these equations needs the knowledge of some coefficients. Then we propose to determine the associated coefficients in two physical cases.

The first one concerns shock waves propagation into condensed matter and the second one concerns a liquid in presence of its vapor.

In the first case, we use the experimental Hugoniot curve (40) which is characteristic of each material. A similar theoretical curve (43) is obtained by combining the Rankine-Hugoniot relations and the 'Stiffened Gas' EOS. Then the EOS coefficients are determined by fitting the theoretical curve to the experimental one as shown on Fig. 2.

In the second case, the EOS coefficients are calculated from experimental saturation curves. The main curves are the well-known saturated vapor pressure and the latent heat of vaporization. The theoretical expression of the saturated vapor pressure is found (70) by equaling the Gibbs functions of the two phases (68) and (69), based on the 'Stiffened Gas' model. Then, the fitting of theoretical saturation curves to experimental ones in a given domain of temperature allows the determination of the various EOS parameters. Two examples of liquid-vapor mixtures are examined : dodecane and water. Comparisons between analytical and experimental curves show a very good agreement in the chosen domain of temperature, as shown on Figs. 3 and 6 (dodecane) and Fig. 7 (water).

Références

- [1] J.W. Cahn, J.E. Hilliard, Free energy of a nonuniform system. I: Interfacial free energy, *J. Chem. Phys.* 28 (1958) 258.
- [2] D. Jamet, O. Lebaigue, N. Coutris, J.M. Delhay, The second gradient method for the direct numerical simulation of liquid-vapor flows with phase change, *J. Comput. Phys.* 169 (2001) 624–651.
- [3] G. Allaire, S. Clerc, S. Kokh, A five-equation model for the simulation of interfaces between compressible fluids, *J. Comput. Phys.* 181 (2002) 577–616.
- [4] A.K. Kapila, R. Menikoff, J.B. Bdzil, S.F. Son, D.S. Stewart, Two-phase modeling of deflagration-to-detonation transition in granular materials: Reduced equations, *Phys. Fluids* 13 (2001) 3002–3024.
- [5] J. Massoni, R. Saurel, B. Nkonga, R. Abgrall, Proposition de méthodes et modèles euleriens pour les problèmes à interfaces entre fluides compressibles en présence de transfert de chaleur, *Internat. J. Heat Mass Transfer* 45 (2002) 1287–1307.
- [6] M.R. Baer, J.W. Nunziato, A two-phase mixture theory for the deflagration-to-detonation transition (DDT) in reactive granular materials, *Internat. J. Multiphase Flow* 12 (1986) 861–889.
- [7] J.B. Bdzil, R. Menikoff, S.F. Son, A.K. Kapila, D.S. Stewart, Two-phase modeling of deflagration-to-detonation transition in granular materials: A critical examination of modeling issues, *Phys. Fluids* 11 (1999) 378–402.
- [8] A.K. Kapila, S.F. Son, J.B. Bdzil, R. Menikoff, D.S. Stewart, Two-phase modeling of DDT: Structure of the velocity-relaxation zone, *Phys. Fluids* 9 (1997) 3885–3897.
- [9] R. Saurel, R. Abgrall, A multiphase Godunov method for compressible multifluid and multiphase flows, *J. Comput. Phys.* 150 (1999) 425–467.
- [10] R. Saurel, S. Gavrilyuk, F. Renaud, A multiphase model with internal degrees of freedom: Application to shock-bubble interaction, *J. Fluid Mech.*, à paraître.
- [11] R. Saurel, O. LeMétayer, A multiphase model for compressible flows with interfaces, shocks, detonation waves and cavitation, *J. Fluid Mech.* 431 (2001) 239–271.

- [12] R. Abgrall, R. Saurel, Discrete equations for physical and numerical compressible multiphase mixtures, *J. Comput. Phys.* 186 (2003) 361–396.
- [13] R.C. Reid, J.M. Prausnitz, B.E. Poling, *The Properties of Gases and Liquids*, fourth ed., McGraw-Hill, New York, 1987.
- [14] A.A. Frost, D.R. Kalkwarf, *J. Chem. Phys.* 21 (1953) 264.
- [15] B.I. Lee, M.G. Kesler, A generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding states, *AIChE J.* 21 (1975) 510–527.
- [16] J.R. Simões-Moreira, *Adiabatic Evaporation waves*, Ph.D. Thesis, Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, New York, 1994.
- [17] O. Le Métayer, J. Massoni, R. Saurel, Modeling propagation of evaporation waves, *J. Comput. Phys.*, en préparation.
- [18] F. Harlow, A. Amsden, *Fluid Dynamics*, in: Monographie LA, vol. 4700, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM, 1971.
- [19] R. Menikoff, B.J. Plohr, The Riemann problem for fluid flow of real materials, *Rev. Mod. Phys.* 61 (1989) 75–130.
- [20] A. Brin, Contribution à l'étude de la couche capillaire et de la pression osmotique, Thèse d'Etat, Faculté des Sciences de l'Université de Paris, 1956.
- [21] J.P. Perez, A. Romulus, *Thermodynamique : Fondements et Applications*, Masson, Paris, 1993.
- [22] S.P. Marsh, *LASL Shock Hugoniot Data*, University of California Press, Berkeley, CA, 1980.
- [23] W. Fickett, W.C. Davis, *Detonation*, University of California Press, Berkeley, CA, 1979.
- [24] R. Oldenbourg, *Properties of Water and Steam in SI-Units*, Springer, Berlin, 1989.
- [25] J.P. Cocchi, R. Saurel, A Riemann problem based method for the resolution of compressible multimaterial flows, *J. Comput. Phys.* 137 (1997) 265–298.
- [26] B.J. Plohr, Shockless acceleration of thin plates modeled by a tracking random choice method, *AIAA J.* 26 (1988) 470.
- [27] A.J. Chorin, Random choice methods with applications to reacting gas flow, *J. Comput. Phys.* 25 (1977) 253–272.